

文章编号: 1000-7598 (2010) 增刊 1-0096-06

动水压力作用下碳酸盐岩溶蚀作用模拟实验研究

刘 琦^{1,3}, 卢耀如^{1,2,3}, 张凤娥², 熊康宁³

(1. 同济大学 地下建筑与工程系, 上海 200092; 2. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061;
3. 贵州师范大学 中国南方喀斯特研究院, 贵阳 550001)

摘 要: 为研究岩溶地区水库蓄水不同条件下动水压力驱动下的碳酸盐岩溶蚀作用机制。以乌江流域某水电站坝前地区碳酸盐岩为研究对象, 利用自行研制的开放体系压力溶蚀实验系统, 对不同动水压力 (0~2.0 MPa) 条件下 CO₂ 水溶液溶蚀碳酸盐岩的过程进行实验模拟, 其结果显示, 动水压力增大会引起碳酸盐岩的溶蚀作用加剧, 溶解速率曲线随动水压力的变化而发生显著改变; 随动水压力的增大, 岩石的化学溶解量和机械破坏量同时增大, 两者的比值随着压力增大逐渐趋于 1:1, 两者之间存在耦合关系。采用扫描电镜与压汞试验相结合的方法进行微观研究发现, 动水压力对碳酸盐岩的溶蚀作用不仅发生于岩石表面, 使表面溶孔增大并加深, 产生次生孔隙和次生矿物, 同时还改变着岩石的内部孔隙结构, 降低其渗透性并弱化结构面的连接。

关 键 词: 碳酸盐岩; 水库; 溶蚀作用; 动水压力; 实验模拟

中图分类号: P 631.4

文献标识码: A

Study of simulation experiment for carbonate rocks dissolution under hydrodynamic pressure

LIU Qi^{1,3}, LU Yao-ru^{1,2,3}, ZHANG Feng-e², XIONG Kang-ning³

(1. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, China; 3. Institute of South China Karst, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: For studying dissolution mechanism conditions of carbonate rocks driven by hydrodynamic pressure in different storage periods, the carbonate rocks in a hydropower station at Wujiang River was selected as a research object; and the simulation experiments by using self-developed pressure corrosion equipment in open system was proceeded which showed that with the hydrodynamic pressure rising (from 0 to 2.0 MPa), the dissolution rate of carbonate rocks are increased. The curve of dissolution rate is obviously changed. During the dissolution of the carbonate rocks, with the water pressure increasing, the chemical dissolution and the mechanism damage obviously as changing as the hydrodynamic increasing, the ratio tends to 1:1. The results show that there is a coupling relationship. Microcosmic research based on scanning electron microscope and mercury injection test, the dissolution not only affects on the surface of the rock produce secondary pore and secondary mineral, but also influences the inner pore structure, decreases the permeability and connection among the structural planes of rocks.

Key words: carbonate rocks; reservoir; dissolution; hydrodynamic pressure; simulation experiment

1 前 言

岩溶水库周期性的蓄、排水引起水动力和水环境特征发生变化, 使得碳酸盐岩的水岩作用程度及方向发生改变, 导致坝基岩溶化、水库渗漏、滑坡及岩溶塌陷等一系列工程地质问题, 水岩化学作用和力学作用正是这些现象的根本原因所在^[1-3]。因此, 深入研究水岩化学与力学作用对碳酸盐岩溶蚀特性的影响, 对于分析和评价水库的稳定性、耐久性均

有重要的意义。

有关水动力条件下碳酸盐岩溶蚀作用规律的实验研究在国内外已取得了较多成果。早期的实验大多是在常压条件下进行, 如 Plummer, Busenberg 等用旋转盘法、静态 pH 法和自由漂移法对方解石、白云石在温度小于 100 °C、PCO₂ < 1 atm 的溶液中溶蚀过程进行了大量研究, 发现溶蚀速率与岩性、结构、反应溶液的浓度和温度、CO₂ 分压等有密切关系^[4-11]; 高压流动条件下的溶蚀实验模拟, 较多

收稿日期: 2010-01-13

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重大项目 (No. 2006BAC01A09); 国家自然科学基金资助项目 (No. 40772150, No. 40572144)。

