

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.054



开放科学(资源服务)标识码OSID:



灰岩溶蚀特性及细观结构损伤演化特征

张利民^{1,2}, 王海^{1,2}, 李文强^{1,2}, 李任杰³, 吉锋³

(1. 山西省交通规划勘察设计院有限公司, 太原 030012; 2. 山西省采空区处治工程技术创新中心, 太原 030012; 3. 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室(成都理工大学), 成都 610059)

摘要:碳酸盐岩分布广泛,受溶蚀作用影响易导致岩石宏观特征和力学特性变化,进而引发地质灾害。以灰岩为研究对象,制备灰岩圆柱状薄片,在不同温度(0、15、25、40℃)和不同溶液pH值(1、3、5、7)条件下进行碳酸盐岩溶蚀试验,探索溶蚀作用下碳酸盐岩的质量损失与溶液的pH值变化,并借助扫描电镜(SEM)探究溶蚀作用下碳酸盐岩裂隙与孔隙率等的变化及细观损伤演化机理。结果表明:随溶蚀时间增长,各工况的岩石质量损失和溶液pH值均增大,pH=1工况下试样质量累计损失量最大,达11%,质量损失速率最大,达1.3%/h,质量损失速率和损失量均是pH值大于3工况下的数十倍;另外,初始pH=1工况下试验中溶液pH值增长速率明显慢于其余工况;溶液初始pH=6是划分碳酸盐岩在溶蚀过程中的质量损失性质界线,pH<6时化学溶蚀为主,pH>6时物理侵蚀为主;温度对溶蚀影响较大,同一初始pH值条件下,试验温度越高,试验后岩石累积损失量和溶液最终pH值均越大。碳酸盐岩溶蚀在宏观上表现为裂隙呈串珠状溶孔,于裂隙尖端呈囊状落孔,在细观上表现为易沿晶界溶蚀。

关键词:灰岩;溶蚀作用;溶蚀损伤特性;损伤演化;细观特征

中图分类号: TU458 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(XXXX)XX-0001-12

Dissolution characteristics and meso-structure damage evolution of limestone

ZHANG Limin^{1,2}, WANG Hai^{1,2}, LI Wenqiang^{1,2}, LI Renjie³, JI Feng³

(1. Shanxi Traffic Planning Surey and Design Institute Co., Ltd., Taiyuan 030012, P. R. China; 2. Shanxi Center of Technology Innovation for Mined-out Area Treatment Engineering, Taiyuan 030012, P. R. China; 3. State Key Laboratory of Geo-hazard Prevention and Geo-environment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, P. R. China)

Abstract: Carbonate rocks, widely distributed, undergo significant alterations in their macro-scale and meso-scale characteristics and mechanical properties due to dissolution processes, which may trigger geological disasters. This study investigates limestone, selected as the research subject, using cylindrical thin sections prepared for experimentation. Carbonate karst dissolution experiments were conducted at varying temperatures (0°C, 15°C, 25°C, and 40°C) and solution pH values (pH = 1, 3, 5, 7) to assess the mass loss of carbonate

收稿日期: 2024-12-06

基金项目: 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主课题(SKLGP2022Z013)

作者简介: 张利民(1977-), 男, 高级工程师, 主要从事公路勘察设计研究, E-mail: 1920315517@qq.com。

Received: 2024-12-06

Foundation items: Independent Research Project of the State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection (No. SKLGP2022Z013)

Author brief: ZHANG Limin (1977-), senior engineer, main research interests: highway survey and design, E-mail: 1920315517@qq.com.

rocks and changes in solution pH due to dissolution. Scanning electron microscopy (SEM) was utilized to examine changes in fracture and porosity of the carbonate rock and to explore the mechanism of meso-structural damage evolution. The results indicate that both rock mass loss and solution pH increase with dissolution time. At pH = 1, the cumulative mass loss of the sample reaches 11%, with a maximum mass loss rate of 1.3%/h. Both the mass loss rate and total loss are several orders of magnitude greater compared to conditions where pH > 3. Furthermore, the rate of pH increases at pH = 1 is significantly slower than under other pH conditions. A solution pH of 6 serves as the threshold for distinguishing mass loss characteristics during dissolution: when pH < 6, chemical dissolution predominates, whereas physical erosion dominates when pH > 6. Under identical pH conditions, higher test temperatures result in greater cumulative rock mass loss and higher post-experiment solution pH. Additionally, carbonate karst erosion exhibits beaded dissolution pores along macro-scale fractures, cystic porosity at fracture tips, and dissolution along grain boundaries at the meso-scale.

Keywords: limestone; dissolution effect; dissolution damage characteristics; damage evolution; mesoscopic characteristics

碳酸盐岩在全球范围内广泛分布,易受溶蚀作用影响,导致碳酸盐岩发生宏观特征变化和力学特性的衰减,进而引发地质灾害。根据 Ford 等^[1]的研究,全球约有 10%~15% 的陆地面积被碳酸盐岩覆盖或含有碳酸盐岩地质单元。中国可溶岩面积约为 365 万 km², 占国土面积的 1/3 以上,为岩溶最为发育的国家之一^[2]。中国碳酸盐岩地区地质灾害频发,如岩溶塌陷、水库渗漏、隧道突水和塌方等,给人民生产和生活带来了严重影响^[3-4]。

近年来,对碳酸盐岩溶蚀损伤特征和机理的研究取得了显著进展。学者们多采用物理性试验的方法对碳酸盐岩的溶蚀损伤机理进行研究。溶蚀作用导致岩石微观结构的变化,如矿物的溶解、表面形态的演化及孔隙率、渗透率的变化^[5-6]。碳酸盐岩溶蚀的机理和破坏受多种因素影响,包括溶液的化学成分、流体动力学特性以及岩石表面的微观结构变化^[7]。张倬元等^[8]、宋焕荣等^[9]、Chen 等^[10]探索了碳酸盐岩溶解过程,为理解碳酸盐岩溶解的关键影响因素提供了基础。另外,一些学者也通过数值分析的方法探索了碳酸盐岩的溶蚀损伤特性。Águila 等^[11]建立了 2-D 反应运输模型,评估了流体条件对碳酸盐岩溶解的影响。Wang 等^[12]开展了热-水化学-力学耦合模拟,深入研究了碳酸盐岩深部岩体的蠕变特性研究。

碳酸盐岩地区地质灾害的研究成果表明岩溶作用对地下洞穴塌陷和地表塌陷等地质灾害具有明显的促进作用^[13]。地下岩土体在地下水溶蚀作用下会产生溶洞或孔隙,当溶洞所在的岩土层承载能力不足以支撑地面载荷时,地面可能发生突发性塌陷。同时,水的物理和化学作用使山体内部的裂纹和孔隙等缺陷区域不断扩展,导致岩体的力学特性

退化,从而引发边坡失稳和破坏^[14-16]。此外,坝址周围的可溶岩层在溶蚀作用下形成孔洞,随着溶蚀过程的加剧,可能会导致水库渗漏,严重威胁水库的正常运行^[17]。温度和溶液 pH 值是影响碳酸盐岩溶蚀的关键因素,温度变化会导致溶解度、反应速率和物理扩散速率的变化,从而影响碳酸盐岩的溶蚀速率^[18]。气候变化会导致地下水温度的改变,从而影响碳酸盐岩的溶蚀速率^[19]。pH 值是影响溶液化学特性的重要参数,直接影响碳酸盐岩的溶解平衡、反应路径和产物形成^[20]。工业排放、农业施肥和酸雨导致自然水体 pH 值降低,溶液酸性浓度增高,进而加深碳酸盐岩的溶蚀程度^[21-22]。自然界中地下水的 pH 值因地域和地质环境的不同也存在较大差异。实际地质环境中,地下水的 pH 值介于 5~7 之间,造成的化学溶蚀是一个相对缓慢和长期的演化过程^[23]。因此,采用扩大酸液浓度范围,增加溶液碱性和离子浓度的浓度较高的化学溶液,以达到在短时间内模拟自然界中水-岩溶蚀效应的目的^[24]。同时,将室内溶蚀试验结果和自然界溶蚀结果之间建立对应关系,采用一定的转化关系,即可利用强酸的短时反应模拟弱酸的长时反应效果。如刘杰等^[25]提出时间比尺的概念,并给出 3 种时间比尺求取方法,实现了强酸反应效果模拟弱酸反应效果,因此,对高浓度条件下的碳酸盐岩溶蚀特征进行研究也具有一定的现实意义。模拟不同温度下和不同 pH 值条件下的碳酸盐岩溶蚀过程,有助于预测气候变化及反映多样的地质环境对溶蚀作用的影响,为实际问题的解决提供一定的参考。

