DOI: 10.16031/j.cnki.issn.1003-8035.2021.04-10

基于室内试验的四川峨眉—汉源高速廖山隧道 碳酸盐岩溶蚀特征分析

李华明¹,蔡乐军¹,陈南南²,黄 平¹,李芳涛² (1. 四川乐汉高速公路有限责任公司,四川峨眉山 614000; 2. 长安大学建筑工程学院,陕西西安 710061)

摘要:廖山隧道是峨汉高速的控制性工程之一,隧址区岩溶地质条件复杂,为了深入研究隧址区碳酸盐岩的溶蚀特征,文章以隧址区中生界三叠系中统雷口坡组典型白云质灰岩、灰岩及钙质泥岩试样为研究对象,开展静态溶蚀试验,定量分析了碳酸盐岩溶蚀速率特征及相关影响因素,最后定性探讨了扫描电镜下试样溶蚀过程的微观结构变化。结果表明:(1)试验条件下(20℃、1 atm、乙酸溶液、pH=5.30、静态溶蚀),隧址区雷口坡组灰岩溶蚀速率约3.48 mm/a,白云质灰岩溶蚀速率约1.57 mm/a,钙质泥岩溶蚀速率约0.90 mm/a;(2)碳酸盐岩的溶蚀受矿物组分及溶蚀环境控制,相同溶蚀环境下,溶蚀速率与方解石含量呈正相关,与白云石含量及溶蚀介质 PH 值呈负相关,总体上具有灰岩>白云质灰岩>钙质泥岩的特征;(3)有机酸与无机酸环境下灰岩溶蚀速率差异不大,总体趋势相同,而中性盐溶液与碱性环境则对灰岩溶蚀起到不同程度的抑制作用;(4)碳酸盐岩具有优先沿矿物成分、岩石微结构选择性溶蚀的特征,主要矿物含量的不同也使得碳酸盐岩的微观溶蚀过程存在一定差异。

关键词:廖山隧道;碳酸盐岩;溶蚀速率;溶蚀特征;静态溶蚀 中图分类号: P642.25 文献标志码: A 文章编号: 1003-8035(2021)04-0073-12

Experimental analysis on dissolution characteristics of carbonate rocks in Liaoshan tunnel of Emei–Hanyuan expressway in Sichuan Province

LI Huaming¹, CAI Lejun¹, CHEN Nannan², HUANG Ping¹, LI Fangtao²

Sichuan Lehan Expressway Limited Liability Company, E-meishan, Sichuan 614000, China;
 School of Civil Engineering, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710061, China)

Abstract: The Liaoshan tunnel is one of the controlling projects of the E-han expressway, the karst geological conditions in the tunnel site area are complex. In order to deeply study the characteristics of carbonate dissolution in the field, this paper takes the typical dolomitic limestone, limestone and calcareous mudstone samples of the Mesozoic Triassic Middle Leikoupo Formation in the tunnel site area as the research object to carry out the static corrosion simulation experiment. The characteristics of dissolution rate of carbonate rock and related factors are analyzed quantitatively, and the changes of microstructure in the process of sample dissolution under SEM are discussed qualitatively. The results show that: (1) Under the experimental conditions (20 $^{\circ}$ C, 1 atm, acetic acid solution, pH \approx 5.30, static dissolution), the dissolution rate of limestone in Leikoupo

收稿日期: 2020-10-12;修订日期: 2020-11-10

基金项目: 峨眉至汉源高速公路工程科研项目(LH-HT-45)

第一作者:李华明 (1977-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事地下工程与岩土工程相关领域的科研与生产工作。E-mail: hmli19770604@ 164.com

通讯作者: 陈南南 (1993-), 男, 硕士, 安徽阜南人, 主要从事地下结构与岩土工程等方面的科研与生产工作。E-mail: 18435169848@ 163.com

中国地质灾害与防治学报

preferential selective dissolution along mineral composition and rock microstructure. The difference of the main mineral content

Formation is about 3.48 mm/a, that of dolomitic limestone is about 1.57 mm/a, and that of calcareous mudstone is about 0.90 mm/a. (2) The dissolution of carbonate rocks is controlled by the mineral composition and dissolution environment. Under the same dissolution environment, the dissolution rate of carbonate rocks is positively correlated with the content of calcite, and negatively correlated with the content of dolomite and the pH value of the dissolution medium, and generally characterized by limestone>dolomitic limestone>calcareous mudstone. (3) Under the environment of organic acid and inorganic acid, the dissolution rate of limestone has little difference and the general trend is the same, while the neutral salt solution and alkaline environment have different degrees of inhibition on the dissolution of limestone. (4) Carbonate rock has the characteristic of

Keywords; Liaoshan tunnel; carbonate rocks; dissolution rate; dissolution characteristics; static dissolution

0 引言

西南地区是我国碳酸盐岩地层的广泛分布区,岩溶 面积高达 75.5×10⁴ km²,约占川、渝、滇、黔四省市国土 面积的 66.5%。巨厚连片的碳酸盐岩地层广泛分布于 各个地质历史时期,局部沉积厚度在一万米以上^[1],为 岩溶地貌及油气储层的发育创造了优越条件。近年来, 伴随"一带一路"倡议与"西部大开发"等国家重大战略 的推进,西南岩溶地区工程建设及油气资源开发进入高 峰期,渝昆高铁等国家重点工程相继投建,四川盆地陆 续发现以碳酸盐岩为储集层的大型油气田^[2-3]。因此, 深入分析碳酸盐岩溶蚀特征,探究碳酸盐岩溶蚀过程与 发育模式,对于指导岩溶地区工程建设及揭示碳酸盐岩 油气储层发育规律至关重要^[4-5]。

also makes the micro dissolution process of the carbonate rock different.

