张佳欣, 褚学伟, 付 海, 等. 不同岩性碳酸盐岩室内动态溶蚀实验特性研究[J]. 中国岩溶, 2025, 44(3): 519-531.
DOI: 10.11932/karst20250307

不同岩性碳酸盐岩室内动态溶蚀实验特性研究

张佳欣, 褚学伟, 付 海, 张启林, 宗劭康
(贵州大学资源与环境工程学院, 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室 (贵州大学), 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 为研究原生环境改变后碳酸盐岩的溶蚀机制, 采集 5 个碳酸盐岩地层的岩样, 在不同酸液浓度及水动力条件下开展了室内动态溶蚀模拟实验, 获得碳酸盐岩的化学成分、矿物成分、溶蚀前后微观形态、pH 变化以及 Ca^{2+}和 Mg^{2+}溶出量, 探讨不同条件下碳酸盐岩的溶蚀特征及规律。试验结果表明, 在碳酸盐岩溶解过程中, 水动力、酸液浓度和岩石岩性 3 个条件两两之间均存在交互作用。水动力条件变化对灰岩溶蚀的影响大于白云岩, 且当溶液 pH 越小, 水动力条件的影响越突出。不同类型碳酸盐岩的 Ca^{2+}、Mg^{2+}溶出率存在显著差异性, 这与地层中方解石与白云石含量有显著关系, 当 2<CaO/MgO<30 时, 反应级数变化明显; 当 30<CaO/MgO<66 时, 反应级数趋于稳定。

关键词: 碳酸盐岩; 酸—岩反应; 微观形态变化; 化学反应速率; 溶蚀实验

创新点: 选取不同地层岩块, 利用自制旋转岩盘反应釜, 模拟不同酸液浓度及水动力条件下的动态溶蚀实验, 获得多种碳酸盐岩在原生埋藏环境改变后表面溶蚀特征及和化学溶蚀特征。

中图分类号: P642.251 **文献标识码:** A

文章编号: 1001—4810(2025)03—0519—13 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

0 引 言

中国西南岩溶地区是世界上最大的碳酸盐岩分布区[1]。由于岩溶区特殊的地质结构, 地表水与地下水连通性好, 导致地表污染极易渗透到地下水系统。部分城市垃圾[2]和尾矿库矿渣的渗滤液[3-4]以及酸雨[5-6]渗入地下系统, 使地下水呈现一定酸性, 碳酸盐岩接触酸性水体后, 可溶性物质被溶液带走, 原有的宏观及微观结构发生改变, 导致岩石强度降低[6-9], 最终引起地面塌陷[10]、水库渗漏[11]等地质灾害问题[12-13]。因此, 探究碳酸盐岩溶蚀特性及发育规律对了解岩体变形和破坏具有重要意义。

近年来, 各国学者采用自由漂移法[14]、溶蚀试片法[15-16]、旋转反应釜法[17-18]和裂隙流动模拟[19]等静动态实验模拟了碳酸盐岩的多种溶蚀环境。通过野外观察、薄片鉴定、X 射线衍射(XRD)以及扫描电镜研究等手段, 分析各种因素对碳酸盐岩溶蚀效应的影响机制, 并诠释了碳酸盐岩的溶蚀特征和规律。有学者从岩体性质方面分析在酸性环境下不同化学组分[20-21]、结构构造[22-24]、原始层理[25]对碳酸盐岩溶蚀形态和溶蚀程度的控制作用, 其中岩石的化学组分[20]是主控因素。同时也有不少学者研究溶液 pH[6-7]、运动状态[26]、温度[27]、特殊离子含量[28]和 P_{CO_2}[29-30]对碳酸盐岩孔隙裂隙发育、溶蚀速率和力学性质的影响和改变。在研究多种因素对碳酸盐岩的混合作用方面也有不少成果, 邵东梅等[26]通过室内动态溶蚀实验研究了不同水流速度下温度改变对的溶蚀速率的影响, 于奭等[5]使用室内溶蚀试片法

基金项目: 国家自然科学基金项目(42062016); 贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字 [2019]36 号)
第一作者简介: 张佳欣(1999—), 女, 硕士研究生, 主要从事岩溶水文地质的研究工作。E-mail: 913710184@qq.com。
通信作者: 褚学伟(1979—), 男, 博士, 硕士研究生导师, 主要从事岩溶水文地质和环境地质方面的教学和科研工作。E-mail: 28409807@qq.com。
收稿日期: 2024—10—04

探究了不同岩性岩石侵蚀速率对水动力条件的敏感性。

现有文章中多采用单因素变量法研究不同影响因素对碳酸盐岩溶蚀效应的控制，这为深入研究碳酸盐岩的溶蚀机制奠定了坚实基础。但是，在岩性、流体状态和酸液浓度对碳酸盐岩的混合作用方面研究的较为欠缺。鉴于此，为了研究在岩溶地区岩石所处的环境改变后，其溶蚀效应和溶蚀特征的变化，也让实验与实际工程结合更为密切，本文选取贵州省内有渗漏风险且周边岩溶发育强烈的某磷石膏堆场作为研究区域，取堆场区域内不同地层的岩块作为研究对象，研究不同岩性碳酸盐岩在不同 pH 和流速的盐酸溶液中溶蚀的质量损失、pH 演变和离子浓度等变化，探讨多种碳酸盐岩在原生埋藏环境改变后的表面溶蚀特征和化学溶蚀特征，确定岩性、溶液流速与 pH 对碳酸盐岩的共同作用，为后期研究磷石膏淋滤液中同离子效应、盐效应碳酸盐岩的溶蚀效应及预测堆场下垫面岩溶发育提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

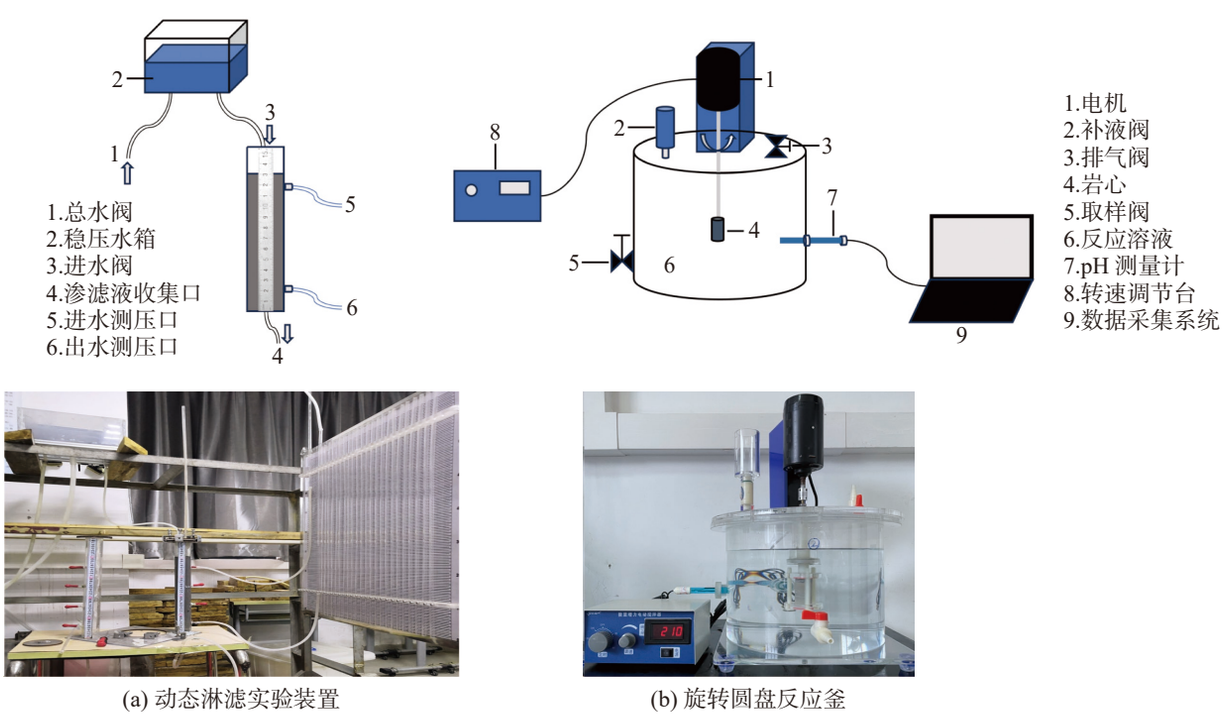
1.1.1 碳酸盐岩岩样

实验选取了贵州省区域内的中三叠统上部法郎组 (T_2f^2) 灰岩、中三叠统下部青岩组 (T_2q^2) 灰岩、下三叠统茅草铺组 (T_1m) 灰岩、下三叠统安顺组 (T_1a) 白云岩、晚震旦世上部灯影组 (Z_2dy) 白云岩共 5 个地层的岩石原料，钻取出直径 25 mm、高 50 mm 的新鲜圆柱体岩心样，并选取每组地层中外观形态、化学成分、矿物成分相似的岩心样 6 件，5 组地层共计 30 件岩样。实验前，使用去离子水对岩样充分淋洗，在 105~110 ℃ 条件下烘干 72 h 备用。

