

石灰岩矿物成分和粒度与溶解速度的关系

錢 学 溥

一、前 言

石灰岩分布极为广泛，并且由于石灰岩具有可溶性以及往往含有丰富的地下水；因此，研究石灰岩喀斯特問題無論在水工建筑、給水或排水等水文地質工程地質實踐中均有着重大的意义。

研究石灰岩喀斯特作用，溶解速度是其中重要的問題之一。影响喀斯特作用强度的因素是很多的，其中較重要的因素有：岩石的矿物成分与結構、可溶性岩石的厚度与产狀、岩层的裂隙与構造、地层渗透与降水逕流的条件、地下水的循环及其化学性質等。在这些因素中，正象 Л.С. 索科洛夫所指出的一样：

“首先是岩石的矿物成分和結構，对喀斯特形成的性質与速度有着极大的影响”〔1〕。

在石灰岩矿物成分和粒度与溶解速度的关系方面，Л.С. 索科洛夫〔1〕，H.B. 罗吉奧諾夫〔2〕，中.Ф. 拉普捷夫〔3〕都曾作过正确的結論；这里，我們愿意根据試驗室試驗的結果，进一步証实和說明他們的結論。

我們試驗所应用的試样主要是采自重庆附近的中上三疊紀嘉陵江統石灰岩和下三疊紀飞仙关統泥灰岩；部分也应用了鄂西清江流域下三疊紀大冶石灰岩和上寒武紀遊三洞砂質石灰岩以及官厅水庫震旦紀霧迷山砂質石灰岩試驗的資料。

相对溶解速度試驗是由地質部水文地質工程地質研究所試驗室进行的。試驗的基本条件是：試样粒徑：3—5公厘；溶蝕液为天然碳酸水，其濃度为每公升含游离二氧化碳500—1000毫升；总流量是5000毫升；总时间是20晝夜；标准試样是采用純質的結晶大理石〔4〕。

二、石灰岩矿物成分与溶解速度的关系

組成石灰岩的主要成分是碳酸鈣，碳酸鈣通常以方解石矿物形态出現。此外，石灰岩中还往往含有不同比例的以化学方式沉淀下来的矿物和以机械方式摻入的混合物。同期沉淀下来的最主要的矿物有：白云石、石英、石膏和硬石膏以及鉄的化合物：如菱鉄矿、黄鉄矿、磁鉄矿等；而最常見的混合物就是粘土成分和瀝青等有机質。

下面根据我們为数不多的試驗，談談这些矿物和杂质对石灰岩溶解速度的影响：

1. 白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ ——考虑到方解石和白云石难于利用岩石显微镜进行定性定量鑑定；因此，我們根据化学分析結果（ CaO 、 MgO 含量及燒失量等），按化学亲合力的順序和分子量的比例，計算求得它們的含量。具体計算的步驟是：

$$(1) \quad \text{MgCO}_3\% = \text{MgO}\% \times 2.09$$

$$(2) \quad \text{CaCO}_3\% = \text{CaO}\% \times 1.78$$

$$(3) \quad \text{白云石含量} = \text{MgCO}_3\% \times 2.19; \text{或} = \text{CaCO}_3\% \times 1.81$$

$$(4) \quad \text{方解石含量} = \text{MgCO}_3\% + \text{CaCO}_3\% - \text{白云石含量}。$$

如試样中有石膏成分，分析結果有亞硫酸根，則必須首先計算 CaSO_4 含量。上述計算中如燒失量（約相当于 CO_2 含量）不足与 MgO 、 CaO 化合， CaO 有剩余，即岩石中有單独的 CaO 成分。計算中如 CaCO_3 不足与 MgCO_3 化合， MgCO_3 有剩余，即岩石中含有菱鉄矿。不过，这些情况是不多見的。

