

不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀过程试验模拟研究

林云, 任华鑫, 武亚遵, 贾方建, 刘朋, 梁家乐

Experimental simulation of the carbonate dissolution process under different occurrence conditions

LIN Yun, REN Huaxin, WU Yazun, JIA Fangjian, LIU Peng, and LIANG Jiale

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202002001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

滑带土蠕变过程及微观结构演化分析

Creep process and the microstructural evolution of sliding-zone soil

周静静, 赵法锁, 袁湘秦, 祝艳波, 宋飞 水文地质工程地质. 2020, 47(3): 115-121

基于IPP图像处理的膨胀土微观结构定量研究

A quantitative study of microstructure of expansive soil based on IPP image processing

侯超群, 席瑶, 孙志彬, 高可可 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 156-156

某铁路隧道底鼓段粉砂质泥岩微宏观物理力学特性研究

A study of the micro-macro-physical and mechanical properties of silty mudstone in the bottom drum section of a railway tunnel

刘超, 袁伟, 路军富, 张钊 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 108-115

薄层灰岩浅部岩溶发育特征及分布模型

Development characteristics and distribution model of shallow karst in thin-bed limestones

张宽, 唐朝晖, 柴波, 孙巧, 张洁飞 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 167-174

可溶岩化学溶蚀试验方法研究综述

Advances in the chemical dissolution methods of soluble rocks

郭静芸, 毕鑫涛, 方然可, 李守定 水文地质工程地质. 2020, 47(4): 24-34

高含盐水泥土的力学特性及微观结构研究

Mechanical characteristics and microstructure of salt-rich cement-soil

邢皓枫, 张好, 李浩铭 水文地质工程地质. 2021, 48(3): 102-109



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202002001

不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀过程试验模拟研究

林云^{1,2}, 任华鑫¹, 武亚遵^{1,2}, 贾方建¹, 刘朋¹, 梁家乐¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454003;
2. 中原经济区煤层(页岩)气河南省协同创新中心, 河南焦作 454000)

摘要: 目前, 有关碳酸盐岩溶蚀过程的研究多集中在单一环境平衡状态下, 不同赋存环境、微观尺度上的研究较少。鉴于此, 为探讨不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀过程及微观变化特征, 借助研制的岩溶水系统不同赋存环境下水岩相互作用模拟装置, 选取典型岩溶水系统开放环境、半封闭环境与封闭环境的岩样, 以CO₂溶液为酸性流体介质, 开展室内溶蚀模拟试验, 研究岩溶水中特征组分的变化规律进行模拟实验, 并从宏观和微观尺度, 研究岩溶水系统不同赋存环境下的碳酸盐岩溶蚀变化特征。结果显示: 不同赋存环境下Ca²⁺、HCO₃⁻含量、饱和指数及pH值空间变化特征不同, 各特征组分均呈现出随径流方向、溶蚀时间逐渐增大的趋势。不同赋存环境下, 碳酸盐岩受水溶液中CO₂含量的影响, 在补给区的开放环境下溶蚀性最强, 形成连通性较高的溶孔、溶隙。碳酸盐岩总溶蚀率均值是半开放环境的1.43倍, 是封闭环境的2.70倍, 半封闭与封闭环境下碳酸盐岩溶蚀后的微观结构介于孤立微孔与完全连通性溶隙之间。此外随深度的变化溶蚀量呈逐渐减弱的趋势, 且浅部的变化更为明显。碳酸盐岩的溶蚀作用还受岩性控制, 其随岩石中CaO/MgO比值的增大而增强。

关键词: 赋存环境; 碳酸盐岩; 溶蚀特征; 微观结构

中图分类号: P642.25

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2021)02-0015-12

Experimental simulation of the carbonate dissolution process under different occurrence conditions

LIN Yun^{1,2}, REN Huaxin¹, WU Yazun^{1,2}, JIA Fangjian¹, LIU Peng¹, LIANG Jiale¹

(1. Institute of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454003, China;

2. Collaborative Innovation Center of Coalbed Methane and Shale Gas for Central Plains Economic Region, Jiaozuo, Henan 454000, China)

Abstract: At present, the researches on the dissolution process of carbonate rocks are mostly concentrated on a single environmental equilibrium state, and the researches in different occurrence environments and at a micro scale are relatively weak. In order to explore the dissolution process and the micro change characteristics of carbonate rocks in different occurrence environments, with the help of the developed simulation device of water-rock interaction in different occurrence environments of karst groundwater systems, the indoor dissolution simulation test of the representative rock samples of karst groundwater systems is carried out in the typical open environment, semi-closed environment and closed environment. CO₂ solution is used as the acid fluid medium. The changes and control factors of characteristic components in karst groundwater are examined, and the characteristics of the dissolution of representative minerals in different occurrence environments of karst groundwater systems are explored from the macro and micro perspectives. The results show that the spatial variation characteristics of the contents of Ca²⁺ and HCO₃⁻, saturation index and pH value are different in different

收稿日期: 2020-02-01; 修订日期: 2020-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41602265; 41502224); 河南省博士后基金项目(16A170012); 河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2019GGJS055)

第一作者: 林云(1983-)女, 博士, 副教授, 主要从事水文地质工程地质教学研究工作。E-mail: ylzz5211@sina.com

通讯作者: 武亚遵(1981-)男, 博士, 副教授, 主要从事水文地质工程地质教学研究工作。E-mail: wuyazun@163.com

occurrence environments, and each characteristic component presents an increasing trend with the runoff direction and dissolution time. Under the influence of the CO₂ in the aqueous solution, the carbonate rock has the strongest dissolution in the open environment of the supply area, forming the solution pores and openings with high connectivity. The average value of the total dissolution rate of the carbonate rock is 1.43 times that of the total dissolution rate in the semi-open environment, 2.70 times that of the total dissolution rate in the closed environment. The microstructure in the semi closed environment is between the two forms of the isolated micropores and the completely connected gaps. In addition, with the change of depth, the amount of dissolution decreases gradually, and the change of shallow part is more obvious. The dissolution of carbonate rocks is also controlled by lithology and increases with the increasing CaO/MgO ratio.

Keywords: occurrence environment; carbonate rock; corrosion characteristics; microstructure

我国北方贺兰山—六盘山以东, 阴山—沈阳以南, 淮河以北, 黄海—郯庐断裂以西的华北地台区内, 碳酸盐岩分布面积近 6.85×10⁵ km², 占全区总面积的 69%, 是我国第二大碳酸盐岩集中分布区^[1]。碳酸盐岩溶蚀形成的次生裂隙和洞穴不仅是灾害的孕育场所, 同时也是资源和能源的储存空间。据资料显示, 以碳酸盐岩为含油气层的油气储量, 占世界总储量的一半, 产量已达到总产量的 60% 以上^[2]。我国北方地区岩溶水资源丰富, 天然水资源总量 1.92×10¹⁰ m³/a^[3], 同时也是我国重要的煤炭能源基地。大约 70% 的煤炭资源赋存于此, 且多赋存于石炭—二叠系地层中^[4], 煤矿资源的开采受水害的威胁严重^[5]。碳酸盐岩溶蚀机理的研究对岩溶水赋存、运移具有重要的指导意义, 而室内溶蚀实验是进行溶蚀机理研究的一种简单可行的方法^[6]。