第一作者简介: 刘琦, 女, 1980 年生, 博士, 主要从事水岩作用方面的研究工作。E-mail: liuqi472@163.com

集中于深部岩溶发育的研究,并多服务于油藏开采、材料等工程中,如 W.E.Dibble、张荣华等^[12-13]在 300℃和 20 GPa 的条件下进行实验。Kaufmann 等^[14]在非饱和和高压下对碳酸盐岩溶解动力学做了实验研究,韩宝平、蒋小琼等^[15-16]针对深部埋藏条件下碳酸盐岩开展了溶蚀实验研究。针对水库表生及浅埋地区溶蚀作用的实验研究还未受到足够重视,大多是以常压条件或机械应力加载的方式进行近似模拟和理论分析^[17-20],其研究结果对动水压力环境下碳酸盐岩的水岩作用机制揭示尚不够充分。

本文利用自主研发的开放体系压力溶蚀实验设备,模拟水库蓄水不同时期碳酸盐岩的溶蚀作用过程,分析其溶蚀特性的差异性以及水岩化学作用的机理,为岩溶地区水利水电工程的可持续发展提供理论依据。

2 溶蚀实验

2.1 实验样品

岩样取自乌江流域某水库坝前地区夜郎组和永宁镇组碳酸盐岩,矿物结构特征及化学成分见表 1。溶蚀实验前将所选样品制成 20 mm×20 mm× 40 mm 规格的长方体,经去离子水冲洗后置于干燥箱内烘干并称重,在去离子水中浸泡一段时间后,将岩样悬挂于溶蚀管内。

表 1 岩样矿物结构和化学成分
Table 1 Chemical compositions and mineral structure characteristics of rock specimens

岩样 编号	实验 编号	岩石 名称	矿物成分及结构特征	化学成分/%			
				CaO	MgO	CO ₂	酸不溶物
1	13	鲕粒灰岩	鲕粒状结构,粒度一般在 0.5~1 mm,胶结物残留亮晶结构。多层鲕粒占 60%~70%,方解石大于 90%,白云石 7%~8%。层理(块状)构造。	53.14	1.72	42.8	0.91
	14		方解石占 98%,铁杂质占 1~2%。				
	21		主要由微晶方解石组成,多呈他形粒状,粒度细小,一般在 0.01~0.03 mm,层理(块状)				
2	22	微晶灰岩	鲕粒状结构,粒度一般在 0.5~1 mm 之间,占 60%~65%;胶结物已重结晶形成微晶状方解石,占 35%~40%。	53.14	0.62	41.63	3.00
	23		多层鲕粒呈圆粒或椭圆状,鲕粒中心常见有菱形的白云石晶体,鲕粒一般在 0.5~1 mm 之间,占 60%~65%;鲕粒之间的胶结物为亮晶方解石,占 25%~30%。				
3	31	鲕粒灰岩	粒状结构。岩石主要由白云石和方解石组成,白云石呈自形一半自形,粒度一般在 0.03~0.05 mm 之间,分布不均匀,局部含量较多。	54.29	0.41	43.34	1.85
	32						
4	42	白云质灰岩		54.12	1.24	42.43	0.71
	43						
	51						
5	52			36.95	10.22	23.88	4.10
	53						

2.2 实验设备及方法

为了模拟水库表生及浅埋藏地带动水压力作用下的开放系统,采用自行研制的压力溶蚀设备如图 1 所示。整个实验系统采用抗腐蚀能力的 304 不锈钢材质。采用自动补偿功能的阀门保证实验过程中的压力稳定;采用特制的水用减压器与针阀串连来控制出口流量;温控仪和传感器可以自动控制溶蚀管中水溶液的温度。

首先将定量的 CO₂ 充入高压罐一定体积的去离子水中,使初始 CO₂ 水溶液浓度保持在 4.64×10⁻³ mol/L,常温下测试其 pH =4.35。将氮气充入气囊内,通过高压氮气挤压气囊并传递到高压罐中的 CO₂-H₂O 系统形成压力水。同时,压力增大挤压罐体中的气体使得 CO₂ 溶解度增大。在保证 CO₂ 水溶液初始浓度相同的前提下控制压力,使得指定压力条件下的 CO₂ 在水溶液中的溶解度相同。同时,气在囊里,水在囊外,水气不接触保证水质不受影响。