在一般的情况下，岩石中有方解石矿物并且有足够的燒失量；那么計算可以簡化如下：

$$\text{白云石含量} = \text{MgO} \times 4.575$$

$$\text{方解石含量} = \text{MgCO}_3\% + \text{CaCO}_3\% - \text{白云石含量}。$$

我們进行化学分析和溶解速度試驗的試样大部是采自重庆附近的中上三疊紀嘉陵江統石灰岩。工作区内嘉陵江統石灰岩一般厚500—700公尺，按岩性可分为五层。第一层为薄层石灰岩及泥灰岩，厚250公尺左右；第二层为角礫狀石灰岩、厚层瀝青質石灰岩及白云質石灰岩，厚70—140公尺；第三层为薄层及厚层石灰岩，一般厚130公尺上下；第四层为角礫狀石灰岩夾有薄层白云岩、泥質石灰岩及石灰岩，厚80—120公尺；第五层岩性較混杂：有石灰岩、白云岩、泥灰岩及頁岩等，这一层由于与上復侏罗系为假整合接触关系，故該层厚度变化极大，甚至缺失。

下面我們例举一些分析和試驗的結果(表1)；这些試样都是主要是方解石和白云石組成的岩石，方解石和白云石含量一般皆占組成矿物的90%以上。

根据表1分析計算和試驗的結果，我們可以以方

表 1

編 号	层 位	MgO (%)	CaO (%)	烧失量 (%)	白 云 石 CaMg(CO ₃) ₂ (%)	方解石 CaCO ₃ (%)	白云石 白云石+方解石 (%)	方解石 白云石+方解石 (%)	相对溶解速 度比值
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K-02	T ₂₊₃ ¹	0.97	49.70	39.81	4.44	86.06	4.9	95.1	1.17
K-06	T ₂₊₃ ¹	1.53	48.51	39.76	7.00	82.55	7.8	92.2	1.32
K-20	T ₂₊₃ ¹	0.44	53.57	42.39	2.01	94.26	2.1	97.9	1.11
K-29	T ₂₊₃ ¹	3.53	46.58	40.16	16.15	74.14	17.9	82.1	1.09
K-38	T ₂₊₃ ¹	0.29	52.82	41.96	1.33	93.30	1.4	98.6	1.18
K-44	T ₂₊₃ ¹	0.46	53.47	42.53	2.10	94.04	2.2	97.8	1.21
K-03	T ₂₊₃ ²	2.07	52.24	43.09	9.47	87.85	9.7	90.3	1.13
K-07	T ₂₊₃ ²	0.47	53.76	42.29	2.15	94.52	2.2	97.8	1.18
K-16	T ₂₊₃ ²	0.50	53.12	42.35	2.29	93.31	2.4	97.6	1.08
K-21	T ₂₊₃ ²	0.51	53.18	42.39	2.33	93.40	2.4	97.6	1.08
K-28	T ₂₊₃ ²	0.47	53.29	42.43	2.15	93.69	2.2	97.8	1.20
K-30	T ₂₊₃ ²	0.47	52.70	41.45	2.15	92.64	2.3	97.7	1.21
K-39	T ₂₊₃ ²	0.24	53.35	41.81	1.10	94.36	1.2	98.8	1.37
K-04	T ₂₊₃ ³	2.94	48.39	41.13	13.45	78.82	14.6	85.4	1.20
K-08	T ₂₊₃ ³	0.33	51.53	40.75	1.51	90.90	1.6	98.4	1.24
K-15	T ₂₊₃ ³	0.55	52.12	41.60	2.52	91.40	2.7	97.3	1.17
K-22	T ₂₊₃ ³	3.92	46.89	41.20	17.93	73.72	19.6	80.4	1.09
K-40	T ₂₊₃ ³	0.61	51.84	41.16	2.79	90.76	3.0	97.0	1.10
K-46	T ₂₊₃ ³	8.11	40.22	40.48	37.10	51.44	41.9	58.1	1.06
K-05	T ₂₊₃ ⁴	0.27	54.23	42.27	1.24	95.85	1.3	98.7	1.22
K-23	T ₂₊₃ ⁴	3.06	48.97		14.00	79.57	15.0	85.0	0.97
K-27	T ₂₊₃ ⁴	18.19	27.18	41.71	83.22	3.18	96.3	3.7	0.51
K-31	T ₂₊₃ ⁴	17.97	27.96	42.29	82.21	5.12	94.1	5.9	0.64
K-32	T ₂₊₃ ⁴	0.36	52.42		1.65	92.41	1.8	98.2	1.20
K-41	T ₂₊₃ ⁴	9.45	42.73	44.20	43.23	52.58	45.1	54.9	0.99
T-64	T ₁	15.47	34.84	44.37	70.78	23.57	75.0	25.0	0.74
T-11	t ₃	17.49	32.35	44.61	80.02	14.11	85.0	15.0	0.55
T-12	t ₃	15.56	32.03	41.29	71.19	18.34	79.5	20.5	0.62
T-13	t ₃	17.53	28.89	41.60	80.20	7.86	91.1	8.9	0.59