20 世纪 70 年代以来溶蚀实验研究发展较为迅速, 实验条件从起初的封闭体系、静态条件^[7-8]逐步向开放体系、流动条件^[9-10]转变。随着流动反应器的出现, 考虑动力学因素影响的实验逐渐增多。前人利用不同性质的溶液, 在不同的流速、pH 值、温度、压力等条件下进行了一系列的溶蚀实验^[11-15], 取得了一定的成果。但实验研究多建立在单一的封闭或开放环境平衡状态体系下, 对不同赋存环境非平衡状态体系、微观尺度研究较少。不同赋存环境下水-岩相互作用如何, 微观上有何变化特征, 目前仍不明了。为此, 本研究基于前人研究成果, 在野外调查取样的基础上, 采用室内动态溶蚀模拟试验、PHREEQC 水文地球化学模拟并结合扫描电镜等手段, 探讨不同赋存环境下水-岩相互作用, 分析碳酸盐岩溶蚀前、后微观下变化特征, 从微观角度揭示其对水化学演化的控制, 为煤矿突水水源的准确识别及区域岩溶水系统地下水资源的保护与利用提供理论依据。

1 试验方法

1.1 试验样品

沿地下水径流方向, 在裸露区(钻孔 1, 孔深 30.70 m, 地面高程 366 m)、覆盖区(钻孔 2, 孔深 136.67 m, 地面高程 255 m)、深埋区(钻孔 3, 孔深 460.61 m, 地面高程 235 m)各取一组岩样, 分别代表开放环境、半封闭环境、封闭环境(图 1)。岩样均采自奥陶系中统上马家沟组含水岩组(图 2)。



(a) 钻孔 1



(b) 钻孔 2



(c) 钻孔 3

图 1 钻孔岩心图

Fig. 1 Pictures of the borehole core

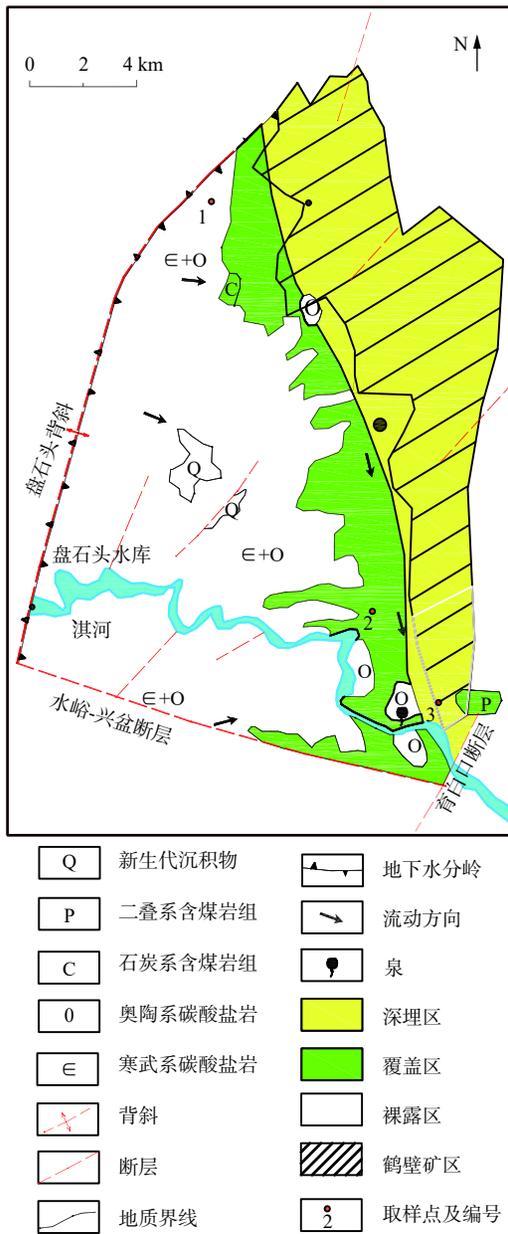


图 2 取样点水文地质图

Fig. 2 Hydrogeological map of the study area and location of the sampling points

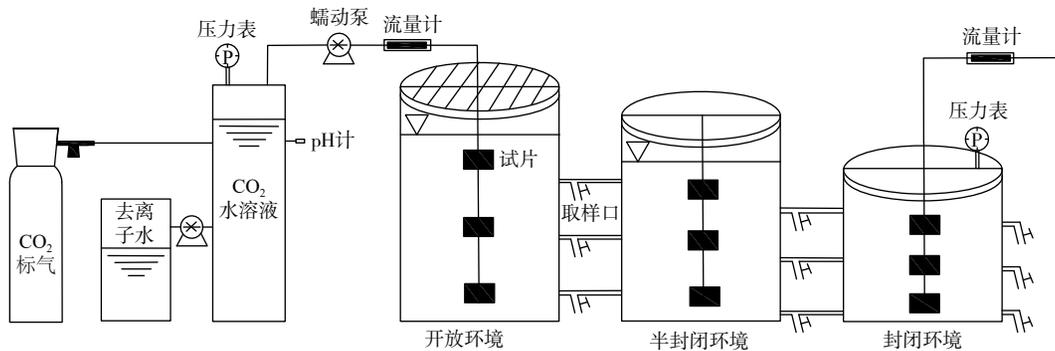


图 3 不同赋存环境下室内溶蚀模拟装置图

Fig. 3 Diagram showing the indoor corrosion simulation device under different occurrence conditions

将野外取得的碳酸盐岩岩样进行结构和成分分析, 并切割成实体几何尺寸为 $2\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的试样片, 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干 24 h , 用精密天平(型号 FPX-F, 精度 0.01 mg) 称重并记录。随后悬置于实验装置内(图 3)。

1.2 试验设备

为揭示不同赋存环境下碳酸盐岩的溶蚀特征, 设计并研制了试验装置(图 4)。该装置由水气混合系统、开放环境模拟系统、半封闭环境模拟系统、封闭环境模拟系统装置进行安装并连接, 可通过反应管上的取样口对溶液进行取样分析, 反应管均由亚克力玻璃材料制备而成。流速可通过玻璃转子流量计与蠕动泵共同调节。

1.3 试验流程

试验前, 制备岩样、烘干并称重(W_1), 将岩样分别放置于不同的模拟系统内。操控水气混合系统制备具有侵蚀性的水, 其从开放环境模拟系统进行补给, 经半封闭、封闭环境模拟系统后排出, 对岩样进行溶蚀试验。试验结束后, 取出岩样, 烘干并称重(W_2), 计算溶蚀量, 为消除体积差异的影响, 计算总溶蚀率^[16]。

1.4 溶液侵蚀性的控制

富含 CO_2 的大气降水是开放环境下最重要的溶解介质^[17]。试验初始溶液是常温、常压条件下, 通过水气混合系统向去离子水中通入一定配比的 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 混合气体, 得到 CO_2 分压为 500 Pa 的反应溶液。水气混合系统内设有 PSH-3BpH 计, 可准确监视制备碳酸水的 pH 值。流动的水有利于碳酸盐岩溶蚀作用的进行^[18], 为防止溶蚀液中 $\text{Ca}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ 系统达到饱和而阻碍水岩相互作用, 试验过程中不间断地向开放环境模拟装置中注入制备好的具有侵蚀性的水, 且流速保持恒定, 试验持续 80 h 。