对碳酸盐岩的溶蚀损伤演化机理进行研究有助于理解岩石溶蚀的复杂性,进而起到预测岩石溶蚀发展趋势和影响机制的作用。笔者进行不同温

度、不同溶液 pH 值环境条件下的碳酸盐岩溶蚀试验,并借助扫描电镜 SEM 进行细观观察,探索碳酸盐岩在不同 pH 值和不同温度溶蚀环境下的损伤演化机理和细观特征。

1 试验材料及方法

1.1 试样采集与制备

试样采自二叠系栖霞组(P_2q)灰色-灰黑色完整厚层块状灰岩。参考已有文献^[12],考虑将试样完全放置于静置水溶液中,因此最终采用的试样规格为圆柱状薄片,直径 50 mm,厚度 5 mm。首先,利用钻机将完整块状试样制成 50 mm×100 mm 圆柱状标准试样,然后再利用切割机将标准试样制成 50 mm×5 mm 圆柱状薄片。

1.2 化学溶蚀溶液和温度的选择

1.2.1 化学溶液的选择

碳酸盐岩地层中溶蚀性流体包括 H_2S 、 CO_2 及有机酸等,其中 H_2S 遇水易氧化为硫酸(H_2SO_4)和亚硫酸(H_2SO_3),溶解碳酸盐岩地层^[26]。工业生产排放的一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)增多,遇水易形成硝酸(HNO_3),从而加剧了碳酸盐岩的溶蚀作用。与硝酸和硝酸硫酸混合酸相比,硫酸与碳酸盐岩的反应具有十分明显的流量效应。分析其原因,在硫酸与碳酸盐岩反应过程中,虽溶解了碳酸盐岩,但也生成较难溶物石膏 $CaSO_4$,于碳酸盐岩表面形成疏松结构,这种石膏生成-冲刷过程使得溶蚀过程会有所延迟。研究表明,高流量下的化学反应速度快于低流量下的化学反应速度^[27]。原因是当溶液流速较快时,溶液冲刷加快,延迟效应不明显,造成溶液流量较大时,溶蚀速率加快。同时,在自然环境条件下,水溶液酸性相对较低,造成的化学溶蚀是一个相对缓慢和长期的演化过程^[23]。此外,室内溶蚀试验所需水量巨大,取自自然界的水溶液不太适用于室内环境的化学溶蚀试验。因此,用于室内化学溶蚀试验的溶液采用增加溶液酸碱性和离子浓度的浓度较高的化学溶液,以达到在短时间内模拟自然界中水-岩溶蚀效应的目的。

试验的化学溶蚀溶液选用浓度较高的盐酸型(HCl)溶液。盐酸型(HCl)溶蚀溶液 pH 值采用 pH=1、3、5、7。

1.2.2 温度的设置

为比较不同温度条件下的溶蚀特征,考虑试验温度的变化范围,并考虑温度较低时可能将盐酸溶蚀溶液结冰,起不到溶蚀效果,最终设置室内溶蚀试验温度为 0、15、25、40℃。

通过采用上述不同 pH 值的酸性溶液、不同温

度条件,对不同溶蚀工况条件下的碳酸盐岩试样细观、宏观以及溶蚀特征变化进行研究。

1.3 溶蚀试验方案设计

自然界中,复杂成分的地下水会存在一种相对静止状态,即为地下水未有频繁的补给和排泄,仅存在偶然的补给和成分交换,使得化学溶蚀作用得以继续进行。在该相对静止状态下,地下水主要起扩散溶蚀作用,最终会形成溶洞^[28]。基于此,为对该相对静止环境下的溶蚀特征进行研究,设计并进行静态条件下的溶蚀试验。岩石静态溶蚀损伤试验步骤如下:

1)为获得溶蚀试样质量变化、溶解质量(损失)变化、溶液 pH 值(H^+ 浓度)变化特性,将试样分别浸泡于不同 pH 值(pH=1、3、5、7)、不同温度(0、15、25、40℃)的 500 mL HCl 酸性溶蚀溶液中。浸泡至 1 h 后,取出溶蚀试样。溶蚀试验温度的控制采用恒温箱进行。

2)取出试样后,利用蒸馏水冲洗试样表面的酸性溶液,并放置于干燥箱中烘干 2 h。烘干后进行称重,并记录质量;同时,测量溶液 pH 值及离子浓度,并记录。

3)将烘干后的试样重新放置于各自不同 pH 值、不同温度的化学溶液中,进行溶蚀试验,再次溶蚀 1 h 后,取出试样后进行步骤 2)的操作。

4)由于初始溶蚀时,水岩化学反应速率较快,随溶蚀时间的增长,反应速率逐渐减小。因此,需要适当调整试样的溶蚀反应时间。进行 5 次溶蚀循环后,将每个步骤的溶蚀时间依次调整为 1 d、2 d、3 d...,然后重复步骤 2)和 3),直至试样的质量变化小于 0.05 g 并且溶液的 pH 值变化略小于 0.5 时,即停止溶蚀试验。

2 试验结果及分析

2.1 溶蚀试验现象分析

试验过程反映出,不同 pH 值溶液水化学-岩石反应程度不同,pH=1 的溶液反应程度最剧烈,可见明显气泡产生。随 pH 值增大,反应程度逐渐减弱。试验后,可见不同溶液具有不同的外观表现,pH=1 的溶液最为浑浊,随 pH 值增大,溶蚀溶液呈变清趋势。pH=1 的溶液溶蚀试样溶解现象最明显,薄片厚度明显变薄,且试样因钙质被溶解,表面由灰白色逐渐向黑色(不溶物)变化,平整程度降低,呈蜂窝状,手摸具明显砂质感(见图 1 和图 2)。

2.2 质量损失变化与 pH 值变化

对于岩石溶蚀过程中的质量变化和溶液 pH 值变化的研究,主要从岩石质量总损失量、质量阶段

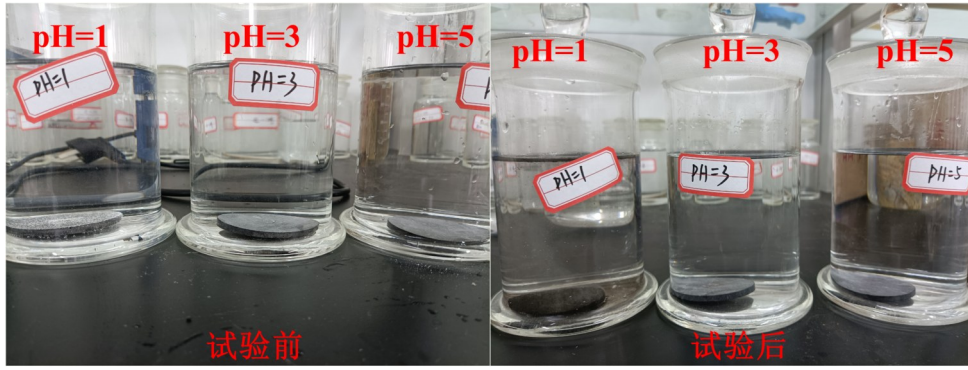


图1 试样溶蚀前后性状(常温 25 ℃)

Fig.1 Characteristics of the samples before and after dissolution (temperature 25 ℃)

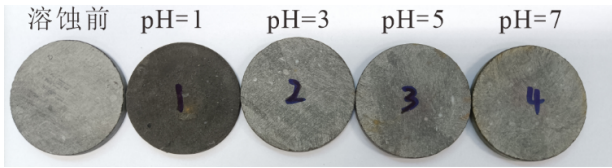


图2 经不同 pH 值溶液溶蚀后的特征对比

Fig.2 Comparison of characteristics after dissolution of solutions with different pH values