1.1.2 酸液

根据室内磷石膏的动态淋滤实验发现，经过连续 46 h 的淋滤，滤液 pH 动态范围在 1.12~2.64 之间（图 1a），在短时间内变化不大，堆场回流池中废液所测得 pH 动态范围为 1.55~2.65（图 2），故本次选取 pH=1 和 pH=2 作为实验初始 pH。

由于磷石膏渗滤液为多种离子的复杂混合溶液，其中含有大量的硫酸根离子、磷酸根离子、钙离子等，在其对碳酸盐岩的溶蚀过程中，同时可能存在酸、同离子效应、盐效应的影响，为后期进一步研究磷石膏渗滤液中不同离子成分对碳酸盐岩溶蚀的影响，作为基础实验，尽可能避开磷石膏淋滤液中已有的离子成分或加入的离子成分对溶蚀效应影响，故选用盐酸作为实验用酸液，以探究磷石膏渗滤液的酸



(a) 动态淋滤实验装置　　(b) 旋转圆盘反应釜

图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental installation

图 2　堆场回流池

Fig. 2　Leachate returning-ponds at landfills

性对不同碳酸盐岩的溶蚀影响。

使用容积为 5000 mL 的反应容器，用去离子水稀释浓度为 67% 盐酸至 3500 mL，其浓度为 0.1 mol·L^{-1} (pH=1) 和 0.01 mol·L^{-1}(pH=2)。盐酸仅在配置酸液时加入，反应开始后不再补充盐酸。

1.2　实验方法

1.2.1　岩石化学组分测定

使用 X 射线荧光光谱分析仪（日本岛津 XRF-1800X）及荷兰 PANalytical B.V.—帕纳科生产的型号为 X′PertPowder 的 X 射线衍射分析仪（XRD）对 5 个地层的碳酸盐岩进行化学组分及矿物成分测定。并基于岩石中方解石和白云石的相对含量 (CaO/MgO) 划分了碳酸盐岩类型，主要化合物及矿物成分含量检测结果见表 1。

1.2.2　动态溶蚀实验

本次采用了自制的旋转岩盘反应釜（图 1b）开展动态溶蚀模拟实验。为在室内模拟不同水动力条件对碳酸盐岩溶蚀的影响，设置高中低三个流速。每个地层在 pH1 和 pH2 条件下，圆盘设置 200、400 和 600 转 /分 三 个 转 速，对 应 流 速 0.263、0.523 和 0.785m·s^{-1}。自酸岩接触开始计时，在反应开始的第 0、1、2、3、4、5、8、12、16、20、24 小时对溶液进行取样。待反应 24 h 后结束实验，取出岩样进行烘干称重。实验设计方案及各岩石试样的溶蚀率见表 2。

表 1　碳酸盐岩样品主要化合物及矿物百分含量 (%)

Table 1　Percentages of main compounds and mineral compositions of carbonate rock samples

地层	化合物含量			矿物成分含量				类型划分[31]
	CaO	MgO	CaO/MgO	方解石	白云石	石英	石膏	
青岩组(Q)	54.93	0.91	60.14	94.15	3.69	2.15	–	纯灰岩
茅草铺组(M)	51.26	0.78	65.59	96.72	0.04	2.75	0.49	纯灰岩
法郎组(F)	53.58	3.01	17.83	47.22	51.93	0.85	–	含白云的石灰岩
安顺组(A)	43.01	13.33	3.23	0.28	99.65	–	0.06	灰质白云岩
灯影组(D)	24.1	11.54	2.09	–	85.09	14.91	–	含灰的白云岩

注：“–” 表示未检出。

表 2　各实验组溶蚀率 (%)

Table 2　Dissolution rate of each group

pH	200转/分		400转/分		600转/分	
	编号	溶蚀率/%	编号	溶蚀率/%	编号	溶蚀率/%
1	F1	50.66	F2	64.49	F3	65.48
	Q1	53.37	Q2	65.04	Q3	66.75
	M1	55.24	M2	65.47	M3	68.95
	A1	43.22	A2	54.96	A3	55.82
	D1	41.13	D2	49.46	D3	52.81
2	F4	6.07	F5	6.34	F6	6.25
	Q4	6.30	Q5	6.45	Q6	6.50
	M4	6.45	M5	6.59	M6	6.62
	A4	5.64	A5	5.79	A6	5.72
	D4	5.93	D5	6.16	D6	5.99

1.2.3 数据分析方法

为定量反映碳酸盐岩的溶蚀过程及溶蚀特征，定义岩石的化学溶蚀速率(R)[32]、酸岩反应速率(J)[33]两个参数。

$$R = \frac{2.5X + 3.5Y}{t} \tag{1}$$

式中：R为碳酸盐岩主要矿物化学溶蚀速率($mg\cdot(d\cdot L)^{-1}$)；X为溶蚀液中Ca^{2+}的含量($mg\cdot L^{-1}$)；Y为溶蚀液中Mg^{2+}的含量($mg\cdot L^{-1}$)；t为溶蚀作用的时间(d)。

$$J = KC^m \tag{2}$$

式中：C为反应时间为t时刻的酸浓度($mol\cdot L^{-1}$)；J为t时刻的酸岩反应速度[$mol\cdot(L\cdot s)^{-1}$]；m为反应级数；K为反应速度常数[$(mol\cdot L^{-1})^{-m+1}\cdot s^{-1}$]。

2 实验结果

2.1 形态变化特征

2.1.1 宏观形态溶蚀前、后对比

取pH=1，200、400、600转/分和pH=2，400转/分实验结束后的表面形态特征(图3)。在溶蚀实验开始前，五组岩样的表面都相当平整，F1和A1这两组岩样上可以明显看到破损的痕迹。M5岩样表面可见白色的方解石脉，灯影组(D)的岩样表面则布满了白色的纹路。溶蚀实验结束后，F1和A1原有破损的部位相较其他部位的溶蚀效果更明显；M5表面的方解石脉被完全溶解，且表面有大量溶蚀凹坑；青岩组(Q)岩样表面有白云石呈凸出的砂糖粒状；灯影组(D)岩石表面发生不均匀溶解，不溶物质露出呈网状且轻触易碎，经检测该网状易碎物质为SiO_2。同地层岩石在不同酸液和水动力条件下的整体变化差距十分明显，岩石直径和体积均发生相对明显的变化。在反应过程中，由于矿物分布的非均质性使岩样发生了不均匀溶解，不溶或难溶物质凸显，岩样表面溶蚀后表现出较大差异。

2.1.2 微观形态溶蚀前、后对比

为探究不同类型碳酸盐岩溶蚀的微观机理，用扫描电镜对5组地层试样溶蚀前后表面微观形态进行观察，并拍摄1000X电镜域下的高清SEM照片如图4示。

法郎组(图4a)含白云的石灰岩主要由泥晶灰岩、粘土岩组成，矿物呈菱形块体状，晶体较完整，棱角突出。与酸液反应接触时，率先从晶体棱角处溶蚀，对晶体凹面进行冲刷。溶蚀后出现了不同尺度的次生孔隙，且孔隙中充填有较小结晶物质，晶体变得不规则。该组地层溶蚀后的岩样表面粗糙，可见明显溶蚀凹坑。青岩组(图4a)纯灰岩主要由泥灰岩组成，矿物晶形规则、轮廓清晰，晶体连接较为紧密，有零星的晶间孔隙。经酸液溶蚀后晶体轮廓被磨平，有较多小颗粒晶体分散附着于表面，溶蚀形态平整但裂隙数量明显增多。茅草铺组(图4a)纯灰岩主要含泥灰岩，无明显晶形，晶体间连结极为紧密，有少量原生孔隙，结构较为完整。溶蚀后表面晶体呈簇状排列，晶间孔隙数量明显增多。当岩石表面存在裂隙或方解石脉时，优先溶解这类易溶部位(图3中M5)。