1.5 各特征组分的测定

试验过程中定期采集溶液, 测定其电导率、pH 值、

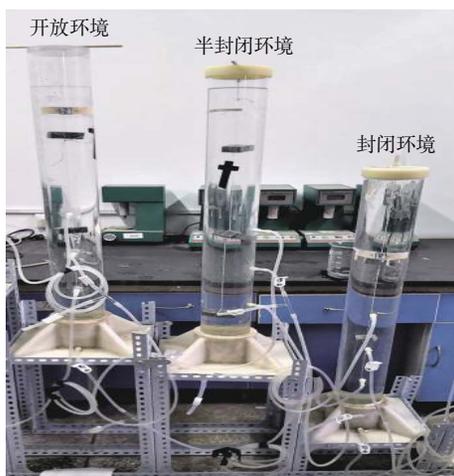


图 4 不同赋存环境下室内溶蚀模拟装置实体图

Fig. 4 Solid diagram of the indoor corrosion simulation device in different occurrence environments

温度、 HCO_3^- 浓度、 Ca^{2+} 浓度等。其中 pH 值采用上海精密科学仪器有限公司生产的雷磁 PSH-3BpH 计测定,测定前先用标准缓冲溶液对电极进行校正。温度、电导率采用 DDB-12L 笔式电导率仪测定。根据地下水水质检测方法 DZ/T 0064.49—93,采用滴定法测定 HCO_3^- ,检测下限为 5 mg/L。根据地下水水质检测方法 DZ/T 0064.13—93,采用乙二胺四乙酸二钠滴定法测定钙,测定范围为 4 ~ 200 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 岩样测试结果

试验前,岩样进行了显微镜薄片鉴定、X 射线衍射分析、扫描电镜观察,结果见表 1 和图 5。图 5(a) 为泥晶灰岩,其薄片特征为岩石缝合线发育,其中有铁泥质矿物沿缝合线充填,构成岩石之缝合线构造。图 5(b) 为泥微晶含石英白云岩,其薄片特征为岩石受应力作用微破裂,沿裂隙有次生方解石充填,零散分布。图 5(c) 为泥晶含云灰岩,其薄片特征为岩石缝合线发育,沿缝合线有铁泥质矿物充填,弱定向分布。

2.2 碳酸盐岩的溶蚀特征

试验一主要是探讨不同赋存环境对碳酸盐岩溶蚀的影响。所选岩样均为泥晶含云灰岩,将岩样在开放环境、半封闭环境、封闭环境模拟系统水位以下 20, 40, 60 cm 处各悬挂一块,对浅部与深部溶蚀液进行取样分析。由 CO_2 与去离子水制备的具有侵蚀性的水与碳酸盐岩相互作用后,溶蚀液的主要离子为 HCO_3^- 与 Ca^{2+} , Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、pH 值及饱和指数可综合反映碳酸盐岩的溶蚀过程及特征。试验结果显示,各特征组分均呈现出随径流方向、溶蚀时间逐渐增大的趋势,与野外地下水水文地球化学特征及反向模拟结果相符^[19-20]。但不同时期,不同赋存环境条件及不同深度各组分变化特征有所不同。

表 1 试验岩样岩性组分含量

Table 1 Statistics of lithologic components of the test rock samples

试验编号	采集位置	岩性	组分含量			矿物含量	
			CaO/%	MgO/%	酸不溶物/%	方解石/%	白云石/%
试验一	1	泥晶含云灰岩	53.21	0.139	1.23	91	6
	1	泥晶含云灰岩	53.21	0.139	1.23	91	6
	1	泥晶含云灰岩	53.21	0.139	1.23	91	6
试验二	2	泥晶灰岩	51.83	0.662	2.37	92	3
	3	泥微晶含石英白云岩	31.87	13.4	1.94	4	85

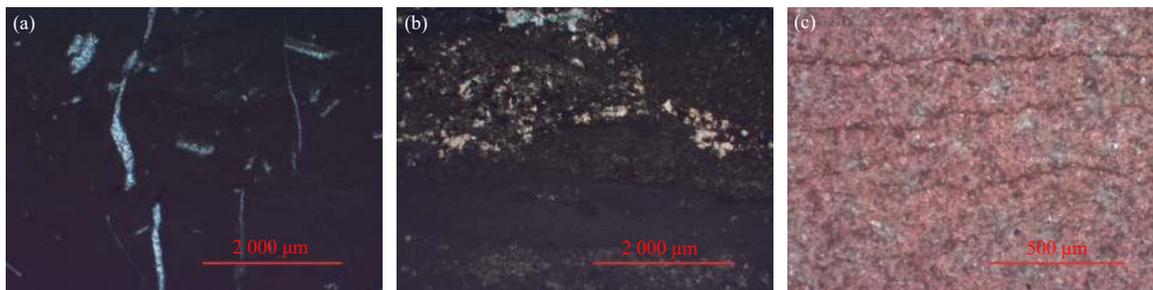


图 5 部分样品镜下薄片特征

Fig. 5 Microscopic characteristics of some samples

2.2.1 Ca²⁺、HCO₃⁻变化特征

前人的研究表明, Ca²⁺和HCO₃⁻与电导率存在一定的相关关系^[21],为简化讨论,依据试验测试结果建立Ca²⁺、HCO₃⁻含量与电导率C_{ond}之间存在的相关关系:

$$[Ca^{2+}] = 0.17C_{ond} + 4.8654, R^2 = 0.94$$

$$[HCO_3^-] = 0.47C_{ond} + 17.227, R^2 = 0.92$$

从时间尺度看,随着试验的进行,不同赋存环境下的Ca²⁺与HCO₃⁻波动均呈先上升后下降至稳定趋势。从空间尺度看,随着径流方向,不同阶段不同赋存环境的Ca²⁺与HCO₃⁻变化特征都具有一定的规律:试验前期Ca²⁺与HCO₃⁻浓度较大,开放环境下浓度最小,封闭环境下最大;试验中后期Ca²⁺与HCO₃⁻浓度减小并趋于稳定,且半封闭环境下浓度最小,封闭环境下最大。不同赋存环境下不同深度溶蚀液中的Ca²⁺与HCO₃⁻变化特征有所不同,从开放环境到半封闭环境再到封闭环境,浅部Ca²⁺与HCO₃⁻浓度呈现出逐渐小于深部的趋势。

(1)Ca²⁺变化特征

在试验不同阶段,溶蚀液中Ca²⁺浓度变化特征有所差异,见图6(a)。试验初期Ca²⁺浓度为18~50 mg/L,变化幅度较大,溶蚀液从开放环境、半封闭环境再到封闭环境,经水岩相互作用,Ca²⁺浓度持续增大近2倍,说明开放环境溶蚀强度较小,封闭环境较大;试验进行至中期以后,Ca²⁺浓度降低趋于稳定,其变化范围8~12 mg/L,半封闭环境下浓度最小,封闭环境最大,说明半封闭环境溶蚀强度较小,封闭环境较大。试验前期Ca²⁺浓度明显大于中期以后,这是由于试验前期新切割的岩样可溶性较强所导致。