损失量、pH 值以及 pH 值变化速率等方面进行。图 3 展示了 25 ℃和 40 ℃条件下的试验结果。

质量总损失量计算式为

$$\lambda_{\text{累计损失量}} = \frac{m_{\text{溶蚀前}} - m_{\text{溶蚀后}}}{m_{\text{溶蚀前}}} \times 100\% \quad (1)$$

质量阶段损失量计算式为

$$\lambda_{\text{阶段损失量}} = \frac{m_{\text{前一阶段}} - m_{\text{后一阶段}}}{m_{\text{前一阶段}}} \times 100\% \quad (2)$$

pH 值变化速率计算式为

$$\text{pH}_{\text{变化速率}} = \frac{\text{pH}_{\text{前一阶段}} - \text{pH}_{\text{后一阶段}}}{\text{pH}_{\text{前一阶段}}} \quad (3)$$

式中: λ 为质量损失量; m 为质量。

以常温(25 ℃)条件下的溶蚀灰岩为例,图 3(a)表明试样质量累计损失量为 pH=1 工况下最大, pH=7 工况下最小,且随初始 pH 值增大,质量累计损失量达到恒定时间变短。相同温度下, pH=1 工况下试样的质量损失量为 pH=3、pH=5、pH=7 工况下试样损失量的数 10 倍,工况 pH=3、pH=5、pH=7 之间的试样损失量相差较小, pH=1 工况下质量损失量最大可达 11%,质量损失速率由 1%/h 逐步降为接近 0。图 3(b)表明随溶蚀时间增长, pH 值呈逐渐增大趋势, pH 值最终变化速率趋近于 0,表明 pH 值最终趋于相对稳定状态。初始 pH=1 工况下的 pH 值增长趋势明显小于其余工况,其原因为溶液浓度相差较大,浓度 $c_{\text{pH}=1}$ 为 $c_{\text{pH}=5}$ 的 10^4 倍,与相同表面积试样反应时,初始 pH 值大的溶液 pH 值升高更快。

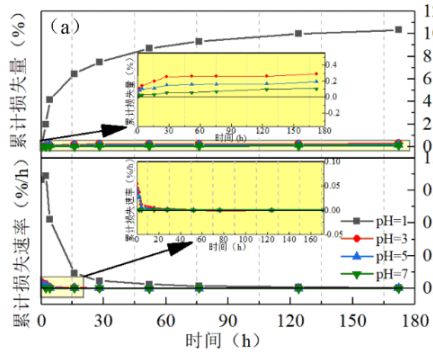
由图 4 的质量阶段损失量可以看出,试样于水

化学-岩石溶蚀反应初始阶段,出现化学反应速率呈现增高的现象。其原因为水化学-岩石反应初期岩石表面生成蜂窝状孔隙,增加了水-岩反应面积,阶段损失量呈增长状态,随着溶液浓度降低,反应速率降低,阶段损失量又呈减小趋势。0、15、40 ℃温度下的质量变化趋势和 pH 值变化与常温工况下的变化趋势相同。比较相同初始 pH 值、不同温度下的 pH 值变化,发现具有明显的变化趋势,即为环境温度由 0 ℃→15 ℃→25 ℃→40 ℃逐渐升高时,经相同时间的溶蚀反应后,溶液最终 pH 值呈逐渐增大趋势,见图 5(a)。随溶蚀时间增长, pH 值也呈增长趋势,具有十分明显的时间效应。由此可见,温度升高能够加速水化学溶液与灰岩之间的溶蚀反应速率。

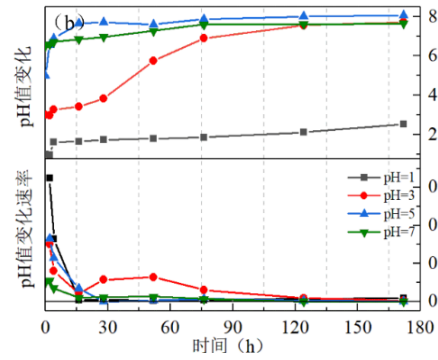
比较相同初始 pH 值、不同温度下的质量损失变化可以发现,质量损失量随溶蚀时间的增长呈现逐渐增大趋势,具有十分明显的时间效应,见图 5(b)。同时,图 5(b)反映出高温时的质量损失量较低温时的质量损失量要大。pH=1 和 pH=7 工况下,温度由 0 ℃→40 ℃变化时,试样最终质量损失量呈逐渐增大趋势。然而,对于 pH=3 和 pH=5 工况,温度由 0 ℃→15 ℃变化时,试样最终质量损失量增大;温度由 25 ℃→40 ℃变化时,试样最终质量损失量减小。由于相邻温度之间温差较小,试样差别占主导作用,会发生低温工况下的溶蚀损失量大于高温工况下的溶蚀损失量,如 pH=3 和 pH=5 工况下 0 ℃和 15 ℃、25 ℃和 40 ℃的试样溶蚀损失量,但整体上仍符合高温时的质量损失量较低温时的质量损失量要大,如 0 ℃和 25 ℃等。

2.3 溶蚀过程中岩体破坏性质及特性

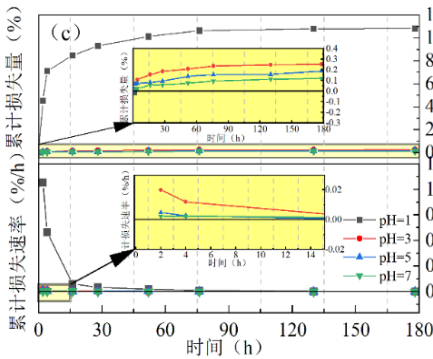
图 6 为试验过程中试样的破坏性质及质量损失分析。由图 6 所示 pH 值的变化可知,除 pH=1 的溶液外,随溶蚀反应的进行,其余溶液 pH 值均上升至 pH>7,即意味着溶蚀溶液最终为碱性。这是因为,盐酸 HCl 和碳酸钙反应,消耗了大量的 H^+ ,当盐酸



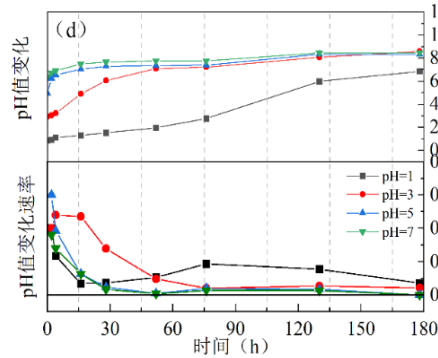
(a) 不同pH下试样累积质量损失量及损失速率(25 °C)



(b) 不同pH下溶液pH值变化及变化速率(25 °C)



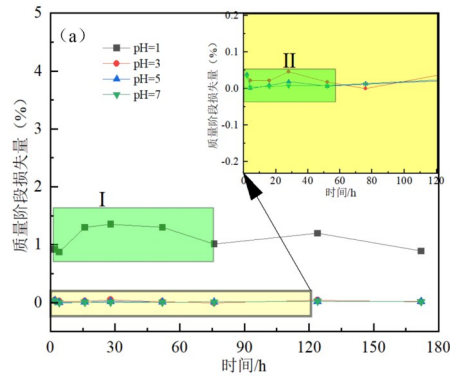
(c) 不同pH下试样累积质量损失量及损失速率(40 °C)



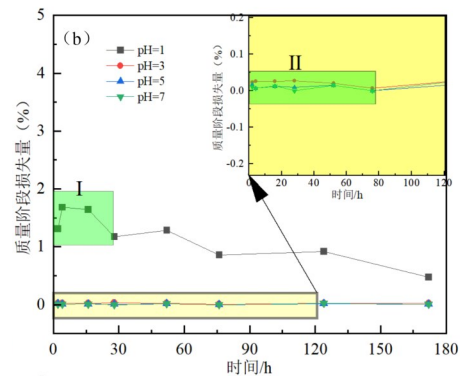
(d) 不同pH下溶液pH值变化及变化速率(40 °C)