安顺组(图4b)灰质白云岩晶体呈菱面体，内部有大量原生微裂隙，结构完整性差，岩石较脆，制样时极易破裂。溶蚀后出现规则溶蚀孔隙，孔隙数量大大增加，晶体间连接松散，原有微裂隙加深，岩样原有破损处溶蚀迹象明显。灯影组(图4b)为含灰的白云岩，其主要成分为白云岩夹硅质岩。矿物晶体

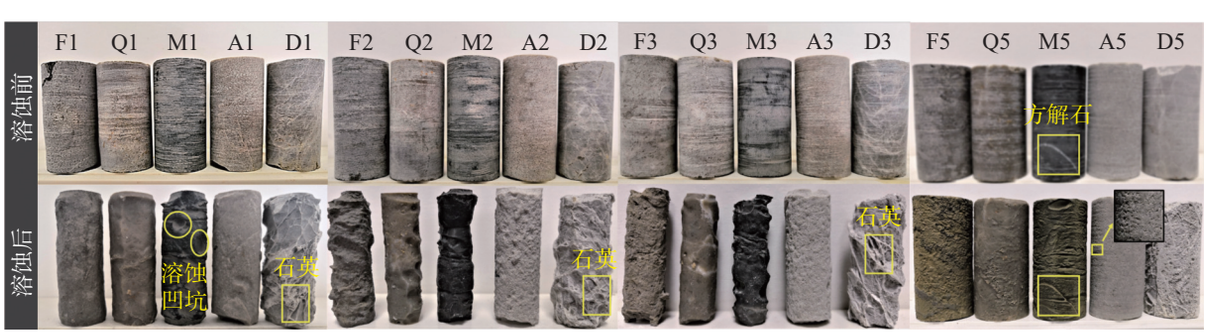


图3 岩样溶蚀前后的形态对比

Fig. 3 Morphological comparison of some rock samples before and after dissolution

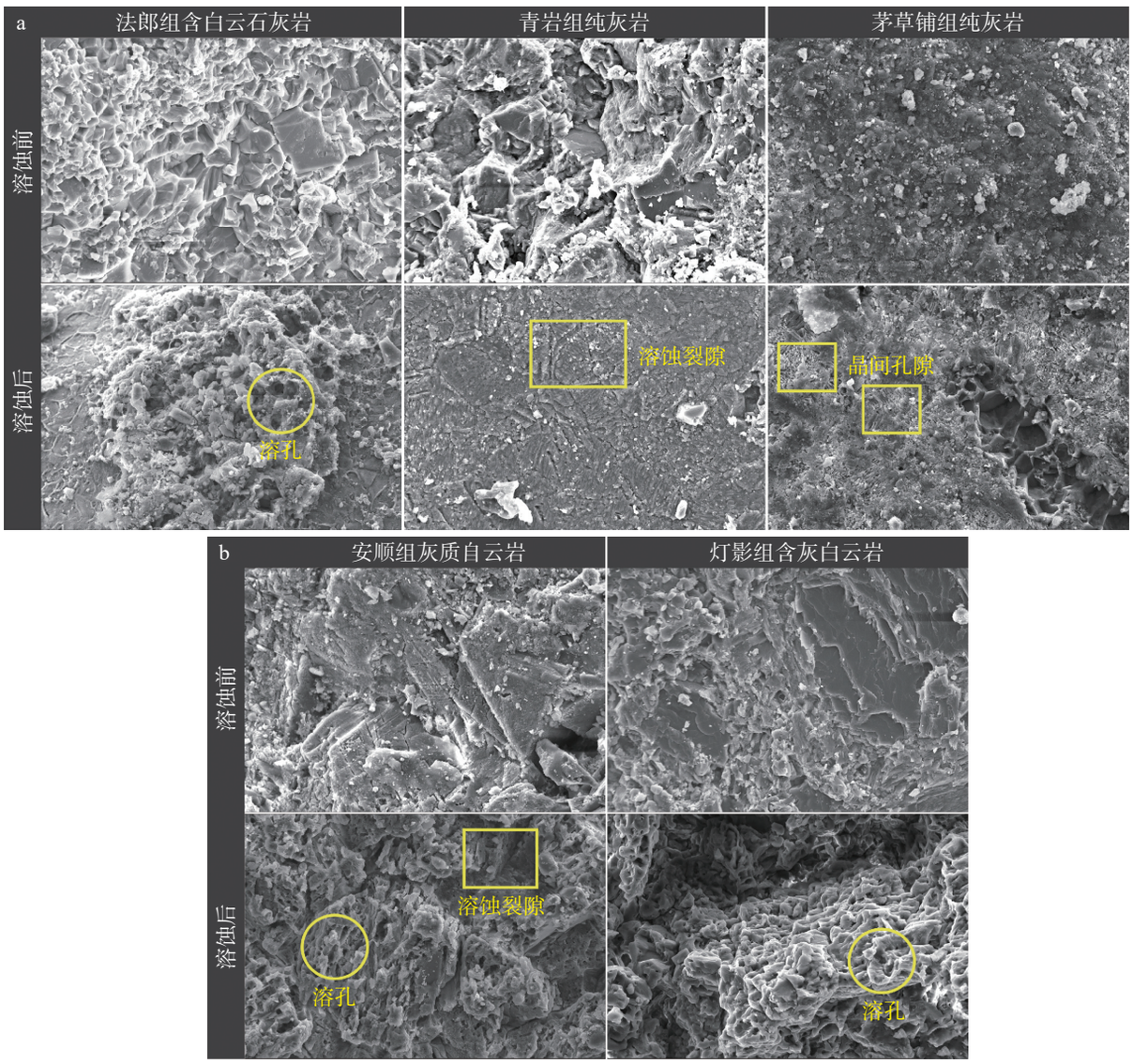


图 4　不同地层碳酸盐岩溶蚀前后微观形态对比

Fig. 4　Comparison of microscopic morphology before and after dissolution in different formations

无明显晶形，晶面呈层状排列[34]，边壁棱角分明，内部存在大量微裂纹，岩石完整性较差。经酸液溶蚀后，边壁棱角被磨圆，孔隙数量明显增加，由于该地层 SiO_2 不溶物等化学组分比例较大，溶蚀作用优先在可溶物和不溶物交界的位置开始。

2.2　溶液pH 值变化

方解石和白云石作为灰岩和白云岩的主要矿物，其成分以 $CaCO_3$ 和 $CaMg(CO_3)_2$ 为主，与酸液反应化学方程式可表示为：

$$CaCO_3(\text{方解石})+H^+\rightarrow Ca^{2+}+H_2O+CO_2\uparrow$$

$$CaMg(CO_3)_2(\text{白云石})+4H^+\rightarrow Ca^{2+}+Mg^{2+}+2H_2O+2CO_2\uparrow$$

各组溶液 pH 随时间的变化特征如图 5 所示。在 200、400、600 转/分条件下，灰岩地层的 pH 分别上升了 0.88~3.52、1.81~5.00、4.92~5.02，白云岩地层 pH 分别上升了 0.56~0.86、0.79~1.62、0.87~1.51。在 pH1、转速达到 600 转/分时，灰岩试样实验组 pH 值的上升幅度最大，且优先趋近于稳定值，白云岩试样溶蚀过程中，pH 匀速缓慢上升，实验结束时仍处于上升状态，未达到稳定状态。由图 5a 和图 5b 可知，初始 pH=1 时，圆盘转速由 200 增大至 600 转/分，灰岩组溶液 pH 增值为 1.40~4.14，白云岩组仅增加 0.29~0.37，灰岩组 pH 的增加幅度是白云岩组的 3.78~14.28 倍。在初始 pH=2 时，反应时间内，200 转/分条件下的 5 组溶液 pH 均未达到稳定状态，400 转/分条件下青岩组和茅草铺组反应溶液 pH 在