不同赋存环境下,Ca²⁺浓度变化特征有所不同。开放环境溶蚀液的Ca²⁺浓度为4~35 mg/L,Ca²⁺浓度在14 h内逐渐上升至最大值35 mg/L,随后逐渐减小并趋于稳定(Ca²⁺浓度为7.33 mg/L),说明试验初期溶蚀反应较强。开放环境浅部与深部的Ca²⁺浓度变化特征基本相同,溶蚀强度无明显差异。

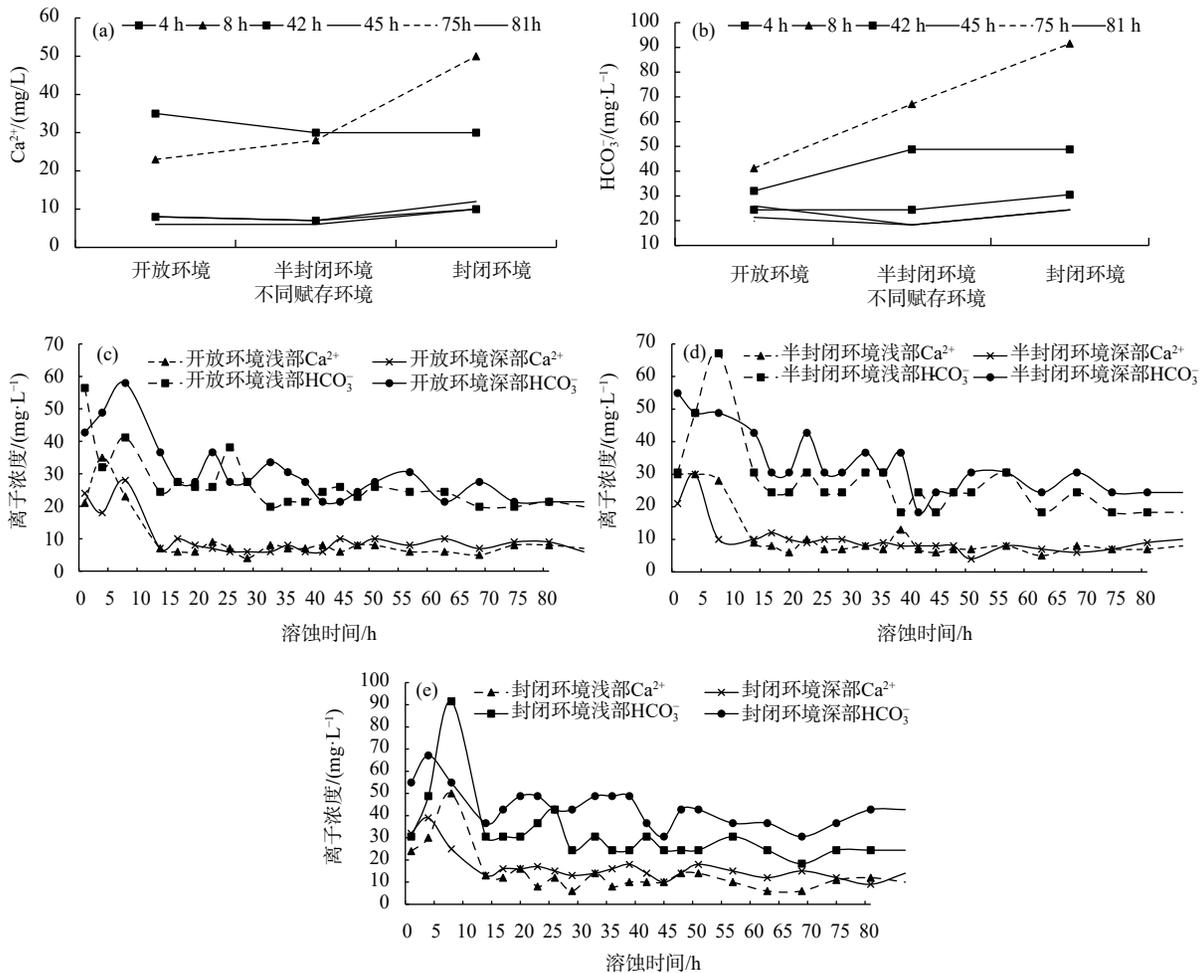


图6 不同赋存环境HCO₃⁻、Ca²⁺时空动态变化特征

Fig. 6 Spatio-temporal dynamic characteristics of the contents of HCO₃⁻ and Ca²⁺ in different environments

半封闭环境下, Ca^{2+} 浓度为 4 ~ 30 mg/L, 见图 6(d)。试验进行 5 h, Ca^{2+} 浓度达到最大值 30 mg/L 后逐渐降低趋于稳定(Ca^{2+} 浓度为 7.97 mg/L)。空间上, 深部 Ca^{2+} 浓度变化曲线上升趋势大于浅部, 随后浅部与深部 Ca^{2+} 浓度虽存在小幅波动, 但变化特征基本相同。

封闭环境下, Ca^{2+} 浓度为 6 ~ 50 mg/L, 见图 6(e)。试验前 15 h 内 Ca^{2+} 浓度先上升至最大值 50 mg/L 后又减小趋于稳定(为 12.42 mg/L)。空间尺度上, 深部溶蚀液 Ca^{2+} 浓度先于浅部上升至最大值, 且到达稳定值后浅部 Ca^{2+} 浓度小于深部, 这说明后期深部溶蚀量多于浅部。

(2) HCO_3^- 变化特征

在试验不同阶段, 溶蚀液中 HCO_3^- 浓度变化有所不同, 见图 6(b)。试验前期, 由于新切割的岩样溶蚀性较强, HCO_3^- 浓度较大, 其变化范围为 30 ~ 92 mg/L, 从开放环境至封闭环境, HCO_3^- 浓度持续增大。但中后期岩样溶蚀性逐渐减弱, 浓度下降趋于稳定, 其变化范围为 20 ~ 30 mg/L, 不同赋存环境 HCO_3^- 浓度关系为: 半封闭环境下最小, 封闭环境下最大, 说明半封闭环境溶蚀性较弱, 流动状态封闭环境下较强。

开放环境下, 溶蚀液中 HCO_3^- 浓度为 19.83 ~ 57.97 mg/L, 17 h 内先增至最大值后减小至稳定(HCO_3^- 浓度为 25.34 mg/L), 见图 6(c)。从空间尺度看, 浅部溶蚀液 HCO_3^- 浓度先于深部到达最大值后逐渐减小, 其平均浓度略低于深部。

半封闭环境下, HCO_3^- 浓度为 18.31 ~ 67.12 mg/L, 见

图 6(d)。从时间尺度看, HCO_3^- 浓度随试验的进行表现为先增大后减小。从空间尺度看, 深部溶蚀液的 HCO_3^- 浓度在溶蚀 1 h 后便到达最大值, 然后呈逐渐降低趋势, 而浅部浓度 8 h 内不断上升, 随后逐渐减小至相对稳定状态(浓度为 26.44 mg/L), 且浅部浓度小于深部。

封闭环境下, HCO_3^- 浓度为 18.31 ~ 91.53 mg/L, 见图 6(e)。随着试验的进行, HCO_3^- 浓度在 14 h 内先上升后下降, 随后趋于稳定(HCO_3^- 浓度为 34.58 mg/L)。从空间尺度看, 深部溶蚀液的 HCO_3^- 浓度在岩样溶蚀 4 h 上升至最大值随后开始逐渐减小, 浅部 HCO_3^- 浓度试验 8 h 到达最大值, 且浅部浓度明显小于深部, 说明碳酸盐岩浅部溶蚀量少于深部。