图3 溶液pH变化和试样质量变化

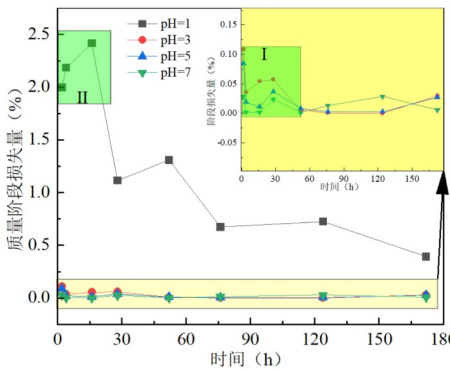
Fig.3 Changes in solution pH and sample mass



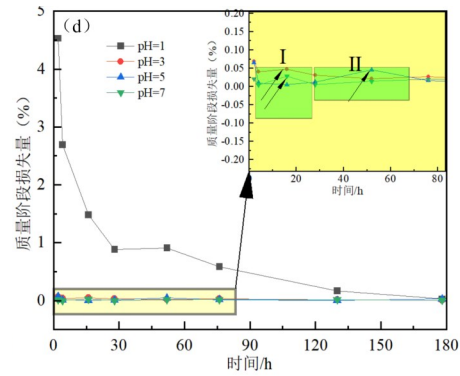
(a) 不同pH下试样质量阶段损失量(0 °C)



(b) 不同pH下试样质量阶段损失量(15 °C)



(c) 不同pH下试样质量阶段损失量(25 °C)



(d) 不同pH下试样质量阶段损失量(40 °C)

图4 质量阶段损失量

Fig.4 Mass stage loss

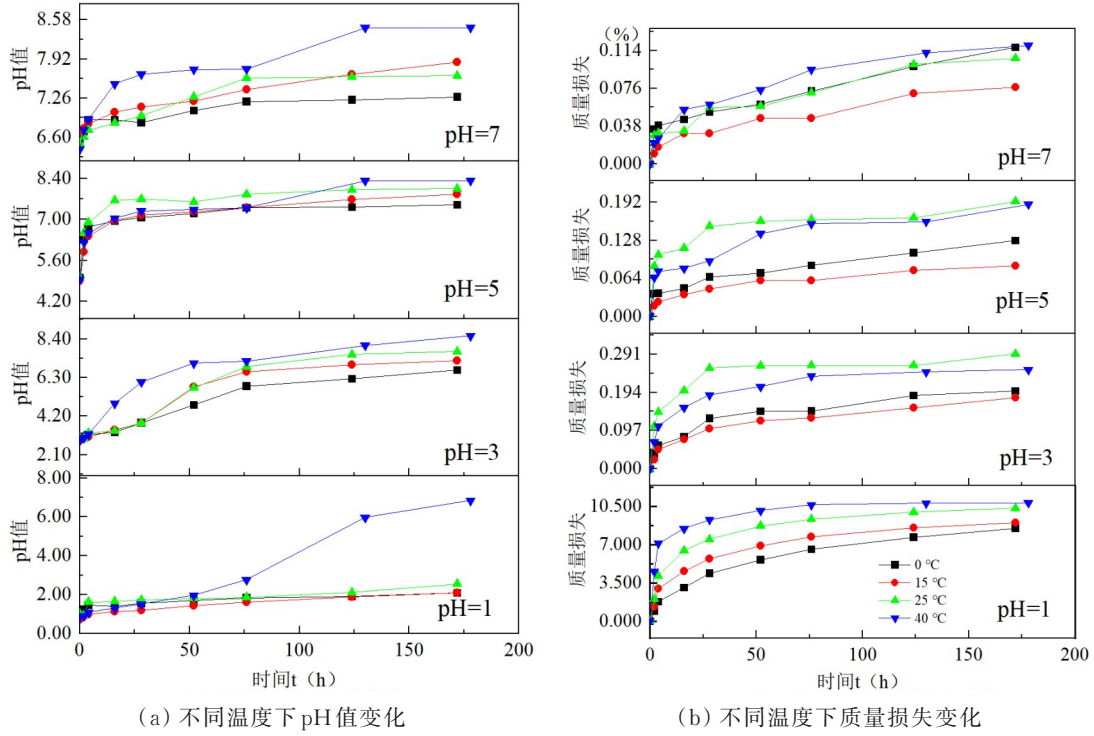


图5 不同温度下pH值变化及质量损失变化特征

Fig.5 Variation characteristics of pH value and mass loss at different temperatures

HCl反应完毕后,溶液中 H^+ 和 OH^- 达到平衡状态,首先使得溶液呈现中性($pH=7$)。化学溶蚀反应会导致岩片中极少量方解石矿物以极小颗粒形态分布于溶液中,同时未反应岩片和极少量的极小颗粒矿物中的少量方解石矿物颗粒溶解于溶液中,进而发生溶解、电离和水解反应。溶解于水中的方解石($CaCO_3$)分子经电离生成 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 发生水解反应(式(4)和式(5))。 CO_3^{2-} 水解反应反映出, CO_3^{2-} 经第1步水解,生成 HCO_3^- 和 OH^- (式(4)),溶液呈现碱性($pH>7$); CO_3^{2-} 经第2步水解后(式(5)),进一步生成 H_2CO_3 和 OH^- ,水解反应结果表明溶液仍呈碱性($pH>7$)^[29-32]。由此可知,当化

学性溶液与碳酸盐岩发生岩溶或溶蚀反应后,溶液pH值最终会呈现碱性状态($pH>7$)。



结合上述分析,在不考虑力学损伤、仅考虑物理性损伤(假设试样完整性好)情况下,可认为当溶液 $pH<7$ 时,岩片所产生的破坏由化学溶蚀作用造成;而当溶液 $pH>7$ 时,岩片所产生的破坏主要由溶解、电离以及水解作用造成。以溶液 $pH=7$ 为界限,即可计算出岩片由于化学溶蚀作用($pH<7$)和溶解、电离以及水解作用($pH>7$)所造成的质量损失及损失比例。

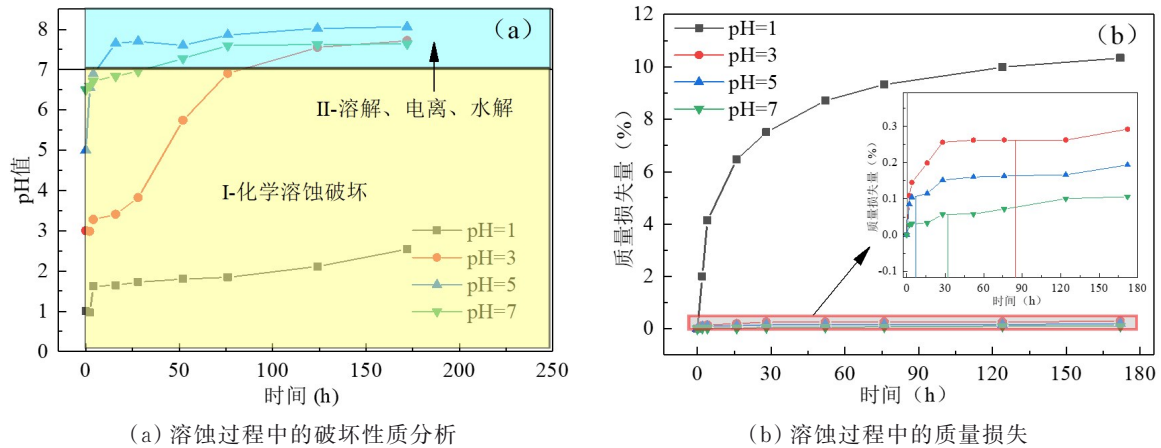
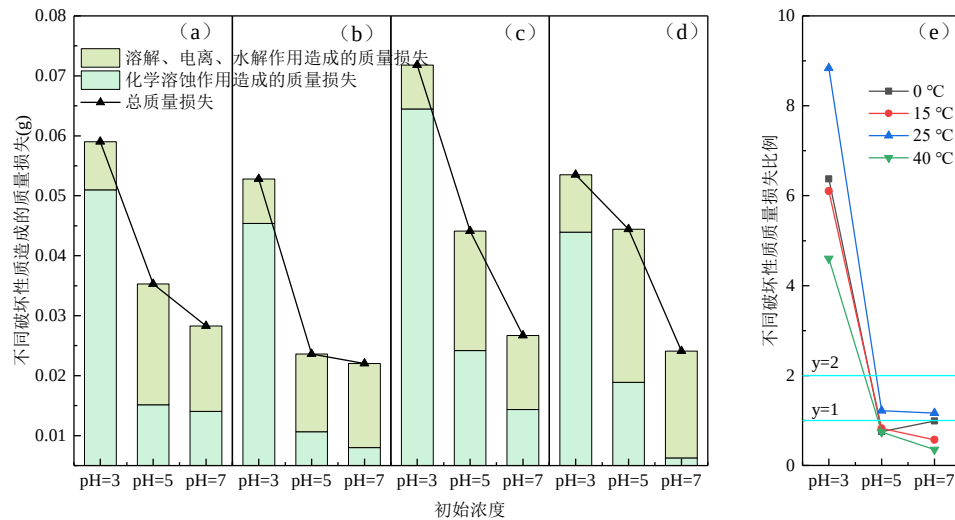