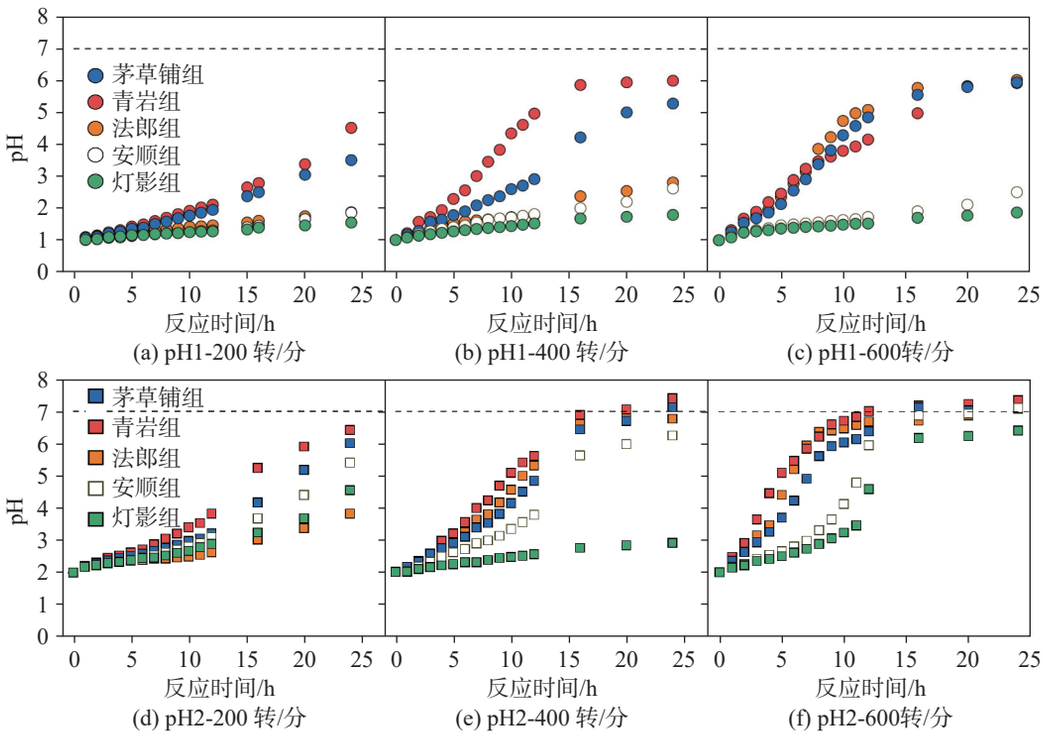


图 5 pH1 条件下，各组溶液 pH 值随时间变化

Fig. 5 At a pH value of 1, variations in solution pH values over time

第 16 h 升至 7，600 转/分条件下 pH 在第 13 h 升至 7。数据表明，随酸液流速增大，H^+消耗越快，酸—岩反应速率越快，灰岩溶蚀消耗的 H^+远大于白云岩。

2.3 钙镁释放量变化特征

使用原子吸收光谱仪测得各时间段酸溶液中离子浓度，分析动态溶蚀条件下的 Ca^{2+}、Mg^{2+}释放量特征。

pH=1、2 酸液浓度条件下，在各组试样 Ca^{2+}、Mg^{2+}释放量随反应时间的增加而增加。由图 6、图 7 可知，茅草铺组、青岩组和法郎组三个灰岩地层自反应开始的 5 h 内，溶液中 Ca^{2+}和 Mg^{2+}浓度迅速上升，随反应时间呈线性变化，5 h 后离子浓度逐渐趋于稳定。但安顺组和灯影组两个白云岩地层，在反应时间内 Ca^{2+}和 Mg^{2+}浓度均未达到稳定状态。在反应趋于平稳后，偶有 Ca^{2+}和 Mg^{2+}浓度增加的情况，原因有两个：一是推测溶液离子浓度增大时，发生了白云石化或去白云石化反应[28] 从而促使溶蚀继续发生；二是岩样在动水作用下，早期溶蚀后的松散体脱落，露出新鲜表面，继续反应。钙镁溶出速率受试样可用新鲜表面的限制，反应之初由于所有试样均是钻取的新鲜岩样，表面矿物充分暴露，孔隙中未有次生矿物填充，可溶物质与酸液充分接触，所以酸岩反应速率最大。

纯灰岩和含灰白云岩的茅草铺组和安顺组二者的 Ca^{2+}溶出总量分别为 5 399.75(其中白云石溶出 Ca^{2+}占 1.0%) 和 2 922.89 $mg·L^{-1}$(其中方解石 Ca^{2+}溶出占 24.1%)，结合表 1 中茅草铺组纯灰岩的主要矿物成分为 96.72% 的方解石和 0.04% 的白云石，安顺组的主要矿物成为 0.28% 的方解石和 99.65% 的白云石来看，在灰岩中主要溶解成分为 $CaCO_3$，在白云岩中主要溶解成分为 $CaMg(CO_3)_2$；在酸性溶液中，$CaCO_3$ 的溶解度大于 $CaMg(CO_3)_2$，所以茅草铺组的 Ca^{2+}溶出量远大于安顺组。说明不同类型碳酸盐岩 Ca^{2+}与 Mg^{2+}释放量的差异性与方解石与白云石含量有关，在反应时间内，碳酸盐岩是连续溶解的，且方解石占主导地位。

2.4 化学反应速率（R）

在 pH1、200 和 400 转/分条件下，各地层化学反应速率与反应时间的响应关系如图 8 所示。通过 logistic 模型对反应时间与化学溶蚀速率 R 之间的关系进行回归性分析 (R^2>0.990)。在酸性条件下，化学反应速率 R 与酸岩反应时间之间存在良好相关性，酸岩反应时间是化学反应速率的重要影响因素之一，岩石的化学反应速率会随酸岩反应时间的增加不断