2.2.2 pH 值变化特征

pH 值是水酸碱度的衡量指标, 其变化主要受水体温度、 H^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子等指标影响。不同赋存环境下溶蚀液 pH 随时间、空间变化特征见图 7。

开放环境 pH 值为 6 ~ 6.79, 见图 7(a)。溶液呈弱酸性, 随着试验进行 pH 值不断增大, 到 20 h 时到达最大值 6.79, 而后开始减小; 到 45 h 时又开始持续上升, 出现这样波动的原因是试验刚开始时具有侵蚀性的水与岩样不断相互作用使 pH 不断上升, 溶蚀一定时间后, 碳酸盐岩易溶部分多数已被溶解, 随着系统碳酸水的补给, pH 下降, 溶液侵蚀性增强, 溶蚀作用也随之增强, 碳酸盐岩矿物溶蚀释放出二价阳离子与 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 反应生成碳酸盐, 从而导致各区溶蚀液

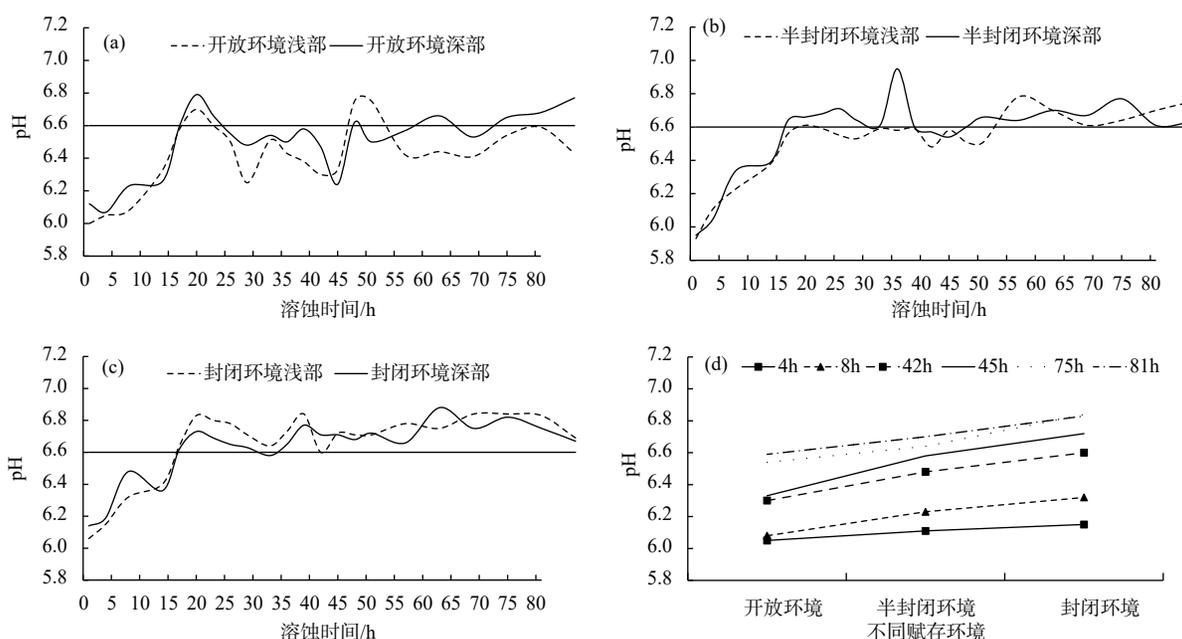


图 7 pH 值时空动态变化特征

Fig. 7 Dynamic characteristics of pH value in time and space

表 3 试验变量表
Table 3 Test variables

试验批号	赋存环境	岩样岩性	pH	溶蚀时间/h	岩块表面流速/(m·s ⁻¹)	介质
试验一	开放环境	泥晶含云灰岩	6	80	5.4×10 ⁻³	碳酸水
	半封闭环境	泥晶含云灰岩				
	封闭环境	泥晶含云灰岩				
试验二	开放环境	泥晶含云灰岩	6	80	5.4×10 ⁻³	碳酸水
	半封闭环境	泥晶灰岩				
	封闭环境	泥微晶含石英白云岩				

表 4 不同赋存环境下岩样溶蚀结果

Table 4 Dissolution results of the rock samples in different environments

试验号	埋深	开放环境		半封闭环境		封闭环境	
		总溶蚀率/ (mg·cm ⁻²)	剥蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	总溶蚀率/ (mg·cm ⁻²)	剥蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	总溶蚀率/ (mg·cm ⁻²)	剥蚀速率/ (mm·a ⁻¹)
试验一	20 cm	3.19	1.34	2.11	0.89	1.85	0.78
	40 cm	3.24	1.36	2.23	0.94	1.87	0.79
	60 cm	2.42	1.02	2.34	0.99	2.27	0.96
	均值	2.95	1.24	2.23	0.94	2.00	0.84
试验二	20 cm	2.74	1.15	0.58	0.24	0.68	0.29
	40 cm	3.52	1.48	1.60	0.67	0.60	0.25
	60 cm	3.42	1.44	1.18	0.50	0.56	0.24
	均值	3.23	1.36	1.12	0.47	0.61	0.26

(0.94 mm/a)相比,开放环境下总溶蚀率为 2.95 mg/cm² (1.24 mm/a),是其 1.33 倍。封闭环境总溶蚀率为 2.00 mg/cm² (0.84 mm/a),开放环境是其 1.48 倍,即开放环境溶蚀性最强,半封闭环境次之,封闭环境最弱。这与其溶蚀液饱和指数表现特征一致(图 8)。不同深度总溶蚀率为:开放环境岩样总溶蚀率随着埋深的增大,中部岩样总溶蚀率最大,深部最小;半封闭环境与封闭环境岩样总溶蚀率随着埋深的增加而增大。

图 9(b)为试验二岩样总溶蚀率变化特征(不同岩性组, pH=6, 30 ℃),即开放环境溶蚀性最强,封闭环境最弱。与半封闭环境总溶蚀率 1.12 mg/cm² (0.47 mm/a)相比,开放环境总溶蚀率 3.23 mg/cm² (1.36 mm/a),是其 2.88 倍,与试验一结果差异不大。封闭环境总溶蚀率 0.61 mg/cm² (0.26 mm/a),开放环境是其 5.30 倍,其总溶蚀率明显小于试验一岩样。由图 9 可以较直观看出,两组试验总溶蚀率均值在岩性相同的开放环境模拟系统几乎没有差异,但在岩性不同的半封闭环境与封闭环境模拟系统,试验二岩样的总溶蚀率均值逐渐小于试验一。碳酸盐岩溶蚀作用主要是岩石中方解石与白云石的溶解,矿物成分 CaO 和 MgO 的百分比含量指示着岩石中方解石和白云石的含量。岩石中 CaO 含量高能促进溶蚀作用, MgO 含量高却会抑制溶蚀作用^[22]。从表 1 可以看出,试验二从半封闭环境模拟系

统的泥晶灰岩到封闭环境模拟系统的泥微晶含石英白云岩, CaO 含量逐渐减少, MgO 含量逐渐增加。因此,试验二半封闭环境与封闭环境碳酸盐岩溶蚀能力较试验一均减弱。