注： T₂₊₃——重庆附近中上三叠纪嘉陵江统石灰岩； T₁——鄂西下三叠纪大冶石灰岩；
t₃——鄂西上寒武纪三游洞石灰岩

解石及白云石的含量为横坐标（以方解石、白云石含量之和为 100 % 计算，即表 1 中的 8 和 9 两项），以相对溶解速度比值为纵坐标，从而求出它们之间的图

解关系（如图 1）：

根据这一图解。我们可以很容易地得出下面两点
結論：

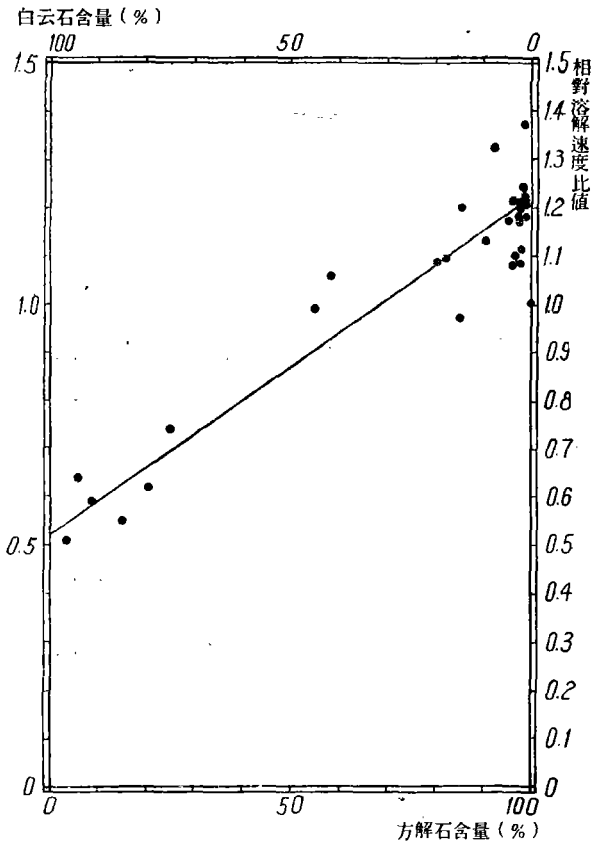


图 1. 石灰岩中白云石含量与溶解速度的关系
(M: 标准大理石试样)

- (1) 方解石和白云石组成的岩石，随着岩石中白云石含量的增加，其溶解速度呈直线关系降低。
- (2) 白云石的绝对溶解度虽然比方解石高些，但是它的溶解速度却只有方解石的1/2~1/3。这两种矿物溶解速度的比值方面，在前人的试验中，还多少存在着一定的出入[1][2]；我们这次试验的结果，是和 H. B. 罗季奥诺夫提出的比值一致的。

2. 二氧化矽(SiO₂、SiO₂·nH₂O)——二氧化矽在

石灰岩中多以游离状——石英、石髓及蛋白石等矿物形态出现。这些矿物都是极难溶解，甚至可以說是不溶于水的矿物；另一方面，由于含有矽质的石灰岩組織致密，难于透水；因此，石灰岩中含有二氧化矽矿物时，溶解速度将会大大降低。

根据官厅水库震旦纪雾迷山矽质石灰岩 8 块试样试验的结果：其相对溶解速度比值最大为 0.62，最小为 0.26，算术平均值为 0.44。根据试验结果，我们可以看出：矽质石灰岩的溶解速度一般要比纯石灰岩减低一半甚至更多，它们相对溶解速度的比值变化在 0.2—0.7 之间。