针对碳酸盐岩溶蚀作用规律,国内外众多学者开展 了模拟试验研究^[6-13],探讨了岩石组构、溶蚀环境等 内、外在因素的控溶机制。但限于室内试验条件,真实 还原岩体的自然溶蚀环境是困难的。因此,试验条件及 方法的差异也使得国内学者对碳酸盐岩溶蚀的难易程 度存在两种不同的认识,一种是白云质灰岩>灰岩>灰质 白云岩>白云岩^[14],另一种是灰岩>白云质灰岩>灰质白 云岩>白云岩^[15]。因此,不同组构碳酸盐岩的溶蚀规律 尚需作进一步探讨。此外,虽然以往学者从溶解动力学 的角度探究了碳酸盐岩溶蚀机制,但对于碳酸盐岩微观 溶蚀过程及结构变化的研究却尚为少见。

本文以在建廖山隧道隧址区三叠系中统雷口坡组 碳酸盐岩为研究对象,开展静态溶蚀模拟试验,目的在 于分析碳酸盐岩溶蚀速率特征及相关控制因素,探究碳 酸盐岩微观溶蚀特征及微观溶蚀过程的结构变化,以期 为岩溶地区工程建设及油气储层勘探开发提供参考。

1 溶蚀机理

天然状态下,自然界碳酸盐岩的溶蚀是 CO₂-H₂O-MeCO₃(Me 为 Ca、Mg)系统间的溶解动力学平衡过程 (图 1),其溶蚀实质是岩石中碱金属矿物在岩溶水中



图 1 碳酸盐岩溶解反应综合模型^[16]

Fig. 1 Comprehensive model of carbonate rock dissolution reaction

H⁺作用下逐步溶解成游离的金属阳离子并向水中扩散 的过程,即可溶岩去 Ca、Mg等元素的过程。碳酸盐岩 溶蚀作用的强弱主要取决于水-岩反应界面上 H⁺浓度的 大小,溶蚀过程可用如下三个化学反应方程式进行模 拟¹¹⁷:

(1)当 pH≤5 时,固体表面质子化作用:

$$MeCO_{3}(s) + 2H^{+} \xrightarrow{\kappa_{1}} Me^{2+} + HCO_{3}^{-}$$
(1)

(2)当4≤pH≤6时,固体表面碳酸盐化作用:

$$MeCO_{3}(s) + H_{2}CO_{3}^{*} \xrightarrow{\kappa_{2}} Me^{2+} + HCO_{3}^{-}$$
(2)

(3)当 pH>6 时,固体表面水化作用:

$$\operatorname{MeCO}_{3}(s) \rightleftharpoons \operatorname{Me}^{2+} + \operatorname{HCO}_{3}^{-}$$
 (3)

式中: H₂CO₃*——岩溶水中 H₂CO₃ 与 CO₂ 的总和;

k_i——第*i*(*i*=1,2,3)个反应的反应速率常数。 总溶蚀速率可表示为:

$$R = k_1 a_{\rm H^+}^n + k_2 a_{\rm H_2CO_2^+}^p + k_3 + k_{-3} a_{Me^{2+}} a_{\rm CO_3^{2-}}$$
(4)

式中:*a*——活度; *n、p*——反应级数。

2 静态溶蚀试验

2.1 试验对象

试样采自川西南三叠系中统雷口坡组碳酸盐岩地 层,为在建四川峨眉-汉源高速(峨-汉高速)廖山隧道重 点岩溶发育区域典型碳酸盐岩试样。岩性分别为灰 岩、白云质灰岩及钙质泥岩,经X射线衍射全岩成分分 析,岩样矿物组成如表1所示。

| | 表1 | 隧址区 典型碳酸盐 岩 | 矿物组成 X 射线衍 | f 射分析 | |
|---------|-------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|-------------|
| Table 1 | X-ray diffraction | analysis of mineral con | position of typical | carbonate rocks in | tunnel site |

| 计投始日 | 西长杵日 | <u>~+>+×+++++</u> | | 五八个县网 | | | |
|------------|---------|----------------------|-----|-------|------|-----|--------|
| 风作细亏 | 取件性亏 | 风杆石住 | 钾长石 | 方解石 | 白云石 | 石英 | 百万百里/% |
| X191250001 | K31+917 | 灰岩 | 0.9 | 90.6 | 8.5 | - | 100.0 |
| X191250002 | K32+033 | 白云质灰岩 | 1.1 | 57.0 | 41.4 | 0.5 | 100.0 |
| X191250003 | K32+033 | 钙质泥岩 | 0.2 | 0.3 | 98.7 | 0.8 | 100.0 |

注:本次检测委托国土资源部西北矿产资源监督检测中心检测完成,"-"表示未检出或低于检出限。

根据隧道岩溶管道揭露次序,于隧道不同里程处采 集岩石样品 31 块(图 2),为保证岩样加工成品率及完 整性,择优选取岩质较为完整的典型灰岩、白云质灰岩 及钙质泥岩样品为原岩样品进行加工。利用 ZS-100 型 岩芯钻取机及 CB-300 型岩石切割机制备直径为 42 mm, 高度分别为 40, 20, 10 mm 的圆柱体试样,并用 MPD-1 型试样磨抛机对表面进行抛光以备使用。

2.2 试验方法

根据水质分析成果,隧址区岩溶水属HCO₃-SO₄²⁻-Ca²⁺-Mg²⁺型水,水质呈弱酸性—弱碱性,内含少量乙酸等有机酸。考虑到碳酸溶液常温常压下极不稳定且室内条件下制备复杂、实施难度大,故试验拟采用乙酸溶液替代碳酸溶液作为溶蚀介质模拟溶蚀环境;此外,配置一定浓度的盐酸、乙酸钠及氢氧化钠溶液作为横向对比试验,进而探究碳酸盐岩溶蚀速率特征及其影响因素。

溶蚀试验共分为六组(表 2),共计 18 个试样;每组 试验分别设置三个容积为 10 L 的溶蚀反应容器,每个 容器内放入一个试样,使溶液体积与试样体积比大于 180:1,以保障溶液 H*浓度在溶蚀周期内保持小范围 波动,从而溶液 pH 值可以近似看作是相对稳定的。

2.3 试验流程

将制备好的岩样用去离子水清洗干净,烘干(105℃, 12h)并称重;选用乙酸、盐酸、乙酸钠、氢氧化钠与去 离子水配置 pH分别为 3.7、4.5、5.3、7.0 及 9.0 的溶液 作为溶蚀介质;将溶液置于反应容器内,用细针线绑扎 试样使其悬空且与溶液充分接触,将容器密封以防止有 机酸挥发,令试样在常温常压(20 ℃,1 atm)条件下溶