由两组试验模拟结果可以看出,在碳酸盐岩溶蚀的过程中,赋存环境是其溶蚀行为的一个重要控制条件,实质就是环境气体总量这一影响因素。前人的研究较多是关于流速、pH 值、温度、压力等对溶蚀的影响^[12, 23-25],对不同赋存环境的差异性研究较少。在岩溶研究领域, V_g/V_l 比值作为区分开放体系和封闭体系的标准, V_g 代表体系下气体体积, V_l 代表流体体积(当 V_g/V_l 比值较大时,意味着气体含量较高)^[26]。两组试验结果显示:开放环境溶蚀性最强,半封闭环境次之,封闭环境最弱。这种溶蚀的差异性是因为在开放环境下中,接受补给的具有侵蚀性的水来源稳定丰富, V_g/V_l 比值大,且水与空气中的 CO₂ 存在交换反应,这与自然环境中岩溶环境的溶蚀作用较吻合,而半封闭环境与封闭环境下, CO₂ 不能直接通过交替作用补给含水层内,为 CO₂ 封闭体系,岩溶水化学作用消耗的是溶于水中的 CO₂,其实质仍是中和作用,影响了碳酸盐岩溶蚀作用,导致从半封闭环境溶蚀作用明显减弱。由图 9(a)可以看出,不同赋存环境下深部岩样总溶蚀率变化明显小于浅部和中部,这是由于沿

着径流方向, CO₂ 系统的封闭性逐渐加强, 岩石孔隙中保存的气体量和流量相对十分有限, V_g/V_l 比值应该很小。

2.3.2 微观形貌演化

大量的研究表明: 在一定尺度内, 地质现象的微观特征与宏观特征存在着自相似性, 而且微观现象常常反映着宏观现象的本质特征^[27]。采用扫描电镜(SEM)对溶蚀试验前后岩样微观变化特征进行观察。试验二岩样的溶蚀结果显示: 各岩样在酸性环境下发生明显的溶蚀现象, 主要表现为沿粒间、晶间孔隙或晶体结合面渗透溶蚀, 孔隙逐渐扩大延伸, 开放环境溶蚀

较强烈, 半封闭、封闭环境次之。

开放环境 40 cm 处岩样为泥晶含云灰岩, 岩样总溶蚀率为 3.42 mg/cm²(1.44 mm/a)。溶蚀前泥晶含云灰岩(图 10a)矿物颗粒紧密排列, 晶体等呈颗粒状, 见少量晶间微孔。经碳酸水溶蚀, 低晶格能矿物方解石与水分子形成的电位差大于白云石, 前者优先被溶蚀, 白云石晶体呈不规则状突出岩石表面, 溶蚀作用常沿晶体表面进行, 晶面上形成一些细小的裂隙或无规则的溶孔(图 10b), 造成该现象的原因是受选择性溶蚀的控制, 白云石矿物相对方解石稳定^[28-33]。由于白云石晶格能大于方解石, 根据费尔斯曼公式, 计算

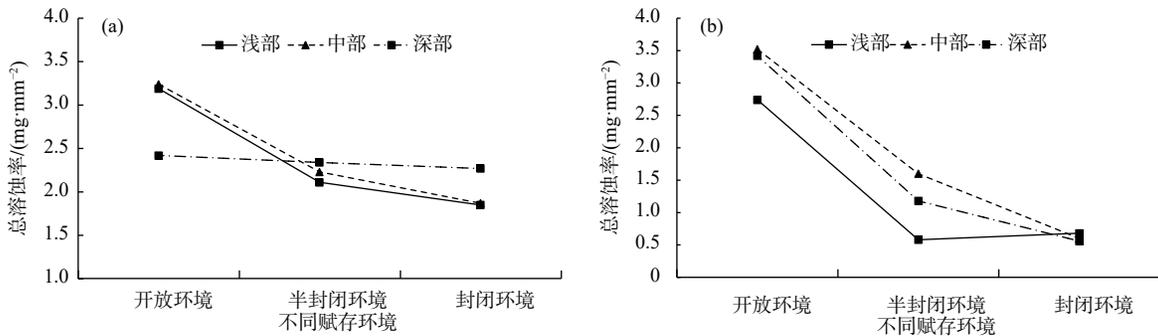


图 9 总溶蚀率变化特征图

Fig. 9 Change characteristics of the total solution rate

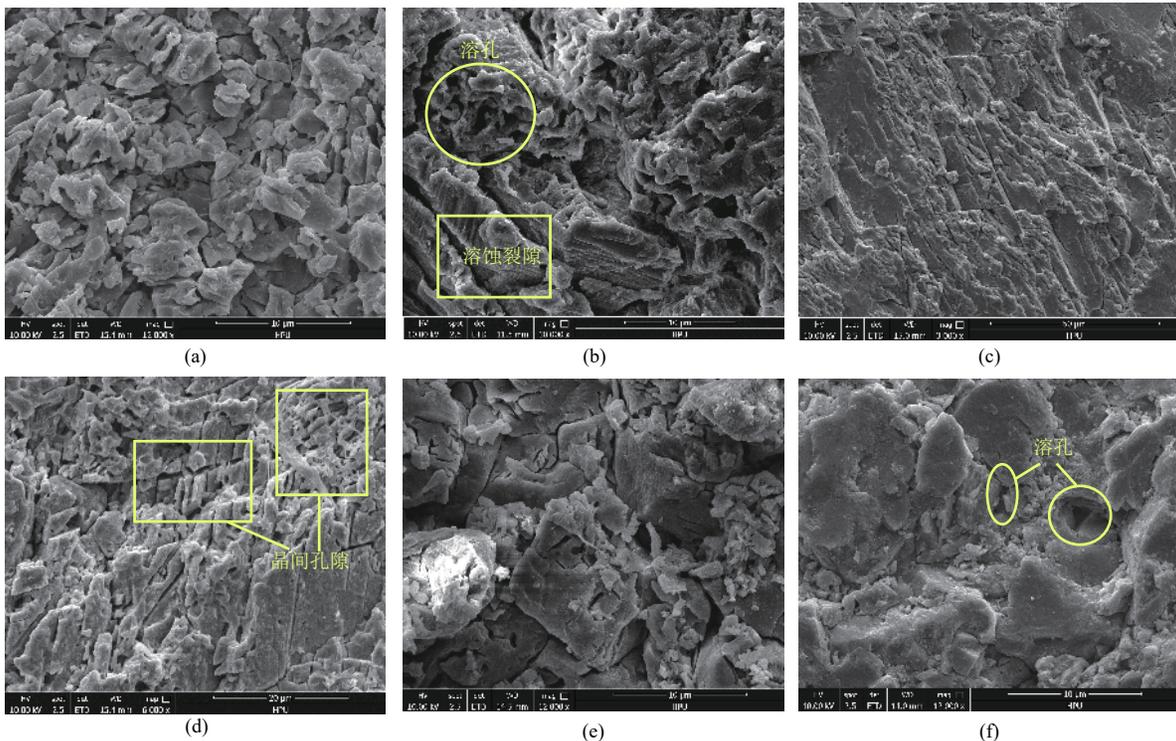


图 10 开放环境泥晶白云灰岩、半封闭环境泥晶灰岩和封闭环境泥微晶含石英白云岩溶蚀前、后微观变化特征

Fig. 10 Microscopic change characteristics before and after dissolution of micrite dolomite in the open environment, micrite limestone in the semi-closed environment and micrite quartz-bearing dolomite in the closed environment