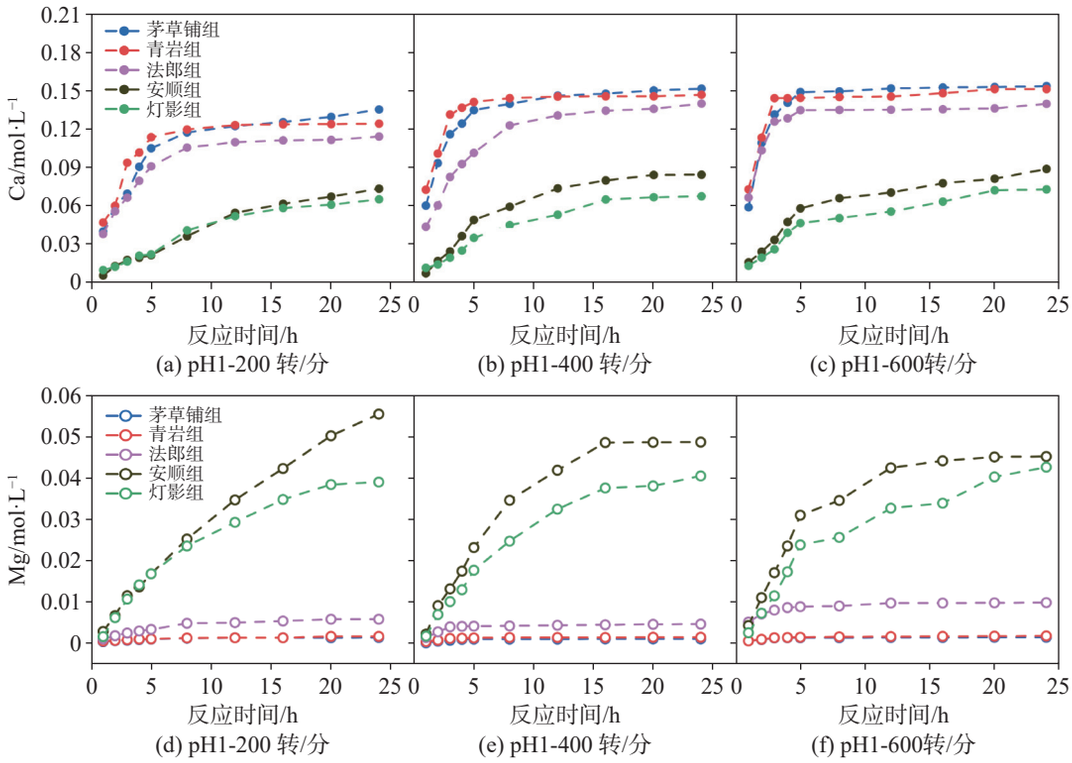


图 6　pH=1，动态条件下 Ca^{2+}、Mg^{2+}释放量

Fig. 6　Release of Ca^{2+} and Mg^{2+} at a pH value of 1

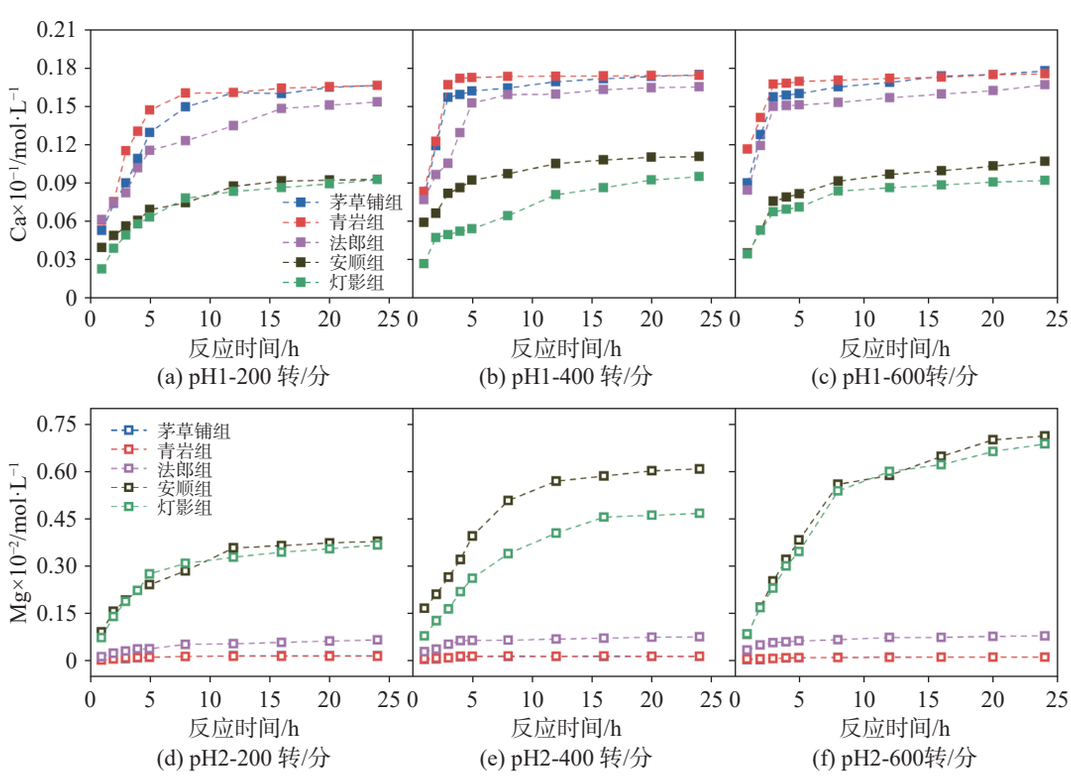


图 7　pH=2，动态条件下 Ca^{2+}、Mg^{2+}释放量

Fig. 7　Release of Ca^{2+} and Mg^{2+} at a pH value of 2

降低。随碳酸盐岩的连续溶解的发生，在不补充酸液的条件下，反应时间增加溶液中反应物浓度降低，导致酸岩反应速率减小。

同为纯灰岩的茅草铺和青岩组在反应前期青岩

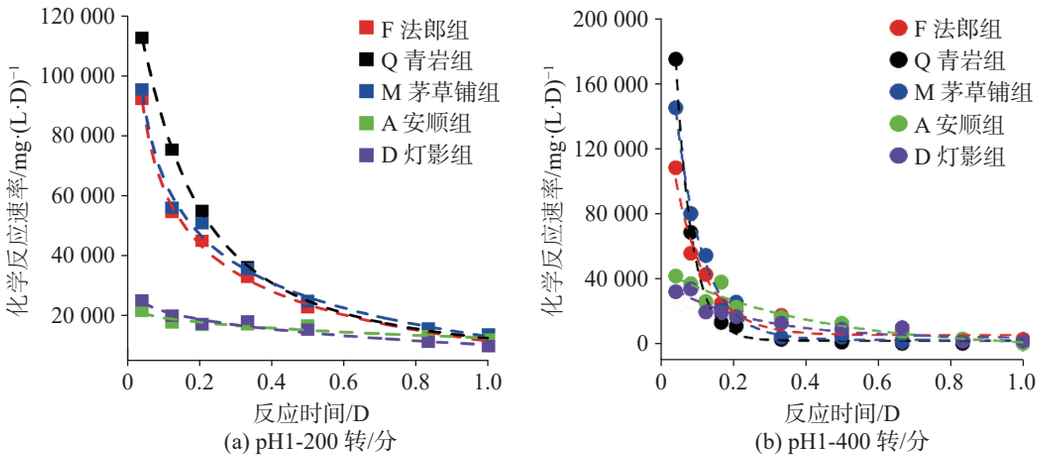


图 8　pH1、2 条件下,反应时间与化学反应速率的关系

Fig. 8　Relationship between reaction time and chemical reaction rates at pH values of 1 and 2

组的化学反应速率大于茅草铺组,结合表 1 所示青岩组 MgO 含量 0.91 略大于茅草铺组的 MgO 含量 0.78,可以看出,同为纯灰岩 MgO 含量的微小差异也会引起溶蚀的差异。这是由于盐溶效应产生的影响,溶液中少量的 Mg^{2+}会增加 $CaCO_3$ 的溶解度。极少量的 MgO 对试样溶解的抑制作用不强,反而会促进 $CaCO_3$。

3　讨　论

3.1　岩石性质因素

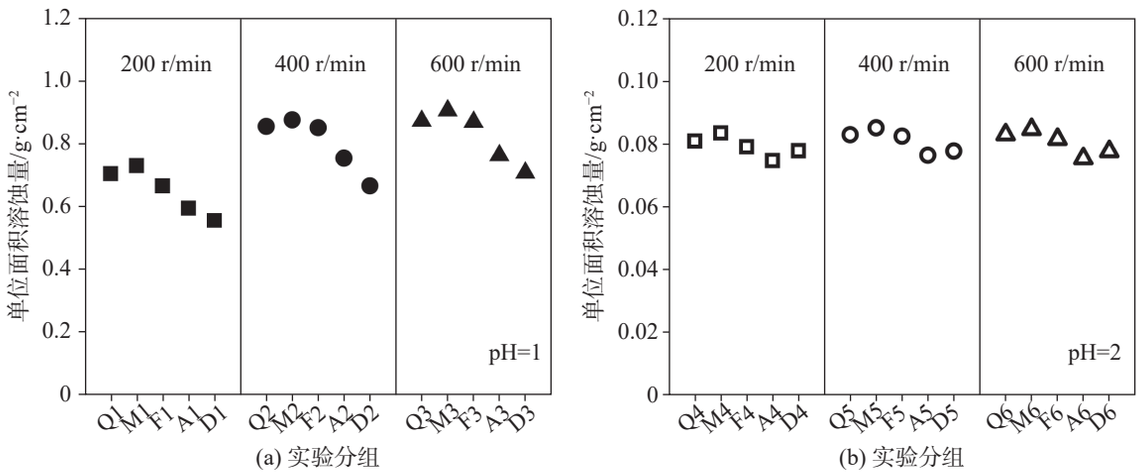
溶蚀表面形态是由岩石矿物组成和反应条件控制的[22]。岩石结晶形态的差别将引起晶体的溶解差异。茅草铺组岩样中方解石含量为 96.72%,矿物成分相对单一,引起的均匀溶蚀让试样表面光滑平整。法郎组方解石含量 47.22%,白云石含量 51.93%,两种矿物引起的溶蚀差异导致溶蚀表面出现不平整状态,不同种矿物接触面的连结性减弱,造成岩石表面物质容易剥落的情况,因此法郎组溶蚀率更易受液体动力变化的影响。当改变外部条件以加快整体反应速率时,不同矿物与酸液反应的速率不同,在酸液作用一定时间后,表面的不均匀侵蚀逐渐显现,区域差异变得更加明显[35−36]。晶体尺寸大小对岩石的反应性也有一定影响 (图 5a 和图 5b),小晶体的反应性会大于大晶体的反应性[37]。