图 2 施工场地采集岩样 Fig. 2 Rock samples collected at the construction site

| | | | r | | | | |
|------|---------|--------|---------|--------|------|------|--------------|
| 试验分组 | 试验分组及编号 | | | | 溶液 | pH值 | |
| 组别 | 编号 | 一 试样岩性 | 试样尺寸/mm | 浴蚀介质 | 预设 | 实际 | — 浴蚀时间 |
| | 1-1 | | Ф42×40 | 乙酸溶液 | 3.50 | 3.70 | |
| 第一组 | 1-2 | 白云质灰岩 | Φ42×40 | 乙酸溶液 | 4.50 | 4.50 | |
| | 1-3 | | Φ42×40 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| | 2-1 | | Ф42×40 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| 第二组 | 2-2 | 白云质灰岩 | Φ42×20 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| | 2-3 | | Φ42×10 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| | 3-1 | | Ф42×40 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| 第三组 | 3-2 | 灰岩 | Φ42×20 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| | 3-3 | | Φ42×10 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | 各试样分别累计溶 |
| | 4-1 | | Ф42×40 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | 蚀6, 14, 24 h |
| 第四组 | 4-2 | 钙质泥岩 | Φ42×20 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| | 4-3 | | Φ42×10 | 乙酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| | 5-1 | | Φ42×10 | 氢氧化钠溶液 | 9.00 | 9.00 | |
| 第五组 | 5-2 | 灰岩 | Φ42×10 | 乙酸钠溶液 | 7.00 | 7.00 | |
| | 5-3 | | Φ42×10 | 盐酸溶液 | 5.50 | 5.30 | |
| | 6-1 | 灰岩 | Ф42×10 | 去离子水 | 7.00 | 7.00 | |
| 第六组 | 6-2 | 白云质灰岩 | Φ42×10 | 去离子水 | 7.00 | 7.00 | |
| | 6-3 | 钙质泥岩 | Φ42×10 | 去离子水 | 7.00 | 7.00 | |

表 2 溶蚀试验工况条件 Table 2 dissolution experiment conditions

注:溶液配制过程中存在乙酸电离平衡现象,溶液pH值难以精确控制,故实际pH值与预设pH值存在一定偏差。

蚀;试验过程中,间隔 6, 8, 10 h 取出试样(累计溶蚀 24 h),用软毛刷与去离子水将其表面清洗干净,烘干称 重;取 100 mL 溶蚀介质于洁净、干燥的样品瓶中,检测 溶蚀后试液 pH 值(图 3)。

3 溶蚀速率与微观溶蚀特征分析

3.1 溶蚀速率评价方法

根据试样溶蚀前后质量差异,可按式(5)计算不同 工况条件下碳酸盐岩溶蚀速率大小,并以此为基础分析 岩石溶蚀特征及相关影响因素。



图 3 静态溶蚀试验装置 Fig. 3 Static dissolution experiment device

$$v_1 = \frac{m_0 - m_1}{S \times \Delta t} \tag{5}$$

式中:v₁——溶蚀速率/(g·cm⁻²·d⁻¹); *m*₀——溶蚀前试样质量/g;

*m*₁——溶蚀后试样质量/g;

S——试样表面积/cm²;

 Δt ——溶蚀时间/d。

为直观量化溶蚀速率量级,根据单位换算关系 cm·d⁻¹=[g·cm⁻²·d⁻¹]·p⁻¹,可将其表示成如下形式:

$$v_2 = \frac{m_0 - m_1}{S \times \Delta t \times \rho} \tag{6}$$

式中: v_2 —表征溶蚀速率(cm·d⁻¹);

ρ——岩石密度(g·cm⁻³);其中,隧址区灰岩为 2.70 g/cm³,白云质灰岩为 2.55 g/cm³,钙质泥 岩密度为 2.45 g/cm³。

3.2 溶蚀速率特征及相关影响因素分析

根据溶蚀试验成果(表 3),对比不同岩性碳酸盐岩 溶蚀过程,隧址区碳酸盐岩溶蚀速率具有如下特征:

(1)碳酸盐岩溶蚀是一个极为缓慢的过程。试验条件下(20℃、1 atm、乙酸溶液、pH=5.30、静态溶蚀),溶蚀速率量级介于 10⁻⁵~10⁻³cm/d。其中,灰岩溶蚀速率约 3.48 mm/a,白云质灰岩约 1.57 mm/a,钙质泥岩约 0.90 mm/a(图 4)。

| | - | | | | 1 | | | | | 8 | | | |
|-----------|-------|--------------|----------|-----------|----------------|-----------|------|-------|--------|--------|---------|-----------|---------------------|
| 计投始日 | · | 计学学 相大/ | | 试样质 | 贡量 <i>m</i> /g | | | 溶液 | 实际pH值 | | 溶蚀道 | 東率v/(10-3 | $cm \cdot d^{-1}$) |
| 试样编号 试样石性 | | 试件规怜/mm | 初始 | 溶蚀6 h | 溶蚀14 h | 溶蚀24 h | 初始 | 溶蚀6 h | 溶蚀14 h | 溶蚀24 h | 溶蚀6 h | 溶蚀14 h | 溶蚀24 h |
| 1-1 | | Φ42×40 | 151.086 | 151.032 | 150.970 | 150.908 | 3.70 | 3.84 | 3.97 | 4.13 | 1.052 4 | 0.968 9 | 0.867 3 |
| 1-2 | 白云质灰岩 | Ф42×40 | 154.035 | 153.993 | 153.962 | 153.928 | 4.50 | 4.75 | 4.91 | 5.16 | 0.818 5 | 0.609 7 | 0.521 3 |
| 1-3 | | Φ 42×40 | 153.643 | 153.605 | 153.578 | 153.547 | 5.30 | 5.41 | 5.68 | 6.31 | 0.740 6 | 0.542 9 | 0.467 7 |
| 2-1 | | Ф42×40 | 150.054 | 150.027 | 150.006 | 149.985 | 5.30 | 5.59 | 5.71 | 5.96 | 0.526 2 | 0.400 9 | 0.336 2 |
| 2-2 | 白云质灰岩 | Φ42×20 | 76.419 4 | 76.403 5 | 76.392 4 | 76.383 6 | 5.30 | 5.82 | 5.86 | 5.92 | 0.461 0 | 0.335 5 | 0.259 5 |
| 2-3 | | Φ42×10 | 46.676 3 | 46.656 9 | 46.648 7 | 46.641 6 | 5.30 | 5.48 | 5.61 | 5.75 | 0.744 0 | 0.453 6 | 0.332 7 |
| 3-1 | | Φ42×40 | 153.422 | 153.348 | 153.336 | 153.330 | 5.30 | 5.66 | 5.98 | 6.40 | 1.459 4 | 0.726 9 | 0.453 6 |
| 3-2 | 灰岩 | Φ42×20 | 85.840 8 | 85.8144 | 85.790 0 | 85.786 0 | 5.30 | 5.49 | 5.75 | 6.14 | 0.774 6 | 0.638 8 | 0.402 0 |
| 3-3 | | Φ42×10 | 42.672 7 | 42.654 5 | 42.644 2 | 42.640 6 | 5.30 | 5.33 | 5.34 | 5.57 | 0.706 3 | 0.771 6 | 0.311 4 |
| 4-1 | | Φ42×40 | 149.246 | 149.227 4 | 149.219 8 | 149.212 5 | 5.30 | 5.42 | 5.89 | 6.33 | 0.377 3 | 0.227 8 | 0.169 9 |
| 4-2 | 钙质泥岩 | Φ42×20 | 70.887 2 | 70.872 8 | 70.864 7 | 70.860 3 | 5.30 | 5.31 | 5.60 | 5.82 | 0.434 6 | 0.291 0 | 0.202 9 |
| 4-3 | | Φ42×10 | 41.959 9 | 41.952 3 | 41.947 0 | 41.942 8 | 5.30 | 5.28 | 5.52 | 5.79 | 0.303 3 | 0.220 7 | 0.1707 |
| 5-1 | | Φ42×10 | 42.070 5 | 42.072 2 | 42.067 2 | 42.065 7 | 9.00 | 8.90 | 8.85 | 8.79 | 0.066 0 | 0.054 9 | 0.046 6 |
| 5-2 | 灰岩 | Φ42×10 | 37.426 7 | 37.424 6 | 37.422 8 | 37.420 4 | 7.00 | 7.02 | 7.04 | 7.02 | 0.081 5 | 0.064 9 | 0.061 1 |
| 5-3 | | Φ42×10 | 42.962 6 | 42.942 3 | 42.923 9 | 42.916 5 | 5.30 | 5.50 | 5.70 | 5.83 | 0.788 2 | 0.643 0 | 0.447 5 |
| 6-1 | 灰岩 | Φ42×10 | 42.065 7 | 42.063 1 | 42.059 8 | 42.055 5 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 0.100 6 | 0.097 6 | 0.099 0 |
| 6-2 | 白云质灰岩 | Φ42×10 | 45.530 4 | 45.528 7 | 45.527 2 | 45.525 9 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 0.056 6 | 0.058 0 | 0.054 7 |
| 6-3 | 钙质泥岩 | Φ42×10 | 36.678 3 | 36.677 1 | 36.675 9 | 36.673 9 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 0.046 6 | 0.040 7 | 0.043 9 |