方解石的晶格能为 647.93 kcal, 计算白云石的晶格能为 1 385.50 kcal, 故白云石溶解速度慢, 微观溶蚀分异性明显, 方解石被选择性溶蚀, 白云质成分残留成骨架状结构。

半封闭环境模拟系统 40 cm 处岩样为泥晶灰岩, 岩样总溶蚀率 0.58 mg/cm^2 (0.24 mm/a)。泥晶灰岩溶蚀前(图 10c)表面平直规则, 有多组解理面。溶蚀作用后(图 10d), 由于选择性溶蚀作用的控制, 多组解理面情况下, 溶蚀作用沿 2 组互相正交解理面发生, 且形成互相正交的“刀砍状”溶痕, 整个岩样表面难以形成平整统一的溶蚀面。

封闭环境模拟系统岩样为泥微晶含石英白云岩(图 10e), 岩样总溶蚀 0.60 mg/cm^2 (0.25 mm/a)。亮晶部分矿物被溶蚀后现粒间溶孔, 颗粒结构被破坏(图 10f)。

碳酸盐岩微观溶蚀特征反应了岩溶发育的程度和阶段, 在具有侵蚀性的水作用下微观变化可概括为: 在水岩作用过程中, 岩样内部孔隙、裂隙逐渐发育、扩展, 矿物颗粒逐渐分解, 颗粒结构被破坏。各类空隙中以开放环境连通性较强的溶孔、溶隙, 对地下水渗流最为有利, 构成了含水介质中的有效孔隙。半封闭环境与封闭环境溶蚀程度介于单个孤立微孔与完全连通性溶隙之间, 半封闭环境溶蚀程度强于封闭环境。

3 结论

采用自主设计的试验设备平台完成了岩溶水系统不同赋存环境下溶蚀试验。对不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀影响因素进行研究, 并对溶蚀试验溶蚀液水化学特征进行分析, 得出如下结论:

(1) 碳酸盐岩受赋存环境的影响在开放环境溶蚀性最强, 半封闭环境次之, 封闭环境最弱, 试验显示开放环境下岩样总溶蚀率均值是半开放环境的 1.43 倍, 是封闭区的 2.70 倍。 CO_2 交换反应是其主要影响因素。开放环境深部压力小于封闭环境, 深部溶蚀随径流方向逐渐增强, 浅中部逐渐减弱, 不同赋存环境对浅部、中部碳酸盐岩溶蚀的影响较大。

(2) 不同赋存环境下, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、pH 值及饱和度变化特征表现为: 各特征组分均呈现出随径流方向、溶蚀时间逐渐增大的趋势。

(3) 在不同赋存环境下, 碳酸盐岩的溶蚀作用还受岩性控制, 随岩石中 CaO/MgO 比值的增大溶蚀作用增强。在半封闭环境下 CaO/MgO 比值为 383, 较比

值为 78 时增大近 1.99 倍, 在封闭环境下 CaO/MgO 比值为 383, 较比值为 2 时增大近 3.28 倍。

(4) 不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀微观形貌特征显示: 开放环境下形成连通性较强的溶孔、隙, 对地下水渗流最为有利。半封闭环境下岩样表面形成不平整的溶痕, 封闭环境下岩样溶蚀后形成粒间溶孔, 颗粒结构轻微破坏, 半封闭及封闭环境下岩样溶蚀程度均显著弱于开放环境。

参考文献 (References) :

- [1] 梁永平, 赵春红. 中国北方岩溶水功能[J]. 中国矿业, 2018, 27(增刊2): 297 - 299. [LIANG Yongping, ZHAO Chunhong. Karst water function in northern China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(Sup2): 297 - 299. (in Chinese with English abstract)]
- [2] 柳广弟. 石油地质学[M]. 4版. 北京: 石油工业出版社, 2009: 153 - 165. [LIU Guangdi. Petroleum geology [M]. 4th ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 153 - 165. (in Chinese)]
- [3] 李振拴. 中国北方喀斯特水源地勘探方法研究[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2000. [LI Zhenshan. Study on the exploration method of karst water source in North China[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2000. (in Chinese with English abstract)]
- [4] 韩德馨, 杨起. 中国煤田地质学[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1984. [HAN Dexin, YANG Qi. China coalfield geology[M]. Beijing: Coal Industry Press, 1984. (in Chinese)]
- [5] 武强, 董东林, 傅耀军, 等. 煤矿开采诱发的水环境问题研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(1): 19 - 22. [WU Qiang, DONG Donglin, FU Yaojun, et al. Research on water pollution induced by coal mining[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 31(1): 19 - 22. (in Chinese with English abstract)]
- [6] BISCHOFF J L, DICKSON F W. Seawater-basalt interaction at 200 °C and 500 bars: Implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry[J]. Earth & Planetary Science Letters, 1975, 25(3): 385 - 397.
- [7] 张寿越. 碳酸岩系的溶蚀与岩溶的发育——以湖北、四川、广西等省(区)为例[J]. 地质学报, 1979, 53(3): 247 - 261. [ZHANG Shouyue. The corrosion of carbonate rocks and development of karst (with Hubei, Sichuan, Guangxi as examples)[J]. Acta Geological Sinica, 1979, 53(3): 247 - 261. (in Chinese)]
- [8] DOVE P M, CRERAR D A. Kinetics of quartz dissolution