图6 岩石溶蚀过程中的破坏性质分析及质量损失

Fig.6 Analysis of destructive properties and mass loss during rock dissolution process

由图 6(a)可知,以 $\text{pH}=7$ 为界,可将溶蚀作用造成的破坏分成化学溶蚀反应造成的质量损失(I区 $\text{pH}<7$)和溶解、电离、水解造成的质量损失(II区 $\text{pH}>7$)。依据 pH 值变化与 $\text{pH}=7$ 直线的交点,可得出在不同初始 pH 值条件下经溶蚀反应后的溶液 pH 值变化至 $\text{pH}=7$ 的时间节点。结合溶液 pH 值变化至 $\text{pH}=7$ 的时间节点以及相应时间节点所对应的质量损失变化(图 6(b))即可得出由于化学

溶蚀反应($\text{pH}<7$)和溶解、电离、水解($\text{pH}>7$)效应分别造成的岩片质量损失及其之间比例。依此分析方法,对图 6 中不同温度工况下不同破坏性质的质量损失及其之间比例进行统计,统计结果见图 7。由于质量损失与溶蚀时间和 pH 值之间为不明显的函数关系,因此某一时刻的质量损失需要根据前后监测时刻的质量损失进行插值处理。



注:(a)~(d)为不同破坏性质造成的质量损失:(a)0 °C,(b)15 °C,(c)25 °C;(d)40 °C;(e)为不同破坏性质造成的质量损失比例。

图 7 不同破坏性质的质量损失及其比例

Fig.7 Mass loss and proportion of different destructive properties

由图 7(a)~(d)可知,随着溶液 pH 值的增大,岩片总质量损失呈降低趋势。其中,由化学溶蚀反应造成的质量损失逐渐降低,而由溶解、电离以及水解作用造成的质量损失整体上呈增大趋势。为确定溶蚀过程中化学溶蚀反应造成的质量损失和溶解、电离以及水解作用造成的质量损失的主导性问题,将化学溶蚀反应造成的质量损失/溶解、电离以及水解作用造成的质量损失进行比较。若比值大于 1,则溶蚀过程的破坏由化学溶蚀反应造成的质量损失为主导;若比值小于 1,则溶蚀过程的破坏由溶解、电离以及水解作用造成的质量损失为主导。

图 7(e)表明,当 $\text{pH}=3$ 时,不同破坏性质质量损失比例范围为 4~9,表明化学溶蚀反应造成的质量损失远大于溶解、电离以及水解作用造成的质量损失;当 $\text{pH}=5$ 时,不同破坏性质质量损失比例范围为 0.74~1.22,表明化学溶蚀反应造成的质量损失与溶解、电离以及水解作用造成的质量损失相当;当 $\text{pH}=7$ 时,不同破坏性质质量损失比例范围为 0.35~1.16,表明化学溶蚀反应造成的质量损失逐渐小于溶解、电离以及水解作用造成的质量损

失。结果表明:不同破坏性质的质量损失比例随 pH 值的增大而减小,说明溶液酸性越强,溶蚀过程中的岩石质量损失主要是化学溶蚀反应起主导作用,而当溶液酸性越弱,溶蚀过程中二者破坏性质岩石质量损失比例相当或渐由溶解、电离以及水解作用造成的质量损失为主导。依据曲线的变化趋势,可以以溶液初始浓度 $\text{pH}=6$ 作为区分岩石在溶蚀过程中质量损失性质的界线,当溶液初始浓度 $\text{pH}<6$ 时,溶蚀过程中的岩石质量损失是化学溶蚀反应起主导作用;当溶液初始浓度 $\text{pH}>6$ 时,溶蚀过程中的岩石质量损失是溶解、电离以及水解作用为主导。

结合图 6 数据,提取出不同初始 pH 值的溶液经化学溶蚀反应后,溶液 pH 值升至 $\text{pH}=7$ 的时间,如图 8 所示。由于在试验周期中,浓度初始值 $\text{pH}=1$ 的溶液 pH 值并未在 172 h 内升至 $\text{pH}=7$,意味着其溶液 pH 值升至 $\text{pH}=7$ 的时间大于 172 h,因此图 8 中并未展示初始值 $\text{pH}=1$ 的溶液 pH 值变化。通过比较不同溶蚀工况下溶液 pH 值升至 $\text{pH}=7$ 的时间可知,对于同一初始 pH 值,随环境温度的升高,溶液 pH 值升至 $\text{pH}=7$ 的时间相对缩短。这也反映

出,在一定环境温度条件下,反应速率随环境温度的增高而加快。另外,同一温度条件下,随溶液初始浓度值的降低, H^+ 数量减少,初始pH值较大,溶液pH值升至pH=7的时间整体上相对更短。虽然图8的变化趋势存在局部不符合该变化规律的情况,原因与图4中pH值变化规律的原因相同,可能是试样以及测量的原因所造成,但不影响整体的pH值变化规律。

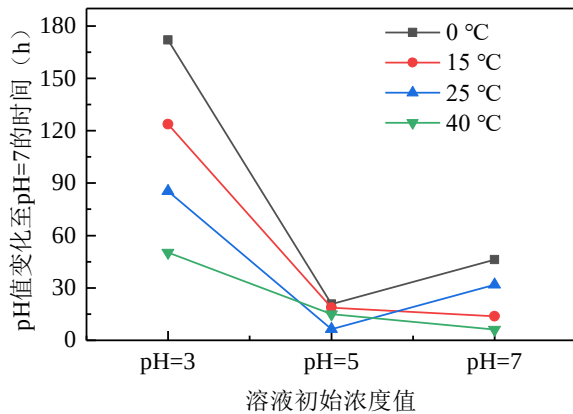


图8 不同溶液初始pH值升至pH=7的时间

Fig.8 The time for the initial pH value of different solutions to rise to pH = 7

2.4 溶蚀后细观特征分析

扫描电镜下的裂隙溶蚀特征见图9。溶蚀孔洞和空洞主要沿裂隙呈串珠状分布(见图9(a)、(b)、(c))。同时,由于灰岩试样局部裂隙尖端不贯通,在裂隙尖端形成囊状溶蚀孔(图9(c))。韩宝平^[33]针对微裂隙尖端溶蚀特点,提出囊状落孔形成机制。这一机制的形成原因为:水溶液在微裂隙中按照压力梯度扩散到尖端,受阻发生溶液聚集,增加尖端压力并延长了水化学-岩作用时长。同时,微裂隙尖端作为应力集中部位,水溶液会聚集发生应力腐蚀效应^[34],形成囊状溶孔。

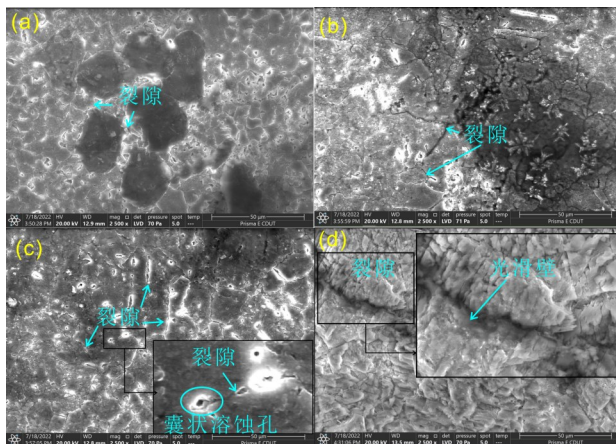


图9 扫描电镜下裂隙溶蚀特征

Fig.9 Fracture dissolution characteristics under scanning electron microscope

由此可见,裂隙的溶蚀特征与完整方解石颗粒的溶蚀特征具有明显不同,验证了裂隙具有优先被溶蚀的特点。裂隙由于长时间的溶蚀-冲刷作用,其原始细观裂隙壁上凸起被溶解,形成了相对光滑的裂隙壁。