表 3 不同工况条件下溶蚀试验成果汇总

Table 3 Summary of dissolution experiment results under different working conditions

(2)岩石岩性是控制溶蚀速率的本质因素。在溶蚀 反应的初期,白云质灰岩、灰岩及钙质泥岩均具有较大 的起始溶蚀速率,随着溶蚀时间的推进溶液中氢离子浓 度降低,各岩性试样溶蚀速率逐渐降低并趋于稳定,但 总体上具有灰岩>白云质灰岩>钙质泥岩的特征,说明岩 性是控制溶蚀速率最本质的因素。碳酸盐岩的溶蚀随 岩性差异而表现出不同特征,本质上是由岩石内部矿物 成分差异造成的;根据岩石起始溶蚀速率与其矿物组成 关系曲线(图 5),岩石的起始溶蚀速率与方解石含量呈 正相关,与白云石含量呈负相关,亦说明相同溶蚀环境 下方解石较白云石更易溶蚀。



(3)溶蚀介质 pH 值是控制溶蚀速率的关键因素。 碳酸盐岩溶蚀不仅与其矿物成分有着密切关系,还与外 界溶蚀环境存在一定联系。由第一组组内对比试验显 示(图 6),相同尺寸的白云质灰岩试样在初始 pH 值为 3.7、4.5、5.3 的乙酸溶液中,溶蚀速率与溶液 pH 值呈负 相关;此外,在给定初始 pH 值条件下,随着溶蚀时间的 推进,溶液 pH 值逐渐增大,溶蚀速率也呈减小趋势。 表明溶蚀介质 pH 值对可溶岩溶蚀速率影响较大,溶液 中 H⁺浓度越高,与可溶性岩石矿物结合的机会越高,岩 石的溶蚀作用也就越强,这也是碳酸盐岩在溶蚀反应的 初期具有较高起始溶蚀速率的根本原因。



(4)溶蚀环境对溶蚀速率具有一定影响。为探究无 机酸环境与有机酸环境下碳酸盐岩溶蚀特征差异,选 用 pH 值均为 5.3 的盐酸溶液和乙酸溶液分别模拟无机 酸环境与有机酸环境,试验发现(图 7),盐酸环境下灰 岩具有较高的起始溶蚀速率,且随溶蚀时间的推进呈线 性降低趋势;乙酸环境下灰岩溶蚀速率呈先升高而后逐 渐降低的规律。造成这种差异的原因是乙酸为弱电解 质,溶蚀反应打破了乙酸原有的电离平衡,促进溶液中 乙酸分子的进一步电离,使得乙酸溶液中短时 H⁺浓度 高于盐酸溶液中 H⁺浓度,表现出局部时间段溶蚀速率 较高的现象;但随时间的推进,乙酸溶液中 H⁺被消耗, 未电离的乙酸分子逐渐减少,溶蚀速率也相应降低。总 体来看,有机酸与无机酸环境下灰岩溶蚀速率差别不 大,总体趋势近似一致。



图 6 不同 pH 值条件下溶蚀速率特征







为进一步探究碱性环境与中性盐溶液环境下碳酸 盐岩溶蚀特征,试验配制矿化度为 65 mg/L 的中性乙酸 钠溶液以及 pH 值为 9.0 的氢氧化钠溶液模拟溶蚀环 境,利用 pH 值为 7.0 的去离子水作为对比试验,发现溶 蚀速率具有如下特征(图 7):去离子水环境>中性乙酸 钠溶液环境>氢氧化钠溶液环境;试验结果表明中性盐 溶液与碱性溶液对灰岩溶蚀起到了不同程度的抑制作 用,但较为有限。去离子水环境下碳酸盐岩溶蚀速率量 级整体较小(图 8),约为 10⁻⁵cm/d,但仍具有灰岩>白云 质灰岩>钙质泥岩的特征,灰岩溶解速率约为白云质灰 岩与钙质泥岩溶解速率的两倍。



碳酸盐岩在不同溶蚀环境下的溶蚀特征一定程度 上说明当岩溶水溶解较多可溶性岩石矿物时,水溶液 Ca²⁺、Mg²⁺等离子含量升高,增大了水质的矿化度,促使 溶蚀能力减弱;与此同时,碳酸盐岩矿物晶体的不断溶 蚀消耗了大量侵蚀性 H⁺,一定程度促进了 Ca²⁺、Mg²⁺等 碱金属离子的水解,从而促使岩溶水由酸性转化为弱碱 性,削弱了岩溶水的溶蚀能力。

(5)天然状态下,岩体是由离散裂隙网络所分割的不 连续介质,结构面的随机性也使得岩块具有不同的比表 面积。通过开展组内对比试验发现(图 9),碳酸盐岩溶蚀 速率与试样比表面积之间不具备明显正相关关系,试验 初期各岩样均具有较大起始溶蚀速率,但伴随溶蚀时间 的推进溶蚀速率趋向平缓且大小趋于一致;说明溶蚀速 率仅受岩性、pH 值等因素控制,而比表面积仅通过作用 于水-岩反应有效界面的大小进而影响总溶蚀量大小。