- in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 955 – 969.
- [9] 韩宝平. 任丘油田碳酸盐岩溶蚀实验研究[J]. 中国岩溶, 1988, 7(1): 83 – 90. [HAN Baoping. Study on the simulation of carbonate rock' s corrosion in Renqiu oilfield[J]. *Carsologica Sinica*, 1988, 7(1): 83 – 90. (in Chinese with English abstract)]
- [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. (in Chinese with English abstract)]
- [11] 于爽, 严毅萍, 张春来, 等. 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, et al. Experimental study on carbonate dissolution rate influenced by acid rain[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2011, 31(4): 539 – 544. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 范明, 蒋小琼, 刘伟新, 等. 不同温度条件下CO₂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, et al. Dissolution of carbonate rocks in CO₂ solution under the different temperatures[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(6): 825 – 830. (in Chinese with English abstract)]
- [13] 余敏, 寿建峰, 沈安江, 等. 从表生到深埋藏环境下有机酸对碳酸盐岩溶蚀的实验模拟[J]. *地球化学*, 2014, 43(3): 276 – 286. [SHE Min, SHOU Jianfeng, SHEN Anjiang, et al. Experimental simulation of dissolution for carbonate rocks in organic acid under the conditions from epigenesis to deep burial environments[J]. *Geochimica*, 2014, 43(3): 276 – 286. (in Chinese with English abstract)]
- [14] 郭静芸, 毕鑫涛, 方然可, 等. 可溶岩化学溶蚀试验方法研究综述[J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(4): 24 – 34. [GUO Jingyun, BI Xintao, FANG Ranke, et al. Advances in the chemical dissolution methods of soluble rocks[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020, 47(4): 24 – 34. (in Chinese with English abstract)]
- [15] 黄荷, 陈植华, 王涛, 等. 岩溶矿区水文地球化学特征及其水源指示意义[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(1): 19 – 26. [HUANG He, CHEN Zhihua, WANG Tao, et al. Groundwater source identification in carbonate-hosted deposit using hydrogeochemistry, hydrogen and oxygen isotope method[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(1): 19 – 26. (in Chinese with English abstract)]
- [16] 王兴山, 张捷, 秦中. 岩石侵蚀速率测算方法研究综述及展望[J]. *地球科学进展*, 2013, 28(4): 447 – 454. [WANG Xingshan, ZHANG Jie, QIN Zhong. Methods for measuring erosion rate of rock: an overview[J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(4): 447 – 454. (in Chinese with English abstract)]
- [17] LIN Y, REN H X, WU Y Z, et al. The evolution of hydrogeochemical characteristics of a typical piedmont karst groundwater system in a coal-mining area, Northern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78(18): 1 – 17.
- [18] 唐伟, 曹建华, 杨会, 等. 外源水对碳酸盐侵蚀速率研究——以桂林毛村地下河为例[J]. *地球与环境*, 2014, 42(2): 207 – 212. [TANG Wei, CAO Jianhua, YANG Hui, et al. Research on carbonate rock corrosion rate by allogenic water as exemplified by the Maocun subterranean river in Guilin[J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(2): 207 – 212. (in Chinese with English abstract)]
- [19] 武亚遵, 潘春芳, 林云, 等. 鹤壁矿区奥陶系灰岩地下水水文地球化学特征及反向模拟[J]. *水资源与水工程学报*, 2018, 29(4): 25 – 32. [WU Yazun, PAN Chunfang, LIN Yun, et al. Hydrogeochemical characteristics and its reverse simulation of Ordovician Limestone groundwater in Hebi Mining area[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2018, 29(4): 25 – 32. (in Chinese with English abstract)]
- [20] 武亚遵, 潘春芳, 林云, 等. 典型华北型煤矿区主要充水含水层水文地球化学特征及控制因素[J]. *地质科技情报*, 2018, 37(5): 191 – 199. [WU Yazun, PAN Chunfang, LIN Yun, et al. Hydrogeochemical characteristics and controlling factors of main water filled aquifers in the typical North China coalfield[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2018, 37(5): 191 – 199. (in Chinese with English abstract)]
- [21] 刘再华, Chris GROVES, 袁道先, 等. 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, 30(4): 13 – 18. [LIU Zaihua, GROVES C, YUAN Daoxian, et al. 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, 30(4): 13 – 18. (in Chinese with English abstract)]
- [22] 陈如冰, 罗明明, 罗朝晖, 等. 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, et al. Response relationship between chemical composition and dissolution rate of carbonate rocks in the Three Gorges Area [J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(2): 258 – 264. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 苏悦, 胡晓农, 曹建华, 等. 桂林市毛村流域碳酸盐岩溶蚀实验研究 [J]. 煤炭技术, 2019, 38(1): 63 – 65. [SU Yue, HU Xiaonong, CAO Jianhua, et al. Experimental research on carbonate rock erosion by Maocun river basin in Guilin [J]. Coal technology, 2019, 38(1): 63 – 65. (in Chinese with English abstract)]
- [24] 闫志为, 张志卫, 王佳佳. 硫酸水对方解石和白云石矿物的溶蚀作用 [J]. 水资源保护, 2009, 25: 79 – 82. [YAN Zhiwei, ZHANG Zhiwei, WANG Jiajia. Corrosion of calcite and dolomite in sulfuric acid water [J]. Water Resources Protection, 2009, 25: 79 – 82. (in Chinese with English abstract)]
- [25] 余敏, 寿建峰, 贺训云, 等. 碳酸盐岩溶蚀机制的实验探讨: 表面溶蚀与内部溶蚀对比 [J]. 海相油气地质, 2013, 18(5): 55 – 61. [SHE Min, SHOU Jianfeng, HE Xunyun, et al. Experiment of dissolution mechanism of carbonate rocks: surface dissolution and internal dissolution [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2013, 18(5): 55 – 61. (in Chinese with English abstract)]
- [26] 刘再华, W. Dreybrodt, 韩军, 等. $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 岩溶系统的平衡化学及其分析 [J]. 中国岩溶, 2005, 24(1): 3 – 16. [LIU Zaihua, W Dreybrodt, HAN Jun, et al. Equilibrium chemistry of the $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system and discussions [J]. Carsologica Sinica, 2005, 24(1): 3 – 16. (in Chinese with English abstract)]
- [27] 曹建华, 王福星, 何师意, 等. 广西弄岗自然保护区碳酸盐岩表面内生地衣保水性岩溶意义 [J]. 地球学报, 1995, 16(4): 419 – 431. [CAO Jianhua, WANG Fuxing, HE Shiyi, et al. Hydrological effect and karst significance of endolithic lichens on the surface of carbonate rocks in the Longgang natural reserve, Guangxi [J]. Journal of Earth, 1995, 16(4): 419 – 431. (in Chinese)]
- [28] 翁金桃. 桂林岩溶与碳酸盐岩 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1987: 1 – 180. [WENG Jintao. Karst and carbonate rocks in Guilin [M]. Chongqing: Chongqing Press, 1987: 1 – 180. (in Chinese)]
- [29] 余道道, 史文兵, 王小明, 等. 基于数字图像处理技术的溶蚀岩体细观变形破坏机制模拟研究 [J]. 中国岩溶, 2020, 39(3): 409 – 416. [YU Xiaoxiao, SHI Wenbing, WANG Xiaoming, et al. Simulation on mesoscopic deformation and failure mechanism of dissolved rock mass using digital image processing technology [J]. Carsologica Sinica, 2020, 39(3): 409 – 416. (in Chinese with English abstract)]
- [30] 武亚遵, 林云, 万军伟, 等. 酸盐岩单裂隙渗流—溶蚀耦合模型及其参数敏感性分析 [J]. 中国岩溶, 2016, 35(1): 81 – 86. [WU Yazun, LIN Yun, WAN Junwei, et al. Coupled fluid flow and dissolution model and associated parameter sensitivity analysis in a single carbonate rock fracture [J]. Carsologica Sinica, 2016, 35(1): 81 – 86. (in Chinese with English abstract)]
- [31] 毛亮, 于青春, 王敬霞, 等. 降雨对裂隙型岩溶含水系统演化影响的数值模拟研究 [J]. 中国岩溶, 2017, 36(1): 42 – 48. [MAO Liang, YU Qingchun, WANG Jingxia, et al. Numerical simulation of precipitation impact on fractured karst system evolution [J]. Carsologica Sinica, 2017, 36(1): 42 – 48. (in Chinese with English abstract)]
- [32] SONG Chao, LIU Changli, ZHANG Yun, et al. Impact of animal manure addition on the weathering of agricultural lime in acidic soils: The agent of carbonate weathering [J]. Journal of Groundwater Science and Engineering, 2017, 5(2): 202 – 212.
- [33] LIU Changli, ZHANG Yun, SONG Chao, et al. Effect of Farmyard Manure Application on Dissolution of Carbonate Rocks and Its Eco-environmental Impact [J]. Journal of Groundwater Science and Engineering, 2013, 1(1): 60 – 69.

编辑: 张若琳