岩片在pH=1、不同温度(0、15、25、40 °C)溶蚀环境作用下的微观特征如图10所示。在pH=1的强酸条件下,灰岩表面胶质层随温度升高而逐渐消失,微观孔隙和裂隙显著增加,尤其在温度为25 °C和40 °C工况下,原始溶蚀沟槽被逐渐溶解,暴露出大量沿晶界分布的溶孔。这一现象表明,酸性溶液优先沿灰岩晶界发生溶蚀作用,溶解可溶矿物后形成不连续的蜂窝状孔隙网络,而残留的黑色不溶物则富集于晶界溶孔边缘。这与韩宝平^[33]的“晶界优先溶蚀”理论一致:晶界作为矿物颗粒间的薄弱带,化学活性高且渗透性强,酸性流体易沿晶界扩散并引发选择性溶蚀。此外,温度升高加速了 H^+ 在晶界区域的迁移与反应速率,导致胶质层(可能为次生矿物或胶结物)被快速剥离,进一步凸显晶界溶蚀的主导性。不同温度下晶界溶孔的规律性分布证实了晶界控制效应的普适性,即溶蚀破坏的核心路径易受晶界控制。

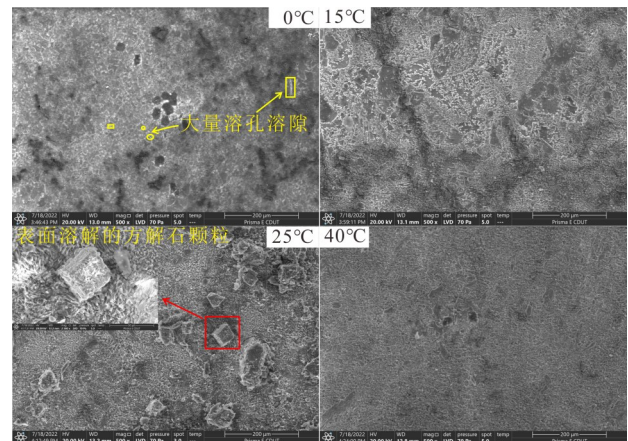


图10 不同温度、pH=1条件下灰岩溶蚀微观特征

Fig.10 Microscopic characteristics of limestone during dissolution at different temperature and pH=1

在40 °C, pH=1、3、5、7条件的镜下特征表明几种工况的溶蚀特征具有明显区别(图11)。pH=7条件下灰岩溶蚀试样基本上接近天然条件下的灰岩试样。当溶液初始pH值逐渐减小,溶液酸性逐渐增强时,试样表面可见胶质层面积逐渐减小。

不同溶蚀程度灰岩试样的能谱特征反映出岩性主要以钙质矿物为主,其余金属不透明矿物次之。不同溶蚀条件下的灰岩试样能谱特征表现出各个元素(组分)相对含量基本一致。其原因为酸性溶液溶解可溶物时,镶嵌于可溶物之间的难溶物

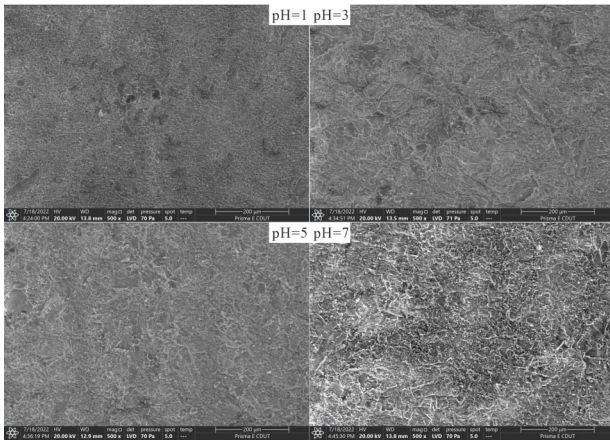


图 11 40 °C、不同 pH 值条件下灰岩溶蚀微观特征
Fig.11 Microscopic characteristics of limestone during dissolution at different pH and 40 °C

或不溶物悬浮于溶液中,造成该矿物元素同比例减少。因此,能谱特征表现出不同溶蚀工况下的灰岩试样各组分含量相对一致的现象。40 °C、不同 pH 值溶液溶蚀后灰岩能谱特征见图 12,不同溶蚀工况灰岩元素特征见图 13。

2.5 溶蚀作用下的孔隙率演化特征

孔隙(颗粒)及裂隙图像识别与分析系统(PCAS)能自动识别图像中各种不规则和规则孔隙和裂隙,并获得多种几何参数和统计参数。利用 PCAS 程序对不同溶蚀工况下的灰岩孔隙进行识别和定量分析,并进行相互对比研究。图 14(a)为电镜扫描图像,图 14(b)为 PCAS 程序识别效果,对比两幅图像可以发现,PCAS 程序能够较好地识别电镜扫描图像中的孔隙和裂隙。

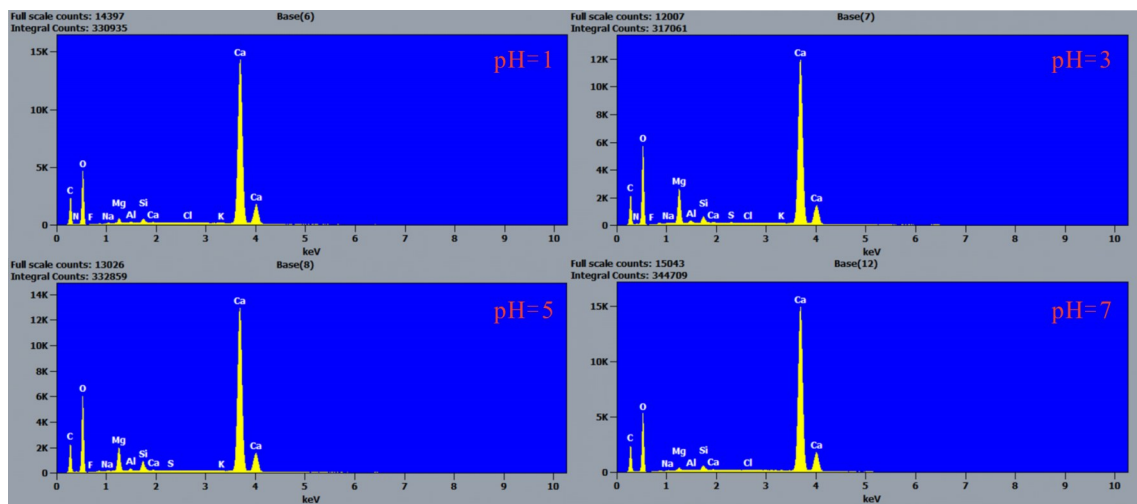


图 12 40 °C、不同 pH 值溶液溶蚀灰岩能谱特征

Fig.12 Energy spectrum characteristics of limestone after dissolution in solutions with different pH values at 40 °C

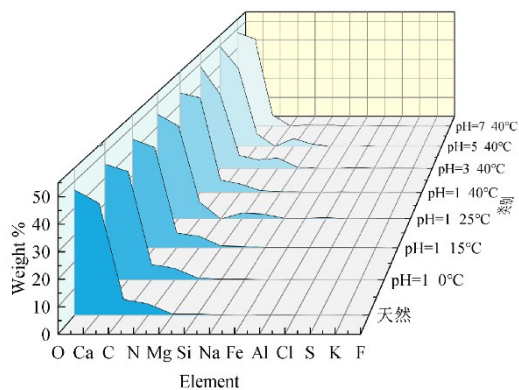


图 13 不同溶蚀工况灰岩元素特征

Fig.13 Element characteristics of limestone under different dissolution conditions