3.3 碳酸盐岩微观溶蚀特征分析

为深入探究碳酸盐岩微观尺度下溶蚀特征及溶蚀 过程的微观结构变化,在上述研究的基础上进一步开展 溶蚀周期为312h的静态溶蚀试验,并以此为基础借助 扫描电子显微镜(SEM)观察碳酸盐岩在不同溶蚀时刻 下的微观形态特征,尝试探索碳酸盐岩微观溶蚀过程与





发育模式(图 10、图 11)。

对比分析白云质灰岩与灰岩的动态溶蚀过程可以 发现,试验环境下(20℃、1 atm、乙酸溶液、pH=5.30、 静态溶蚀 312 h)碳酸盐岩试样表面形态特征在宏观及 微观两种尺度下均有明显改观,宏观层面上试样颜色明 显变浅,且灰岩溶蚀率整体高于白云质灰岩溶蚀率,二 者溶蚀程度强弱排序如表4所示;微观尺度下试样溶蚀 前后形态特征差异则更为显著,溶蚀过程分析如下。 3.3.1 白云质灰岩微观溶蚀过程

对于白云质灰岩,试样溶蚀前,矿物晶体呈规则长 方体状,晶体间不规则堆积呈点、线、面状接触,可见晶 间空隙,晶面光滑无痕,未见明显溶孔等溶蚀痕迹;溶 蚀 6 h 后,晶体表面开始出现明显层状剥蚀现象,层状 溶蚀纹理明显(图 12a);随溶蚀时间的推进,矿物晶体 棱角遭到不同程度的溶蚀而逐渐变得圆滑,晶体表面局 部可见细小溶孔,同时晶间空隙逐步溶蚀扩大(图 12b); 当溶蚀进行到 72 h 时,方解石晶体沿解理面位置被溶 蚀破坏明显,形似百叶窗状,局部似刀砍状,同时白云石 晶体表面可见众多大小不等的溶蚀孔洞,晶体结构明显 破坏,呈疏松孔隙状(图 12c);随碳酸盐矿物晶体的进 一步溶蚀,晶面由破碎状逐步变得平整光滑,局部可见 被剥蚀掉晶体接触位置处所贵留的溶蚀晶坑且表面趋 于圆滑(图 12d); 当溶蚀进行到 192 h, 溶缝沿方解石晶 体解理面等微结构处扩展明显,可见若干组相互平行的 溶蚀缝隙,目在多组解理相交部位处溶缝侧蚀扩展成半 径较大的溶蚀孔洞,局部缝洞处可见方解石晶体溶蚀呈 "溶蚀晶锥"状,白云石晶体表面溶蚀孔洞相互贯通并 侧蚀扩大,局部晶体形态受溶蚀坍塌,此外晶间接触面 处溶蚀作用显著,晶体颗粒间联系减弱(图 12e);随着 溶蚀作用的深入,内部原生裂隙溶蚀扩大,晶体表面凹 凸不平,不同矿物的差异性溶蚀现象更加明显,具体表 现在方解石晶体被明显蚀低且局部呈散体状结构,晶体 颗粒边缘具有晶锥状残留痕迹,白云石发育有众多孔 径、深度不等的溶孔,局部发育溶蚀坑(图 12f)。

3.3.2 灰岩微观溶蚀过程

对于灰岩,试样溶蚀前同样具有完整的矿物晶体形 态,表面光滑平整且无明显溶蚀痕迹。在灰岩溶蚀的初 期,矿物晶体棱边及晶格畸变处被溶蚀而变得圆滑,同 时晶体表面出现众多细小溶痕(图 13a); 随溶蚀时间的 推移,方解石沿晶体表面及解理处继续溶蚀,形成一组 相互平行的溶蚀裂隙,同时白云石表面出现溶蚀孔洞 (图 13b); 当溶蚀进行至 72 h, 方解石表面溶蚀破坏严 重,呈沟槽状、阶梯状溶蚀,白云石晶体结构则相对较 为完整,溶蚀作用相对较弱(图 13c);当溶蚀作用持续 至120h,方解石沿解理裂隙面溶蚀发育强烈,矿物颗粒 已不具完整晶体形态,白云石晶体则清晰,仅局部可见 少量溶蚀孔洞(图 13d); 当溶蚀进行至 192 h, 晶体周围 及晶间接触面位置处溶蚀作用强烈,具有显著层状、阶 梯状溶蚀特征,部分岩石矿物被溶蚀剥落,可见明显蚀 余凹槽分布其间(图 13e);随着晶面溶蚀的深入发展, 岩石矿物间的结合程度逐渐减弱,方解石晶体溶蚀呈晶 锥状、针状及柱状结构,原始颗粒形态被完全破坏,白 云石晶体表面则溶蚀出现大量蜂窝溶孔,呈麻面状分 布,但晶形轮廓仍清晰可辨,表现出白云石与方解石显 著的差异性溶蚀特征(图 13f)。

实质上碳酸盐岩的溶蚀过程是岩石内部主要可溶 性矿物(方解石、白云石)微观溶蚀特征的宏观表现。 方解石易沿晶体解理与晶面起伏处溶蚀,形成"溶蚀晶 锥状"结构;而白云石则易沿晶体特有的菱形解理及其 相交部位溶蚀,形成"蜂窝状"结构^[12](图 14、图 15)。