3.2　流体状态因素

酸液流速对碳酸盐岩溶蚀的影响已在许多区域得到研究,酸液流速影响 H^+强制对流作用,使得 H^+扩散至岩石表面的能力有差异,较大的流速加快 H^+与可溶矿物的接触,并将反应生成的 Ca^{2+}、Mg^{2+}带离试样表面,避免岩石周围溶液达到饱和。除强制对流作用,流体对岩石的磨蚀也对碳酸盐岩的侵蚀有重要影响[38]。本次研究发现,灰岩实验组开始后的 0—12 h 内 pH 上升速度相较 12—24 h 内的上升速度更快,分析出现此现象原因有两点。一是实验开始时酸液中 H^+含量最高,且岩样中易溶位置充分暴露在酸液中,所以酸岩反应速率较快。二是反应一段时间后,酸液中大部分的 H^+已经与方解石和白云石发生了反应,H^+即将消耗殆尽,而随着岩样中可溶成分被溶解,一部分暴露出的不溶物质附着在岩样表面未被水流剥落,也阻止了酸液与可溶物的进一步接触。而白云岩因为矿物晶体松散,在酸液的冲刷作用下会持续出露新鲜岩面与酸液反应,在 H^+没有完全耗尽的情况下,pH 值匀速上升。

3.3　液体pH 与流速的交互作用

各组岩样的单位面积溶蚀量如图 9 所示。在 pH 为 1 的环境下,灰岩在三种不同转速下的单位面积溶蚀量介于 0.6494~0.8882 $g·cm^{-2}$ 之间,而白云岩的单位面积溶蚀量则在 0.5390~0.7461 $g·cm^{-2}$ 之间。该浓度酸液中,灰岩和白云岩的单位面积溶蚀量差异均显著,青岩组、茅草铺组、法郎组灰岩的单位面积溶蚀量较安顺组和灯影组白云岩增加了 12%~32%。当 pH 升至 2 时,灰岩的单位面积溶蚀量范围为 0.0791 $g·cm^{-2}$~0.0851 $g·cm^{-2}$,白云岩单位面积溶蚀量为 0.0738 $g·cm^{-2}$~0.0777 $g·cm^{-2}$,随圆盘转速增大灰岩和白云岩的单位面积溶蚀量没有明显增幅。这说明水动力



(a) 实验分组　　(b) 实验分组

图 9　各组试样的单位面积溶蚀量变化

Fig. 9　Dissolution amount per unit area of each group

变化对高浓度酸液 (pH=1) 中岩石的单位溶蚀量影响较大, 而在相对酸液浓度较低(pH=2)的条件下影响较小。

3.4　岩性与流速的交互作用

按 CaO/MgO 值差异, 将 5 组地层分为 α(法郎组)、β(青岩组、茅草铺组)和 γ(安顺组、灯影组)三个分析组, 比较了 pH=2 实验组中不同地层碳酸盐岩在 200、400 转/分条件下的酸岩反应速率常数 (K), 具体数据见表 3。在 200 转/分水动力条件下, 法郎组含灰白云岩 CaO/MgO 为 17.83, 酸岩反应速率常数为 0.964×10^{-6}, 茅草铺组纯灰岩 CaO/MgO 为 65.59, 其酸岩反应速率常数为 1.023×10^{-6}, 两者反应速率常数仅相差 5.9×10^{-8}; 在 400 转/分水动力条件下, 法郎组与茅草铺组的酸岩反应速率常数差值为 5.38×10^{-6}。可以发现 α 和 β 组灰岩, 虽然 CaO/MgO 值相差较大, 但在水动力较小的情况下, 酸岩反应速率常数差异并不显著, 只有水动力条件较大时, 酸岩反应速率常数差异才明显。表明水动力条件上升, 可能突出了灰岩化学成分对岩石溶蚀效果的差异。

图 10 显示, 反应级数 (m) 与 CaO/MgO(%) 符合指数函数关系, R^2=0.913 94。反应级数随 CaO/MgO 增大而增大, 当 2<CaO/MgO<30, m 在 0.588~0.879 范围内, 变化明显; 30<CaO/MgO<66, m 在 0.879~0.901 范围内, 逐渐趋于稳定。岩石中 CaO 和 MgO 含量差异对溶蚀有不同程度地促进与抑制作用, 使得 CaO/MgO 与化学溶蚀速率之间的关系呈现出明显的分段特征。

4　结　论

选取了贵州省区域内 5 个不同碳酸盐岩地层的

表 3　pH=2 条件下不同地层在 200、400 转/分的反应速率常数

Table 3　Reaction rate constants at 200 rpm and 400 rpm for different formations at a pH value of 2

分析组	地层	CaO/MgO	转速	K/×10⁻⁶	J	R^2
α	F含白云石灰岩	17.83		0.964	$9.638\times10^{-7}C^{0.73}$	0.680 4
β	Q纯灰岩	60.14		1.107	$1.107\times10^{-6}C^{0.66}$	0.875 1
	M纯灰岩	65.59	200	1.023	$1.023\times10^{-6}C^{0.50}$	0.768 6
γ	A灰质白云岩	3.23		0.142	$1.418\times10^{-7}C^{0.38}$	0.838 2
	D含灰质白云岩	2.09		0.051	$5.129\times10^{-8}C^{0.23}$	0.821 4
α	F含白云石灰岩	17.83		3.928	$3.928\times10^{-6}C^{0.81}$	0.920 4
β	Q纯灰岩	60.14		9.312	$9.312\times10^{-6}C^{0.91}$	0.943 0
	M纯灰岩	65.59	400	9.308	$9.308\times10^{-6}C^{0.90}$	0.925 8
γ	A灰质白云岩	3.23		1.302	$1.302\times10^{-6}C^{0.69}$	0.812 0
	D含灰质白云岩	2.09		1.069	$1.069\times10^{-6}C^{0.53}$	0.875 6

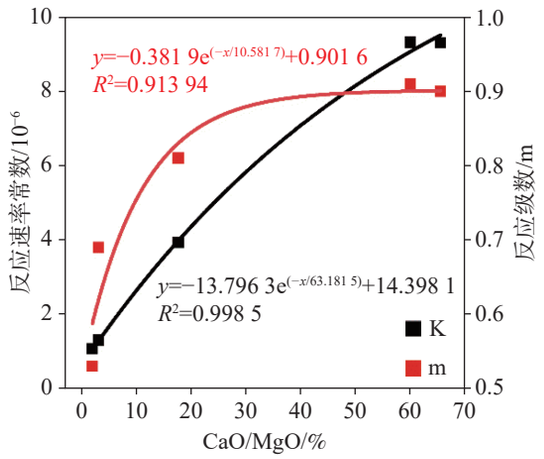


图 10 CaO/MgO(%) 与 K、m 的响应关系

Fig. 10 Correspondence of CaO/MgO (%) with K and m

岩石，开展了不同水动力条件下的动态溶蚀实验研究，根据实验结果分析了酸性条件下碳酸盐岩的溶蚀特征，了解了不同因素之间的影响关系，以期为岩溶地区尾矿库、堆填场的设计和优化提供理论指导。结论如下：

（1）碳酸盐岩与酸液发生反应引起岩石整体外观和表面微观形态发生显著变化。宏观来看，灰岩地层的方解石百分含量越高溶蚀效果越强，岩样体积减小越明显，矿物成分越单一，溶蚀后的形态越均匀，岩石破损部位也相较完整部位更易发生溶解。从微观上看，岩石矿物晶体逐渐溶解，形成大量溶孔和裂隙，晶间联结减弱。

（2）在碳酸盐岩溶解过程中，水动力、酸液浓度和岩性三个条件之间存在交互作用。酸液浓度越高，因调整水动力条件引起的溶蚀差异越显著；水动力条件上升，将突出灰岩岩石性质差异对溶蚀作用影响。

（3）碳酸盐岩是连续溶解的，且方解石的溶解占主导地位。在同等条件下，灰岩的溶解能力、溶蚀速率均大于白云岩；酸液浓度越大、水动力作用越强时，碳酸盐岩溶蚀作用越强烈，Ca^{2+}和 Mg^{2+}溶出量越多，岩石质量损失越大。

（4）在纯灰岩类型中稍高的 MgO 含量会增加 $CaCO_3$ 的溶解度，溶解度高对应化学反应速率大。五组岩石的化学溶蚀速率（R）大小顺序为青岩组>茅草铺组>法郎组>安顺组>灯影组。CaO/MgO 与化学溶蚀速率之间的关系呈现出明显的分段特征，当 2<CaO/MgO<30 时，CaO/MgO 增加对化学溶蚀速率增加有显著的促进作用，30<CaO/MgO<66，CaO/MgO 增加对化学溶蚀速率增加的促进作用不明显。

（5）在酸性水的溶蚀作用下，酸液性质和岩石自身性质包括化合物含量、矿物含量、晶体形状的不同所引发的不均匀溶蚀，将造成不规则溶蚀通道的形成，这也是地下溶蚀系统结构复杂的部分原因。

参考文献

[1] 吴应科，毕于远，郭纯青. 西南岩溶区岩溶基本特征与资源、环境、社会、经济综述[J]. 中国岩溶，1998,17(2):141-150.
WU Yingke, BI Yuyuan, GUO Chunqing. A summary of basicfeatures, resources, environment, sociality and economy in the karst areas of south-west China[J]. Carsologica sinica, 1998, 17(2): 141-150.