3. 石膏和硬石膏 [CaSO₄·2H₂O、CaSO₄] ——大家都知道，石膏和硬石膏无论在溶解度和溶解速度方面都大大地超过了方解石；事实上，常温下，1 公升蒸馏水中可以溶解 2 克石膏，而只能溶解 0.01 克左右的方解石。

另一方面，由于各种鹽类溶解度有着较大的差别；因此，在石灰岩岩石本身中含有多量原生石膏矿物颗粒的情况并不多见；通常是在石灰岩上面依次沉积的有：白云岩、石膏、岩鹽等岩层而成为一个輪廻，这种现象在四川盆地各石油探区井下嘉陵江統石灰岩中表现得很明显。

硬石膏夹层遇水水化形成普通石膏的过程中，体积膨胀 67%，这种巨大的结晶力量能够挤碎邻近的岩层；因而增加了水对其上下岩层的溶解能力。此外，石膏溶解于水之后，当物理、化学环境有所改变的情况下，这种石膏的水溶液又会在岩石的孔隙中重新结晶成石膏，这种重结晶的作用也会使岩石产生许多微小的裂隙，从而增加了水对岩石的溶解能力。另外，由于石膏有较大的溶解速度；显而易见，含有石膏矿物的石灰岩也会有较大的溶解速度。

与此相反，我们必须注意：由于石膏和硬石膏有很大的可塑性；因此，这些矿物构成的岩层往往裂隙极不发育，因此亦大大地降低了水对这些岩层的溶解

表 2

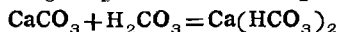
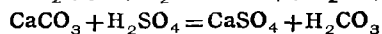
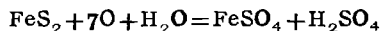
编号	层位	MgO (%)	CaO (%)	烧失量 (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	泥质 (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) (%)	相对溶解速度 比值	备注
K-01	T ₁ ⁵	1.70	39.98	32.65	15.04	7.03	0.52	22.59	1.23	
K-18	T ₁ ⁵	2.87	31.64	26.64	24.78	6.18	4.30	35.26	1.20	
K-19	T ₁ ⁵	2.79	30.04	25.58	24.83	8.22	4.60	37.65	1.23	
K-10	T ₂₊₃ ⁵	13.07	19.95	31.07	23.33		2.35	>25.68	0.89	含白云石较多
K-13	T ₂₊₃ ⁵	13.22	18.85	30.28	23.46	6.78	3.92	34.16	1.05	含白云石较多
K-14	T ₂₊₃ ⁵	16.78	26.15	39.13	11.60	2.63	1.42	15.65	0.83	含白云石较多

注： T₁——重庆附近下三叠纪飞仙关統泥灰岩； T₂₊₃——重庆附近中上三叠纪嘉陵江統石灰岩。

能力[1]。事实上,我們往往可以在地表或距地表不深的地方看到厚层的石膏甚至硬石膏保存下来,就是这个原因。

4. 黄铁矿[FeS₂]——在石灰岩中往往含有少量铁的化合物组成的矿物;这些矿物中除黄铁矿以外,由于它們比較稳定,含量又少,所以对石灰岩的溶解速度影响不大。

黄铁矿是石灰岩中常見的矿物之一,它的含量大时往往可以达到1%左右。黄铁矿氧化后能产生硫酸溶液,这种溶液能够促进石灰岩的溶解[3]:硫酸与方解石作用可以产生結晶的石膏和碳酸,碳酸又可与方解石作用生成重碳酸鈣而較容易地溶解于水。



根据显微镜鑑定,重庆附近嘉陵江統石灰岩中第二层含黄铁矿較多,而該层的平均相对溶解速度比值也較大;这种情况的形成,可能就是由于上述的因果关系。

5. 泥質——石灰岩中SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃等氧化物的結合体,通常称作石灰岩的粘土物質。

根据試驗的結果:含有30—40%粘土物質的泥灰岩,其相对溶解速度比值較純石灰岩并不減低多少(表2);可能由于混有粘土物質的泥灰岩質地疏松,有着較好透水性能的原因。