| 岩性 | 溶蚀介质 | 试样编号 | 溶蚀周期/h | 试样质量/g | 溶蚀量/g | 溶蚀率/‰ | 溶蚀程度排序 | | |
|-----------------|--------------|-------|--------|---------|---------|---------|--------|--|--|
| | | BH-1 | 312 | 1.057 9 | 0.010 4 | 9.830 8 | 1 | | |
| | | BH-2 | 24 | 1.279 5 | 0.001 5 | 1.172 3 | 15 | | |
| | | BH-3 | 72 | 1.404 7 | 0.003 2 | 2.278 1 | 10 | | |
| | | BH-4 | 14 | 1.405 5 | 0.002 4 | 1.707 6 | 11 | | |
| | | BH-5 | 14 | 1.567 4 | 0.001 4 | 0.893 2 | 19 | | |
| 白云质灰岩 | PH=5.30 乙酸溶液 | BH-6 | 120 | 1.191 5 | 0.006 7 | 5.623 2 | 7 | | |
| | | BH-7 | 24 | 1.342 6 | 0.001 3 | 0.968 3 | 18 | | |
| | | BH-8 | 6 | 1.162 7 | 0.001 6 | 1.376 1 | 12 | | |
| | | BH-9 | 312 | 1.455 7 | 0.012 3 | 8.449 5 | 2 | | |
| | | BH-10 | 6 | 1.056 8 | 0.001 2 | 1.135 5 | 16 | | |
| | | BH-11 | 192 | 1.060 2 | 0.007 3 | 6.885 5 | 5 | | |
| | PH=5.30 乙酸溶液 | H-1 | 192 | 0.919 4 | 0.005 1 | 5.547 1 | 8 | | |
| | | H-2 | 120 | 1.566 4 | 0.005 7 | 3.638 9 | 9 | | |
| | | H-3 | 312 | 0.991 0 | 0.006 7 | 6.760 8 | 6 | | |
| | | H-4 | 6 | 1.379 8 | 0.000 8 | 0.579 8 | 22 | | |
| | | H-5 | 6 | 0.979 8 | 0.000 8 | 0.816 5 | 20 | | |
| т. щ | | H-6 | 14 | 1.271 9 | 0.000 8 | 0.629 0 | 21 | | |
| <u></u> 伙石 | | H-7 | 312 | 1.246 7 | 0.008 6 | 6.898 2 | 4 | | |
| | | H-8 | 312 | 0.908 0 | 0.007 | 7.709 2 | 3 | | |
| | | H-9 | 72 | 1.107 1 | 0.001 3 | 1.174 2 | 14 | | |
| | | H-10 | 24 | 1.178 7 | 0.001 2 | 1.018 1 | 17 | | |
| | | H-11 | 24 | 0.873 1 | 0.001 2 | 1.374 4 | 13 | | |
| | | H-12 | 14 | 1.059 3 | 0.000 6 | 0.566 4 | 23 | | |

表 4 碳酸盐岩溶蚀程度对比 Table 4 Comparison of dissolution degree of carbonate rocks



图 10 Quanta 650 型环境扫描电子显微镜 Fig. 10 Quanta 650 environmental scanning electron microscope

由于白云质灰岩与灰岩中方解石及白云石两种主要成 矿矿物含量不同,也使得两种岩性岩石的微观溶蚀过程 存在一定差异,因此,在宏观层面上碳酸盐岩溶蚀速率 也表现出一定差异。

3.4 碳酸盐岩微观溶蚀特征分析

20世纪70年代以来,随着科技的进步与试验技术 的完善,国内外学者对溶蚀机理开展了大量试验研 究^[10-18],其中以韩宝平为代表的国内学者提出了碳酸 盐岩的选择性溶蚀,即可溶岩通常沿容易溶解的矿物成 分及有利结构面优先选择性溶蚀的特征^[19]。结合扫描



Fig. 11 Coated sample and its number

电镜下碳酸盐岩微观溶蚀过程发现,碳酸盐岩在溶蚀过 程中均表现出一定程度的差异溶蚀现象,说明岩溶蚀作 用是以选择性溶蚀为主要方式进行的,而岩面溶蚀特征 是碳酸盐岩选择性溶蚀的结果,具体溶蚀特征简如下: 3.4.1 沿矿物成分选择性溶蚀

当碳酸盐岩试样溶蚀 312 h 后,试样在微观尺度下



图 12 白云质灰岩溶蚀过程 SEM 形态图

Fig. 12 SEM morpHhology of dolomitic limestone dissolution process

a~f均放大 10 000 倍; a—试样编号 BH-8, 溶蚀时间 6 h, 出现层状剥蚀现象, 纹层状溶蚀特征明显; b—试样编号 BH-5, 溶蚀时间 14 h, 晶间空隙溶 蚀扩大, 晶体棱角趋于圆滑; c—试样编号 BH-3, 溶蚀时间 72 h, 方解石晶体沿解理面溶蚀破坏明显, 发育"百叶窗状"及"刀砍状"溶痕, 白云石晶体 溶蚀孔洞发育, 呈千疮百孔状; d—试样编号 BH-6, 溶蚀时间 120 h, 晶体表面溶蚀碎屑脱落, 晶面逐步变得光滑平整, 局部发育溶蚀残坑; e—试样编 号 BH-11, 溶蚀时间 192 h, 局部溶蚀缝发育方解石"溶蚀晶锥", 白云石晶体表面溶蚀孔洞溶蚀扩大贯穿; f—试样编号 BH-1, 溶蚀时间 312 h, 方解 石晶体被明显蚀低且颗粒边缘具有晶锥状残留痕迹, 白云石表面发育溶蚀孔洞且局部发育有溶蚀坑。

发生明显的差异溶蚀现象。方解石晶体溶蚀后晶体结 构塌落,已不具原有的晶体形态,呈"溶蚀晶锥"状结 构、局部呈现"针状"或"柱状"结构;白云石晶体溶蚀后 其晶体棱角特征鲜明,晶形仍清晰可辨,晶体表面溶蚀 孔洞较为发育,呈"蜂窝麻面"状结构;由此看出,相同 溶蚀环境下方解石的溶蚀程度远大于白云石,岩溶具有 优先选择方解石矿物晶体进行溶蚀的特征(图 16a)。

3.4.2 沿岩石结构选择性溶蚀

(1)沿矿物晶体表面的溶蚀

由于岩溶发育具有选择岩石矿物优先溶蚀的特征, 当溶蚀沿岩石表面发育时,方解石晶体表面首先被溶蚀 而变得低洼,溶蚀性相对较差的白云石晶体则突出于岩 石表面,从而形成白云石晶间溶孔,这种不同步溶蚀现 象也使得岩石表面呈现凹凸不平状;此外,矿物晶体表 面溶蚀所表现出的逐层阶梯状剥蚀特征与层状溶蚀纹 理现象也反映了岩溶沿矿物晶体表面选择性溶蚀的特 征(图 16b)。

(2)沿矿物晶体边缘的溶蚀

随溶蚀时间的推进,矿物晶体边缘溶蚀特征愈加明 显,晶体棱边与尖角处晶形变得愈加模糊,局部晶体颗 粒形似圆球状,具有沿矿物晶体边缘溶蚀的特征。原因 在于晶体在内、外应力的作用下,棱角处产生的应力集 中加速了溶蚀的发育;另一方面,矿物晶体在生成的过 程中由于受到外部发育环境的控制,使得矿物结晶物质 与生长空间受到一定制约,常常造成晶体畸变、形成位 错,自身的缺陷也加剧了晶体边缘溶蚀效应^[20]。晶体边 缘的溶蚀进一步削弱了晶间联系,促进了晶间孔洞的形 成(图 16c)。