不同溶蚀工况下,灰岩孔隙率识别结果见表 1 和图 15。pH=1、不同温度条件下,孔隙率变化特征表明(图 15a):孔隙率随环境温度升高而升高。原因为,温度加快了酸性溶液与试样之间的反应速率,导致灰岩试样孔隙率增加。与天然工况相比,

pH=1、不同温度的溶蚀工况下的孔隙率明显较高,表明化学溶蚀反应明显增加了岩石的孔隙率。

在 40 °C、不同 pH 值条件下的溶蚀孔隙率见图 14(b)。建立 pH 值与孔隙率之间的关系式

$$y = 71.34e^{-\frac{x}{2.33}} - 1.38 \quad (6)$$

式中: y 为孔隙率, x 为 pH 值。式(6)的拟合度 R^2 为 0.997。由此可见,pH=1→pH=7 变化时,孔隙率逐渐降低,表明随酸性溶液 pH 值的越高, H^+ 浓度越低,导致对灰岩的溶蚀程度越低,造成孔隙率越低。pH=5 和 pH=7 工况下的孔隙率与天然工况下的孔隙率相近,这主要是试样的差异性造成。

3 结论

通过对灰岩进行室内溶蚀试验,并借助扫描电镜分析,获得碳酸盐岩溶蚀损伤特性及细观溶蚀特征。主要结论如下:

1)随溶蚀时间增长,试样损失质量呈逐渐增长

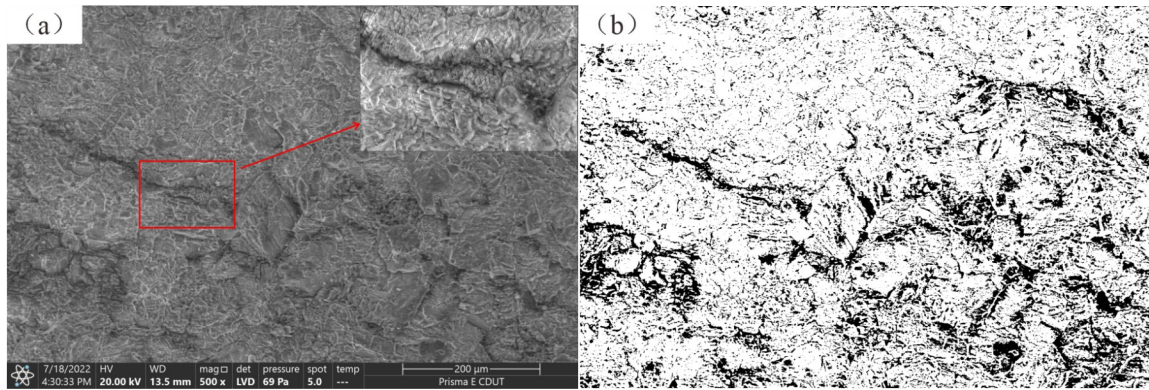


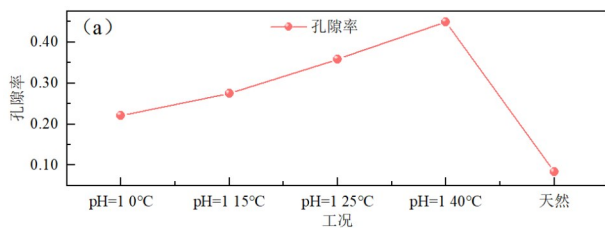
图 14 40 °C、pH=3 工况下电镜扫描照片与孔(裂)隙识别效果

Fig.14 Scanning electron microscopy image and pore (crack) identification under 40 °C and pH=3 operating conditions

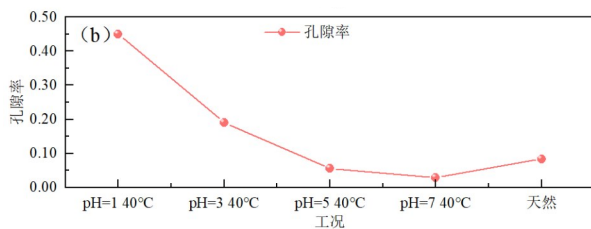
表 1 不同溶蚀工况灰岩孔隙率

Table 1 Porosity of limestone under different dissolution conditions

溶蚀工况	孔隙率/%	溶蚀工况	孔隙率/%
pH=1、温度 0 °C	22.15	pH=3、温度 40 °C	19.10
pH=1、温度 15 °C	27.48	pH=5、温度 40 °C	5.65
pH=1、温度 25 °C	35.89	pH=7、温度 40 °C	2.90
pH=1、温度 40 °C	44.97	天然	8.32



(a) 不同温度下孔隙率变化(pH=1)



(b) 不同 pH 下孔隙率变化(40 °C)

图 15 不同溶蚀工况下孔隙率变化

Fig. 15 Change of porosity under different dissolution conditions

趋势,增长速率整体上由高到低变化。试验后试样颜色变黑、厚度变薄,手摸有砂质感。pH=1 工况下试样质量损失量最大达 11%,质量累积损失速率最大达 1.3%/h,是其余 pH 值工况下的数十倍。

2) 随环境温度增高,试验后溶液最终 pH 增大,岩石质量损失量增大。试验后 pH 最高升至 8.5,初始 pH=1 工况下 pH 值增长速率明显慢于其余工况。相同初始 pH 值下,随环境温度升高,试样最终损失量整体上也呈增大趋势。

3) 以化学溶蚀反应造成的质量损失与溶解、电离以及水解作用造成的质量损失之比来探究溶蚀过程的主导因素。溶液初始浓度值为 6 时比值为 1,为划分碳酸盐岩在溶蚀过程中的质量损失或破坏性质界线;若 $\text{pH} < 6$,试样质量损失主要是化学溶蚀反应引起,反之则是溶解、电离以及水解作用造成。溶液初始 pH 值越小,化学溶蚀过程造成试样质量损失的比例越大。

4) 扫描电镜下观察得到溶蚀作用下灰岩表面呈现出串珠状的细观溶孔并沿原有裂隙分布,在裂隙尖端形成囊状溶蚀孔。

5) 从溶蚀孔隙率来看,随溶蚀溶液酸性的升高和环境温度的升高,化学溶蚀反应速率加快,相同溶蚀时间下,试样孔隙率增大。在 pH=1 工况下,孔隙率最大达 44.97%,明显大于其余 pH 值下的孔隙率,是天然状态下的 4 倍多。

参考文献

- [1] FORD D, WILLIAMS P W. Karst hydrogeology and geomorphology [M]. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [2] 张丽芬, 曾夏生, 姚运生, 等. 我国岩溶塌陷研究综述 [J]. 中国地质灾害与防治学报, 2007, 18(3): 126-130.
ZHANG L F, ZENG X S, YAO Y S, et al. Review on karst collapse in China [J]. The Chinese Journal of Geological Hazard and Control, 2007, 18(3): 126-130. (in Chinese)
- [3] 汤振. 石灰岩采石场凹陷开采诱发岩溶塌陷灾害综合防治研究: 以龙门县上窝石场为例 [D]. 北京: 中国地质科学院, 2022.
TANG Z. Integrated research for prevention and remediation of sinkhole induced by limestone quarrying: A case study of Shangwo quarry in Longmen County [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2022. (in Chinese)
- [4] 高大威. 滨海岩溶地面塌陷形成机理及应用研究 [D].