[2] 余开彪，张华. 垃圾渗滤液对岩土的溶蚀和对其力学特性的影响[J]. 岩石力学与工程学报，2003(10)：1753-1755.
YU Kaibiao, ZHANG Hua. Erosion of rubbish leachate on rock and soil and influence on their mechanical properties[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2003(10): 1753-1755.

[3] 彭展翔，褚学伟. 摆纪磷石膏堆场渗漏分析[J]. 地下水，2012，34(5)：14-15.
PENG Zhanxiang, CHU Xuewei. Leakage Analysis of Phosphogypsum Still in Baiji[J]. Ground Water, 2012, 34(5): 14-15.

[4] 吴慧群. 大沙地尾矿库岩溶发育特征及地下水环境影响分析[D]. 昆明：昆明理工大学，2016.
WU Huiqun. Analysis of karst development characteristics and groundwater environmental impact of Great Sandy Strait tailing pond[D].Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.

[5] 于爽，严毅萍，张春来，王翱宇，刘齐，李幼玲. 酸雨对碳酸盐岩溶蚀速率影响的试验研究[J]. 桂林理工大学学报，2011，31(4)：539-544.
YU Shi, YAN Yiping, ZHANG Chunlai, WANG Xiangyu, LIU Qi, LI Youling. Experimental study of the effect of acid rain on the dissolution rate of carbonate rocks[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2011, 31(4): 539-544.

[6] 于爽，李幼玲，林玉石，张近杨，刘齐，卢茜，张春来. 酸雨对碳酸盐岩的溶蚀能力及溶蚀表面微形态[J]. 桂林理工大学学报，2012，32(1)：48-54.
YU Shi, LI Youling, LIN Yushi, ZHANG Jinyang, LIU Qi, LU Qian, ZHANG Chunlai. Dissolution ability and dissolution surface micromorphology of carbonate rocks by acid rain[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2012, 32(1): 48-54.

[7] 付丽，左双英，王露，陈世万，李豪逸. 层状灰岩酸蚀化学-力学损伤演化机制研究[J]. 工程地质学报，2024,32(2):492-502.
FU Li, ZUO Shuangying, WANG Lu, CHENG Shiwan, LI Haoyi. Study on chemical and Mechanical Damage Evolution Mechanism of Bedded Limestone in Acid Corrosion[J]. Journal of Engineering Geology, 2024,32(2):492-502.

[8] Catherine Noiriel, Linda Luquot, Benoît Madé, Louis Raimbault, Philippe Gouze, Jan van der Lee. Changes in reactive surface area during limestone dissolution: an experimental and modelling study[J]. Chemical Geology, 2009, 265(1-2): 160-170.

[9] 邓鹏, 杨春和, 郭印同, 陈青林, 刘杰. 川东北碳酸盐岩酸化损伤及力学特性试验研究[J]. 地下空间与工程学报, 2019, 15(3): 708-718.
Deng Peng, Yang Chunhe, Guo Yintong, CHENG Qingling, LIU Jie. Experimental Study on Damage Mechanical Characteristics of Carbonate Rock with Acid Treatments in Northeast Sichuan[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2019, 15(3): 708-718.

[10] 罗小杰, 沈建. 我国岩溶地面塌陷研究进展与展望[J]. 中国岩溶, 2018, 37(1): 101-111.
LUO Xiaojie, SHEN Jian. Research progress and prospect of karst ground collapse in China[J]. Carsologica Sinica, 2018, 37(1): 101-111.

[11] 赵青. 吴家庄水库库区岩溶渗漏分析[J]. 山西建筑, 2005, 31(2): 57-58.
ZHAO Qing. Analysis on karst leakage in Wujiazhuang reservoir district[J]. Shanxi Architecture, 2005, 31(2): 57-58.

[12] 黄强兵, 彭建兵, 王飞永, 刘妮娜. 特殊地质城市地下空间开发利用面临的问题与挑战[J]. 地学前缘, 2019, 26(3): 85-94.
HUANG Qiangbing, PENG Jianbing, WANG Feiyong, LIU Nina. Issues and Challenges in the Development of Urban Underground Space in Adverse Geological Environment[J]. Earth Science Frontiers, 2019, 26(3): 85-94.

[13] 唐雨生, 苏培东, 喻洪平, 杜宇本. 中国岩溶区铁路工程主要地质问题研究[J]. 地下空间与工程学报, 2022, 18(z1): 296-304.
Tang Yusheng, Su Peidong, Yu Hongping, DU Yuben. Study on Main Geological Problems of Railway Engineering in China Karst Area[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2022, 18(z1): 296-304.

[14] 王洪涛, 曹以临. 碳酸盐岩溶蚀动力学模拟实验[J]. 中国岩溶, 1988, 7(1):63-72.
WANG Hongtao, CAO Yilin. Dynamic Simulation of Carbonate Rock Dissolution[J]. Carsologica Sinica, 1988, 7(1): 63-72.

[15] 龚自珍, 黄庆达. 碳酸盐岩岩块野外溶蚀速度试验[J]. 中国岩溶, 1984,3(2):17-26.
GONG Zizhen, HUANG Qingda. Field Corrosion Rate Tests on Carbonate Rocks[J]. Carsologica Sinica, 1984,3(2):17-26.

[16] ZHANG Cheng. Carbonate rock dissolution rates in different landuses and their carbon sink effect[J]. Chinese Science Bull, 2011, 56(35): 3759-3765.

[17] LI Nianyin, FENG Yinsheng, LIU Pingli, LUO Zhifeng Luo, ZHAO Liqiang. Study of acid−rock reaction kinetics under high temperature and pressure conditions based on the rotating disk instrument[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2015, 40(1): 135-142.

[18] 齐宁, 孙逊, 樊家铖, 张翔宇, 潘林. 酸岩反应动力学关键问题及其进展[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(7): 1-6.
Q. I. Ning, SUN Xun, FAN Jia-cheng, ZHANG Xiangyu, PAN Ling. The Key Problem and Progress of Acid-rock Reaction Dynamics[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(7): 1-6.

[19] LI Qin, YI Xiangyi, LU Yuan, LI Gensheng, CHEN Wenling. The law of the hydrogen ion diffusion coefficient in acid rock reaction[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016,146(10):694-701.

[20] 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): 31-40.
WENG Jintao. Differential dissolution of calcite and dolomite[J]. Carsologica Sinica, 1984, 3(1): 31-40.

[21] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 蓝芙宁, 张连凯. 不同岩性试片溶蚀速率差异及意义[J]. 地球与环境, 2015, 43(4): 379-385.
HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, LIU Pengyu, LAN Fuyu, ZHANG Liankai. Dissolution Rate and It's Significance of Different Lithological Tablets[J]. Earth and Environment, 2015, 43(4): 379-385.

[22] LI Qin, CHEN Wenling, LU Yuan, XIA Qiangzhong. Etched surface morphology analysis experiments under different reaction rates[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 172: 517-526.

[23] 刘琦, 卢耀如, 张凤娥, 熊康宁. 动水压力作用下碳酸盐岩溶蚀作用模拟实验研究[J]. 岩土力学, 2010, 31(S1): 96-101.
LIU Qi, LIU Yaoru, ZHANG Fenge, XIONG Kangning. Study of simulation experiment for carbonate rocks dissolution under hydrodynamic pressure[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, 31(S1): 96-101.