(3)沿晶间接触位置的溶蚀

在成矿过程中,矿物晶体棱角、棱边、晶面通常以 点、线、面的形式相互接触,在内力作用下形成有机统 一的整体。对比矿物晶体溶蚀前后晶间结构形态,发现 溶蚀前晶形完整,棱角鲜明,晶体间相互紧凑贴合;溶蚀 后晶体棱角变得光滑圆润,晶间距离明显加大,晶间空 隙发育强烈,形似"砌块状"(图 13a),说明晶体选择沿 接触部位及周边范围产生了显著的溶蚀现象。

(4)沿晶体解理、裂隙等微结构的溶蚀

矿物晶体溶蚀后结构较为松散多孔,晶体表面形成 一组或几组相互平行或斜交的溶蚀凹槽,形似"百叶窗 状",局部似"刀砍状";溶蚀沿晶体裂隙等微结构发育,



图 13 灰岩溶蚀过程 SEM 形态图

Fig. 13 SEM morpHhology of limestone dissolution process

a~f均放大 10 000 倍;其中,a—试样编号 H-5,溶蚀时间 6 h,矿物晶体棱边及晶格畸变处被溶蚀变得圆滑,晶体表面出现众多细小溶痕;b—试样编号 H-11,溶蚀时间 24 h,方解石晶体表面及解理处溶蚀形成相互平行的溶蚀裂隙,白云石表面出现溶蚀孔洞;c—试样编号 H-9,溶蚀时间 72 h,方解 石表面呈沟槽状及阶梯状溶蚀,白云石晶体结构较为完整;d—试样编号 H-2,溶蚀时间 120 h,方解石颗粒不具完整晶体形态,白云石晶体则棱角清 晰;e—试样编号 H-1,溶蚀时间 192 h,晶体周围及晶间接触面溶蚀作用强烈,可见明显溶蚀凹槽分布其间;f—试样编号 H-7,溶蚀时间 312 h,方解 石晶体呈现出晶锥状、针状及柱状结构,白云石晶体表面溶蚀成蜂窝麻面,差异溶蚀现象明显。



图 15 白云石溶蚀过程模式图^[12]



使裂隙在深度与宽度方向上溶蚀扩大呈现缝状结构。 溶蚀易沿矿物晶体解理、裂隙等微结构优先溶蚀的内 在原因是由于方解石晶体与白云石晶体独特的结构特 征造成的,两种矿物晶体在外界环境扰动下极容易分别 沿{104}晶面与{1011}晶面产生三组完全的解理面,解 理等微结构面在溶蚀作用下容易使内部 Ca-O 离子键



图 16 碳酸盐岩微观溶蚀特征 Fig. 16 Microcosmic dissolution characteristics of carbonate rocks

a~d均放大 5000倍;其中,a—试样编号 H-7,溶蚀时间 312 h,沿矿物成分选择性溶蚀,方解石晶体溶蚀后呈现出"溶蚀晶锥"状结构、局部呈现"针状"或"柱状"结构,白云石晶体表面溶蚀成"蜂窝麻面"状,方解石与白云石晶体差异溶蚀现象明显;b—试样编号 BH-5,溶蚀时间 14 h,沿矿物晶体表面选择性溶蚀,晶体表面呈现出台阶状,表面溶蚀碎屑剥离脱落,局部溶蚀孔洞发育扩张;c—试样编号 H-5,溶蚀时间 6 h,沿矿物晶体边缘选择性溶蚀,沿矿物晶体棱边出现溶蚀,逐渐变得模糊,局部晶体颗粒晶型似圆球状;d—试样编号 BH-1,溶蚀时间 312 h,沿矿物晶体解理、裂隙等微结构选择性溶蚀,方解石晶体沿解理处溶蚀形成一组相互平行的溶蚀沟槽,矿物晶体裂隙部位溶蚀扩大呈缝状;Ce-方解石晶体,Do-白云石晶体。

与 Mg-O 离子键产生断裂, 游离的离子迅速向水中扩散 而产生局部溶蚀现象(图 16d)。

4 结论

本文以在建峨汉高速公路廖山隧道场区三叠系中 统雷口坡组典型碳酸盐岩为研究对象,采用溶蚀模拟试 验及扫描电镜试验相结合的方法,探究了碳酸盐岩溶蚀 速率、溶蚀特征及溶蚀过程的微观结构变化,得到如下 结论和认识:

(1)试验条件下(20℃、1 atm、乙酸溶液、pH=5.30、 静态溶蚀),隧址区雷口坡组灰岩溶蚀速率约 3.48 mm/a, 白云质灰岩溶蚀速率约 1.57 mm/a,钙质泥岩溶蚀速率 约 0.90 mm/a。在隧道运营全寿命周期内,存在裂隙溶 蚀拓展形成岩溶管道,进而弱化岩体与衬砌结构、缩短 隧道结构寿命等风险。

(2)碳酸盐岩溶蚀作用受岩性条件及溶蚀环境的控制。相同溶蚀环境下,碳酸盐岩矿物组分是控制溶蚀速 率最本质的因素,溶蚀速率与方解石含量呈正相关,与 白云石含量呈负相关。溶蚀环境是控制溶蚀速率的关 键因素,溶蚀速率整体上与溶蚀介质 PH 呈负相关,有 机酸与无机酸环境下灰岩溶蚀速率总体趋势相同,而中 性盐溶液与碱性环境则对灰岩溶蚀起到了一定程度的 抑制作用。

(3)碳酸盐岩溶蚀速率与岩体比表面积间不具备明显正相关关系,说明天然裂隙岩体比表面积仅通过影响水-岩反应有效界面的大小进而控制总溶蚀量大小,起到加速隧道裂隙岩体溶蚀进程的作用,而与溶蚀速率本身大小无关,说明隧道围岩越破碎则发育溶洞的可能性越大。

(4)碳酸盐岩微观溶蚀过程表明,溶蚀作用具有优

先沿矿物成分、岩石微结构选择性溶蚀的特征。相同 溶蚀环境下,方解石的可溶性远大于白云石,岩溶具有 优先选择方解石矿物进行溶蚀的特征;此外,矿物晶体 表面、晶粒边缘、晶间接触位置及晶体解理、裂隙等结 构薄弱处也是优先溶蚀的部位。碳酸盐岩的溶蚀过程 是岩石内部主要可溶性矿物(即方解石、白云石)微观 溶蚀特征的宏观表现,碳酸盐岩矿物含量的不同也使得 其微观溶蚀过程存在一定差异。

参考文献(References):