但是,另一方面,又正由于泥灰岩質地疏松,经过一段淋蝕作用后,粘土顆粒填充了岩石的細小孔隙,妨碍了地下水的运动[1],从而大大地減低了岩石进一步溶解的可能;在野外,我們看到的泥灰岩(如重庆附近飞仙关統土紅色泥灰岩)往往很少有喀斯特溶蝕的跡象,可能就是这个道理。

石灰岩中还往往含有少量瀝青和有机質等雜質;这些雜質在影响石灰岩的溶解速度方面,和粘土成分有着类似的性質。

三、石灰岩粒度与溶解速度的关系

参看图1石灰岩中白云石含量与溶解速度关系的图解,我們就会发现一个问题:方解石含量接近于100%的石灰岩試样,它們的溶解速度比值要比标准大理石試样大許多,約超过20%左右。这种現象的形成主要就是由于粒度不同造成的結果;因为結晶的大理石标准試样粒度很大:約在0.5公厘左右,而嘉陵江統石灰岩的結晶顆粒一般只有0.01公厘左右。

考虑到上述粒度情况及試驗結果,我們不难得出下面的結論,正象Φ.Φ.拉普捷夫所提到的一样:細粒的石灰岩比粗粒的石灰岩更容易溶解些[3];这可

能由于細粒的石灰岩具有細微的多孔結構,結晶顆粒与水有着較大接触面积的結果。

这里,我們可以順便提到另外一个問題:由于石灰岩的粒度对溶解速度有着影响,为了使各溶解速度試驗結果能够进行比较,那么,在相对溶解速度試驗的規程中,不仅应对标准試样在化学成分方面有一定的要求,并且應該对标准試样的粒度有着明确的规定。另一方面,大家知道,分佈特別广泛的是显微粒狀結構(顆粒約为0.01公厘者)的石灰岩,而粗粒結構(顆粒大于0.5公厘者)的石灰岩則极为罕見[6]。因此,为了使溶解速度試驗的結果更合乎理想和应用,我們建議改用粒度为0.01公厘的純質石灰岩作为溶解速度試驗的标准試样。当然,經過选择,指定某一产地的石灰岩作为各地試驗室的标准試样,則試驗的結果更会便于相互比較。

四、小 結

1. 石灰岩随着其中白云石含量的增加,其溶解速度呈直綫关系降低。純質的白云岩溶解速度約为石灰岩的1/2~1/3。

2. 矽質石灰岩的溶解速度一般要比純質石灰岩減低一半甚至更多。

3. 由于石膏本身有着較大的溶解速度,以及硬石膏水化体积膨脹、石膏溶液重結晶能使岩石产生細微的裂隙;因而,含有石膏矿物或夹层能够促进石灰岩的溶解作用。

另一方面,由于石膏有着較大的可塑性,其本身往往裂隙不发育;因此,常常有厚层的石膏保留在地表或地表附近。

4. 石灰岩中黄铁矿氧化后产生硫酸溶液,这种溶液能够促进石灰岩的溶解。

5. 泥灰岩的新鮮表面有着較大的溶解速度;但是經過一段时间的淋蝕后,由于粘土顆粒阻塞了岩石的孔隙,妨碍了地下水的运动,从而对岩石起了一种保护的作用,大大地減低了岩石进一步溶解的可能。

6. 細粒的石灰岩比粗粒石灰岩更容易溶解。最常見的显微粒結構(顆粒約为0.01公厘者)石灰岩溶解速度約比粗粒結構(顆粒約为0.5公厘者)石灰岩超过20%左右。

主要参考文献

1. Л.С. 索科洛夫:喀斯特发育的基本条件 1950.
2. Н.В. 罗季奧諾夫:碳酸鹽岩石中喀斯特的某些規律性 1956.
3. Н.А. Гвоздецкий: Карст 1954.
4. 地質部水文地質工程地質研究所:石灰岩相对溶解度暫行操作方法 1957.
5. С.С. 維諾格拉多夫:石灰岩 1951.
6. М.О. 什維佐夫:沉积岩石学 1948.