- 济南: 山东大学, 2022.
- GAO D W. Study on formation mechanism and application of coastal karst ground collapse [D]. Jinan: Shandong University, 2022. (in Chinese)
- [5] 李沛锦, 史文兵, 梁风, 等. 贵州地区碳酸盐岩差异性溶蚀微观机理研究[J]. 地下空间与工程学报, 2022, 18(6): 1873-1881, 1890.
- LIP J, SHI W B, LIANG F, et al. Study on the microscopic mechanism of differential dissolution of carbonate rocks in Guizhou area [J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2022, 18(6): 1873-1881, 1890. (in Chinese)
- [6] 付丽. 酸性溶蚀作用下层状灰岩各向异性力学特性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
- FU L. Research on the anisotropic mechanical properties of lower layered limestone under acidic dissolution [D]. Guiyang: Guizhou University, 2023. (in Chinese)
- [7] 平世飞. 含石膏地层溶蚀作用下多场耦合模拟研究[D]. 长春: 吉林大学, 2023.
- PING S F. Study on multi-field coupling simulation of gypsum-bearing formation induced by dissolution [D]. Changchun: Jilin University, 2023. (in Chinese)
- [8] 张倬元, 王士天, 王兰生, 等. 工程地质分析原理[M]. 4版. 北京: 地质出版社, 2016.
- ZHANG Z Y, WANG S T, WANG L S, et al. Principles of engineering geological analysis [M]. 4th ed. Beijing: Geological Publishing House, 2016. (in Chinese)
- [9] 宋焕荣, 黄尚瑜. 碳酸盐岩与岩溶[J]. 矿物岩石, 1988, 8(1): 9-18.
- SONG H R, HUANG S Y. Carbonate and karst [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1988, 8(1): 9-18. (in Chinese)
- [10] CHEN L W, LI R R, WANG L T, et al. Microfracture development and chemical damage analysis of limestone based on fractal theory [J]. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 2021, 54(3): qjgh2020-qjgh2015.
- [11] ÁGUILA J F, SAMPER J, BUIL B, et al. Reactive transport model of gypsum karstification in physically and chemically heterogeneous fractured media [J]. Energies, 2022, 15(3): 761.
- [12] WANG Y C, LI Y, LI J G. Numerical analysis for thermal-chemical-stress coupling in deep rock creep properties [J]. Key Engineering Materials, 2013, 561: 657-662.
- [13] 樊燊, 黄琨, 段慧毓, 等. 粤西北连州盆地构造演化对岩溶作用及岩溶塌陷的控制[J]. 地质科技通报, 2024, 43(4): 273-290.
- FAN Y, HUANG K, DUAN H Y, et al. Control of tectonic evolution on karstification and karst collapse in the Lianzhou Basin, northwestern Guangdong Province [J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(4): 273-290. (in Chinese)
- [14] LI H, ZHONG Z L, LIU X R, et al. Micro-damage evolution and macro-mechanical property degradation of limestone due to chemical effects [J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2018, 110: 257-265.
- [15] CAI Y Y, YU J, FU G F, et al. Experimental investigation on the relevance of mechanical properties and porosity of sandstone after hydrochemical erosion [J]. Journal of Mountain Science, 2016, 13(11): 2053-2068.
- [16] 汤艳春, 李炳华, 朱泽民, 等. 溶蚀作用对层状灰岩平行和垂直层面力学性质影响试验研究[J]. 水利水电技术(中英文), 2021, 52(8): 149-161.
- TANG Y C, LI B H, ZHU Z M, et al. Experimental study on influence from karstification on mechanical properties of parallel and vertical bedding-planes of layered limestone [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2021, 52(8): 149-161. (in Chinese)
- [17] 陈小婷, 黄波林, 李滨, 等. 三峡水库碳酸盐岩区岩溶作用与斜坡破坏[J]. 中国岩溶, 2020, 39(4): 567-576.
- CHEN X T, HUANG B L, LI B, et al. Karstification and slope failure in carbonate areas of Three Gorges Reservoir [J]. Carsologica Sinica, 2020, 39(4): 567-576. (in Chinese)
- [18] MENG J Z, CHEN S L, WANG J X, et al. Development and application of carbonate dissolution test equipment under thermal-hydraulic-chemical coupling condition [J]. Materials, 2022, 15(20): 7383.
- [19] 白倩倩, 梁恩航, 王婷, 等. 洞庭湖表层水温变化特征及其对气候变化的响应[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2022, 58(2): 345-353.
- BAI Q Q, LIANG E H, WANG T, et al. Variation characteristics of surface water temperature and their response to climate change in Dongting Lake [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2022, 58(2): 345-353. (in Chinese)
- [20] DING W X, WANG H Y, CHEN H J, et al. Mechanical damage and chemical dissolution kinetic features of limestone under coupled mechanical-hydrological-chemical effects [J]. Geofluids, 2021, 2021(1): 1810768.
- [21] 莫春梦, 黄芬, 胡晓农, 等. 硫酸和硝酸对桂林毛村碳酸盐岩溶蚀的室内模拟[J]. 中国岩溶, 2021, 40(4): 608-616.
- MO C M, HUANG F, HU X N, et al. Laboratory simulation of the dissolution of carbonate rocks sampled from Maocun, Guilin by sulfuric acid and nitric acid [J]. Carsologica Sinica, 2021, 40(4): 608-616. (in Chinese)
- [22] 王鹏鹏. 酸性干湿循环作用下岩溶区灰岩溶蚀特性及三轴试验研究 [D]. 广西 桂林: 桂林理工大学, 2022.

- WANG P P. Study on dissolution characteristics and tri-axial test of limestone in karst area under acid wetting cycle [D]. Guilin, Guangxi: Guilin University of Technology, 2022. (in Chinese)
- [23] LIN Y, ZHOU K P, GAO R G, et al. Influence of chemical corrosion on pore structure and mechanical properties of sandstone [J]. *Geofluids*, 2019, 2019(1): 7320536.
- [24] 霍润科. 酸性环境下砂浆、砂岩材料的受酸腐蚀过程及其基本特性劣化规律的试验研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2006.
- HUO R K. Experimental research on progressive and deteriorative characteristics of sandstone and mortar materials subjected to hydrochloric acid corrosion [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2006. (in Chinese)
- [25] 刘杰, 李建林, 张玉灯, 等. 宜昌砂岩不同 pH 值酸性溶液浸泡下时间比尺及强度模型研究 [J]. *岩石力学与工程学报*, 2010, 29(11): 2319-2327.
- LIU J, LI J L, ZHANG Y D, et al. Study of time scale and strength model of Yichang sandstone under different pH values of acidic solution immersion [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2010, 29(11): 2319-2327. (in Chinese)
- [26] 黄思静, 胡作维, 邹明亮, 等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响 [J]. *沉积学报*, 2007, 25(6): 815-824.
- HUANG S J, HU Z W, ZOU M L, et al. Influence of sulfate reduction on diagenesis of Feixianguan carbonate in Triassic, NE Sichuan basin of China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(6): 815-824. (in Chinese)
- [27] 李丹, 徐飞高, 赵末名, 等. 不同类型酸对石灰岩的模拟腐蚀实验 [J]. *环境化学*, 2011, 30(12): 2069-2074.
- LI D, XU F G, ZHAO M M, et al. Simulated corrosion by acid rain on carbonate stone [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(12): 2069-2074. (in Chinese)
- [28] 陈南南. 峨汉高速公路廖山隧道岩溶发育规律及溶蚀发展趋势研究 [D]. 西安: 长安大学, 2020.
- CHEN N N. Study on the karst development regularities and corrosion development trend of Liaoshan tunnel on E-Han expressway [D]. Xi'an: Chang'an University, 2020. (in Chinese)
- [29] 袁尚志. 化学溶蚀作用对灰岩宏观力学性能劣化过程研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
- YUAN S Z. Study on deterioration process of macro-mechanical properties of limestone by chemical dissolution [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023. (in Chinese)
- [30] LIU W L, JI F, LIU P G, et al. Study on the microstructure evolution and strength deterioration of powder crystal dolomite under dissolution [J]. *Water*, 2024, 16(14): 1989.
- [31] LIU W L, LIU P G, XU H H, et al. Study on the microstructure evolution and strength damage mechanism of dolomite under dissolution condition [J]. *Sustainability*, 2022, 14(18): 11447.
- [32] 冯晓伟, 王伟, 王如宾, 等. 考虑水化学损伤的砂岩流变损伤本构模型 [J]. *岩土力学*, 2018, 39(9): 3340-3346.
- FENG X W, WANG W, WANG R B, et al. A rheological damage model of sandstone under water-rock chemical interaction [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2018, 39(9): 3340-3346. (in Chinese)
- [33] 韩宝平. 喀斯特微观溶蚀机理研究 [J]. *中国岩溶*, 1993, 12(2): 97-102.
- T002. HAN B P. Study on micro-corrosion mechanism of karst [J]. *Carsologica Sinica*, 1993, 12(2): 97-102, T002. (in Chinese)
- [34] 陈禹. 分形与混沌在地球科学中的应用 [M]. 北京: 学术期刊出版社, 1989.
- CHEN Y. The application of fractal and chaos in earth science [M]. Beijing: Academic Journal Publishing House, 1989. (in Chinese)

(编辑 XXX)