- [1] 金新锋. 宜万铁路沿线岩溶发育规律及其对隧道工程的 影响[D]. 中国地质科学院, 2007. [JIN Xinfeng. Regularity of karst development along the Yichang-Wanzhou railway and its influence on tunnel construction[D]. Chinese Academy of Geological Sciences, 2007. (in Chinese with English abstract)]
- [2] 罗平,张静,刘伟,等.中国海相碳酸盐岩油气储层基本特征[J].地学前缘,2008,15(1):36-50.[LUO Ping,ZHANG Jing,LIU Wei, et al. Characteristics of marine carbonate hydrocarbon reservoirs in China [J]. Earth Science Frontiers,2008,15(1):36-50.(in Chinese with English abstract)]
- [3] 佘敏,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试验模拟[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 epigensis to deep burial environments [J]. Geochimica, 2014, 43(3): 276-286. (in Chinese with English abstract)]
- [4] 张正红,乔占峰,潘文庆,等.碳酸盐岩礁滩储层的形成和发育规律—溶蚀模拟试验[J].海相油气地质,2017,22(3):57-66. [ZHANG Zhenghong, QIAO Zhanfeng, PAN Wenqing et al. Formation and development of reef-shoal reservoir: Extending knowledge from the dissolution experiment [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2017,

22(3): 57-66. (in Chinese with English abstract)

- [5] 李苍松,吴丰收,赵岩杰,等.基于溶蚀试验的微观岩溶 形态分形特征和水化学动力学特征研究[J].现代隧 道 技 术,2018,55(2):110-120. [LI Cangsong, WU Fengshou, ZHAO Yanjie, et al. Fractal and hydro-chemical characteristics of microscopic karst morphology based on dissolution experiments [J]. Modern Tunnelling Technology, 2018,55(2):110-120. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 聂跃平.黔南地区碳酸盐岩的溶蚀试验初探[J].中国岩溶,1984(1):41-47. [NIE Yueping. A preliminary study and test on the dissolution of carbonate rocks in south Guizhou Province [J]. Carsologica Sinica, 1984(1):41-47. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 韩宝平.雾迷山喀斯特微观机理的研究[J].中国矿业学院学报,1986(4):80-84. [HAN Baoping. Study on micro-corrosion mechanism of sinian system Wuminshan formation [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 1986(4):80-84. (in Chinese with English abstract)]
- [8] 刘琦,卢耀如,张凤娥,等. 动水压力作用下碳酸盐岩溶 蚀作用模拟试验研究[J]. 岩土力学, 2010, 31(增刊1): 96-101. [LIU Qi, LU Yaoru, ZHANG Fenge, et al. Study of simulation experiment for carbonate rocks dissolution under hydrodynamic pressure [J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, 31(Sup1): 96-101. (in Chinese with English abstract)]
- [9] 张良喜,赵其华,胡相波,等.某地区白云岩室内溶蚀试验及微观溶蚀机理研究[J].工程地质学报,2012,20(4):576-584. [ZHANG Liangxi, ZHAO Qihua, HU Xiangbo, et al. Laboratory dissolution test on dolomite and its micro-dissolution mechanism [J]. Journal of Engineering Geology, 2012, 20(4):576-584. (in Chinese with English abstract)]
- [10] 佘敏,寿建峰,贺训云,等.碳酸盐岩溶蚀机制的试验探 讨:表面溶蚀与内部溶蚀对比[J].海相油气地质, 2013,18(3):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(3):55-61. (in Chinese with English abstract)]
- [11] 佘敏,寿建峰,沈安江,等. 埋藏有机酸性流体对白云岩 储层溶蚀作用的模拟试验[J]. 中国石油大学学报(自 然 科 学 版), 2014, 38(3): 10-17. [SHE Min, SHOU Jianfeng, SHEN Anjiang, et al. Experimental simulation of dissolution and alteration of buried organic acid fluid on dolomite reservoir [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2014, 38(3): 10-17. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 朱文慧,曲希玉,邱隆伟,等.盐酸及乙酸介质中的碳酸盐岩溶蚀表面特征及机理——以南堡凹陷为例[J]. 矿物岩石地球化学通报,2015,34(3):619-625.[ZHU]

Wenhui, QU Xiyu, QIU Longwei, et al. Characteristics and erosion mechanism of carbonate in acetic acid and hydrochloride solutions: An example from the Nanpu depression [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(3): 619 – 625. (in Chinese with English abstract)]

- [13] 田雯. 桩海地区下古生界碳酸盐岩表生条件下溶蚀过程模拟试验[J]. 矿物学报, 2019, 39(1): 108-116.
 [TIAN Wen. Experimental simulation of dissolution process of the Lower Paleozoic carbonate rocks in Zhuanghai Area under supergene conditions [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(1): 108-116. (in Chinese with English abstract)]
- [14] 翁金桃.方解石和白云石的差异溶蚀作用[J].中国岩溶, 1984, 3(1): 29-38. [WENG Jintao. The different corrosion of calcites and dolomites [J]. Carsologica Sinica, 1984, 3(1): 29-38. (in Chinese with English abstract)]
- [15] 杨俊杰,黄思静,张文正,等.表生和埋藏成岩作用的温 压条件下不同组成碳酸盐岩溶蚀成岩过程的试验模 拟[J].沉积学报,1995,13(4):49-54.[YANG Junjie, HUANG Sijing, ZHANG Wernzheng, et al. Experimental simulation of dissolution for carbonate with different composition under the conditions from epigenesist to burial diagenesis environment [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 13(4): 49-54.(in Chinese with English abstract)]
- [16] 王炜,黄康俊,鲍征宇,等.不同类型鲕粒灰岩储集层溶 解动力学特征[J].石油勘探与开发,2011,38(4): 495-502.[WANG Wei, HUANG Kangjun, BAO Zhengyu, et al. Dissolution kinetics of different types of oolitic limestones in northeastern Sichuan Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(4): 495-502. (in Chinese with English abstract)]
- [17] 邹成杰.水利水电岩溶工程地质[M].北京:水利电力出版社,1994. [ZOU Chengjie. Karst engineering geology of water conservancy and hydropower[M]. Beijing: Water Resources and Electric Power Press, 1994. (in Chinese)]
- BAI Y E, LIU Q, GU Z F, et al. The dissolution mechanism and karst development of carbonate rocks in karst rocky desertification area of Zhenfeng Guanling Huajiang County, Guizhou, China [J]. Carbonates and Evaporites, 2019, 34(1): 45 - 51.
- [19] 韩宝平. 喀斯特微观溶蚀机理研究[J]. 中国岩溶, 1993(2):4-9. [HAN Baoping. Extraction and analysis of generalized karst geological information in global changes [J]. Carsologica Sinica, 1993(2):4-9. (in Chinese with English abstract)]
- [20] 何婷,张覃.磷矿石中白云石晶体化学特性研究[J]. 矿冶工程,2012,32(5):41-43. [ZHANG Ting, ZHANG Tan. Study on crystal chemistry characteristics of dolomite in phosphate ores [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012,32(5):41-43. (in Chinese with English abstract)]