[24] 陈卫昌, 李黎, 邵明申, 梁行洲, AFOLAGBOY Lekan Olatayo. 酸雨作用下碳酸盐岩类文物的溶蚀过程与机理[J]. 岩土工程学报, 2017, 39(11): 2058-2067.
CHEN Weichang, LI Li, SHAO Mingshen, LIANG Hangzhou, AFOLAGBOY Lekan Olatayo. Experimental study on carbonate dissolution and erosion effect under attack of simulated sulphuric acid rain[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, 39(11): 2058-2067.

[25] 汪杰, 宋卫东, 付建新. 考虑节理倾角的岩体损伤本构模型及强度准则[J]. 岩石力学与工程学报, 2018, 37(10): 2253-2263.
WANG Jie, SONG Weidong, FU Jianxin. A damage constitutive model and strength criterion of rock mass considering the dip angle of joints[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2018, 37(10): 2253-2263.

[26] 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.

[27] 佘敏, 寿建峰, 沈安江, 潘立银, 胡安平, 胡圆圆. 碳酸盐岩溶蚀规律与孔隙演化实验研究[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(4): 564-572.
SHE Min, SHOU Jianfeng, SHEN Anjiang, PAN Liyin, HU Pin-

gan, HU Yuanyuan. Experimental simulation of dissolution law and porosity evolution of carbonate rock[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(4): 564-572.

[28] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1): 24-31.
YAN Zhiwei. Effect of sulfate ions on the solubility of calcite and dolomite[J]. Carsologica Sinica, 2008, 27(1): 24-31.

[29] 林云, 任华鑫, 武亚遵, 贾方建, 刘朋, 梁家乐. 不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀过程试验模拟研究[J]. 水文地质工程地质, 2021, 48(2): 15-26.
LIN Yun, REN Huaxin, WU Yazun, JIA Fangjian, LIU Peng, LIANG Jiale. Experimental simulation of thw carbonate dissolution process under different occurrence conditions[J]. Hydrogeology& Engineering Geology, 2021, 48(2): 15-26.

[30] 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 温度及 CO_2 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 Pco_2 on the Solubility of Calcite and Dolomite[J]. Carsologica Sinica, 2009, 28(1): 7-10.

[31] 朱筱敏. 沉积岩石学(第 4 版)[M]. 石油工业出版社, 2008.
ZHU Xiaomin. Sedimentary Petrology(4th edition). [M]. Petroleum Industry Press, 2008.

[32] 陈如冰, 罗明明, 罗朝晖, 陈植华, 周宏. 三峡地区碳酸盐岩化学组分与溶蚀速率的响应关系[J]. 中国岩溶, 2019, 38(2): 258-264.
CHEN Rubing, LUO Mingming, LUO Zhaohui, CHEN Zhihua, ZHOU Hong. Response of chemical components of carbonate rocks to dissolution rate in Three Gorges area[J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(2): 258-264.

[33] 王楠棣, 石阳, 王姗姗, 郭杰. 酸岩表面反应速度常数与反应级数的解析关系[J]. 钻采工艺, 2017, 40(6): 56-59.
WANG Nandi, SHI Yang, WANG Shanshan, GUO Jie. Analytical relationship between the reaction rate constant and the number of reaction stages on the surface of acid rocks[J]. Drilling & Production Technology, 2017, 40(6): 56-59.

[34] LUO Zhifeng, CHENG Long, ZHAO Liqiang, XIE Yaozeng. Study on the mechanism of reactive acid transport in fractured two-mineral carbonate rocks[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 94: 104118.

[35] NOIRIEL Catherine, DENG Hang. Evolution of planar fractures in limestone: the role of flow rate, mineral heterogeneity and localtransportprocesses[J].ChemicalGeology,2018,497:100-114.

[36] FISCHER Cornelius, ARVIDSON Rolfs, LÜTTGE Andreas. How predictable are dissolution rates of crystalline material?[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2012, 98: 177-185.

[37] XU Peng, SHENG Mao, LIN Tianyi, LIU Qing Liu, WANG Xiaoguang, Waleed Ali Khan, XU Quan. Influences of rock microstructure on acid dissolution at a dolomite surface[J]. Geothermics, 2022, 100: 102324.

[38] YOO Hyunsang, KIM Youngmin, LEE Wonsuk, LEE Jeonghwan. An experimental study on acid-rock reaction kinetics using dolomite in carbonate acidizing[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 168: 478-494.

Study on laboratory acid erosion characteristics of carbonate rocks in different formations under hydrodynamic action

ZHANG Jiaxin，CHU Xuewei，FU Hai，ZHANG Qilin，ZONG Shaokang

（*College of Resources and Environmental Engineering*, *Key Laboratory of Karst Georesources and Environment* (*Guizhou University*), *Ministry of Education*, *Guiyang*, *Guizhou* 550025, *China*）

Abstract In Southwest China, carbonate rocks are extensively distributed, and their unique dissolution features pose significant challenges to engineering construction in this region. This study focused on Guizhou Province, located in the core area of the karst regions in Southwest China. A phosphogypsum stacking site with potential leakage risks and intense karst development in the surrounding area was selected as the study area. The pH values of the phosphogypsum leachate, measured in the field at the landfill, ranged from 1.12 and 2.64. The dissolution characteristics of carbonate rocks are expected to change in such an acidic environment. While existing studies have mainly investigated the dissolution effects on carbonate rocks by altering the single factor, the combined influence of lithology, fluid state, and acid concentration on carbonate rocks dissolution remains underexplored. In order to study the dissolution mechanism of carbonate rocks after the original environmental change, five strata samples in the area of Fuquan City, Guizhou Province were collected in this experiment. These samples included limestone of the Lower Triassic Maocaopu Formation (T_1m), dolomite of the Anshun Formation (T_1a), limestone of the Middle Triassic Qingyan Formation (T_2q^2), limestone of the Falang Formation (T_2f^2), and dolomite of the Late Aurora Dengying Formation (Z_2dy). Indoor dynamic simulation experiments on dissolution were carried out under different acid concentrations and hydrodynamic

conditions.

The research results show: (1) Compared with the rock samples of the Maocaopu Formation, which have a relatively uniform mineral composition with a calcite content of 96.72%, the Falang Formation contains 47.22% calcite and 51.93% dolomite. Differences in the connectivity of the contact surfaces between these minerals result in the easy detachment of the surface material from the rocks.

(2) At a pH value of 1, the difference in the amount of dissolution per unit area between limestone and dolomite is significant. The amount of dissolution per unit area of the dolomite from the Qingyan Formation, the Maocaopu Formation, and the Falang Formation increases by 12% to 32%, compared with that of dolomite from the Anshun Formation and the Dengying Formation. When the pH value is raised to 2, increasing the rotational speed of the disk does not result in a significant increase in the amount of dissolution per unit area for either limestone or dolomite.

(3) Under hydrodynamic conditions of 200 rpm, the CaO/MgO ratio of the dolomite from the Falang Formation is 17.83, with an acid-rock reaction rate constant of 0.964×10^{-6}. In contrast, the limestone from the Maocaopu Formation has a CaO/MgO ratio of 65.59 and an acid-rock reaction rate constant of 1.023×10^{-6}. Under hydrodynamic conditions of 400 rpm, the difference between the acid-rock reaction rate constants of the Falang Formation and the Maocaopu Formation is 5.38×10^{-6}. The difference in CaO/MgO ratios between the two formations is significant; however, the difference in acid-rock reaction rate constants of the Falang Formation and the Maocaopu Formation is not substantial under high hydrodynamic force. In conclusion, in acidic solutions, the chemical reaction rates (R) of the five rock groups follow the order: the Qingyan Formation>the Maocaopu Formation>the Falang Formation>the Anshun Formation>the Dengying Formation. During the dissolution of carbonate rocks, three factors interact: hydrodynamics, acid concentration, and lithology. Higher acid concentrations amplify the differences in dissolution caused by variations in hydrodynamic conditions. Conversely, increased hydrodynamic activities accentuate the influence of differences in tuff rock properties on dissolution. Under the erosive action of acidic water, the uneven erosion arises from differences in the properties of both the acid and the rock—such as compound content, mineral composition, and crystal morphology—resulting in the formation of irregular erosion channels.

Key words carbonate rocks, acid-rock reaction, micro-morphological change, chemical reaction rate, dissolution experiment

（编辑 张玲）