国内大坝坝高一般不超过 200 m,考虑到实验条件的限制,将实验最高水压力确定为 2.0 MPa。实验采用动态压力平衡法,即让 CO₂ 水溶液不断流过岩样,实验中流速控制在 1.5 mL/min,采用定时间、定流量、定总量的办法来实现流程控制,通过检测出口溶液的总量及各离子的浓度,以研究不同样品的溶蚀作用过程。温度保持在常温 15℃不变,从而排除了温度变化对溶蚀作用的影响。溶蚀前后的岩样采用扫描电镜和压汞试验相结合的方法来进行微观特征分析。

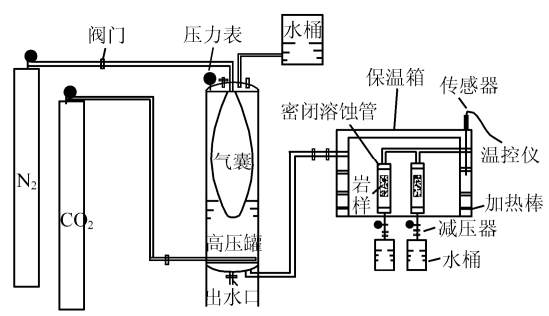


图 1 压力溶蚀系统结构示意图
Fig.1 Sketch of structure of pressure dissolution system

3 实验过程及结果分析

3.1 动水压力对岩样溶蚀作用的影响

模拟两种动水压力条件:

(1) 动水压力增大

水库蓄水过程中,考虑到坝前地下水位不断增

高,实验对 21、51、32 和 43 共 4 种岩样每 2 h 进行一次压力加载,加压顺序依次为 0.1—0.6—1.0—1.6—2.0 MPa,实验历时 10 h,结果见表 2 和图 2。图表结果显示,初始阶段碳酸盐岩的溶蚀速率较大,随后会降低,压力增大到一定值后溶解速率又会增加。这主要是由于,实验初期碳酸盐岩在 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中迅速发生溶解,溶蚀量迅速增大,被溶蚀的矿物随高压水流不断被带走;随着溶蚀时间延续,表面可溶矿物减少,岩石表面残留的不溶或难溶矿物微粒构成一层膜,导致溶解速率降低;随后,由于开放体系下 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 不断得到补充,动水压力不断的增加,当压力达到一定值后,压力对岩样表面的膜起了破碎冲蚀作用,进而对溶解速率起了控制作用,被溶解的 CaCO_3 和残留的不溶物不断被带走,使溶蚀作用加剧。由表 2 和图 2 还可以看出,岩石的化学成分和矿物结构对溶蚀速率有明显的控制作用(如 51 岩样相对 21、32、43),溶解速率随着灰岩中方解石(CaO)含量的增加而增加,白云石(MgO)含量的增加而降低,该结论与常温常压条件下的溶蚀实验结果一致^[1]。与常压实验结果不同的是,高动水压力对方解石的溶解量影响大,对白云石的溶解量影响较小,导致了最终总溶解量的差异性增大。

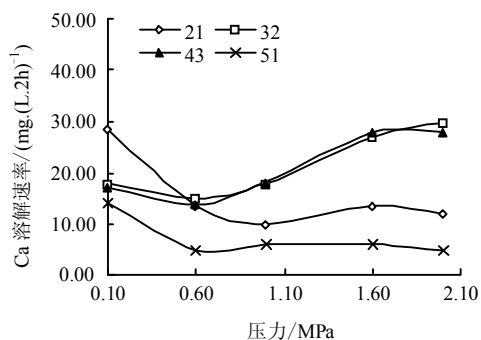


图 2 动水压力对岩样溶解速率的影响

Fig.2 Hydrodynamic pressure effect on the rate of dissolution

(2) 动水压力不变

考虑到水库不同蓄水时期动水压力的作用,分别对岩样 14 施加恒定的 1.0 MPa 压力,对岩样 31、42 施加恒定的 1.5 MPa,对岩样 21、32、43 继续(延续之前 3.1 (1) 实验)施加恒定的 2.0 MPa,实验历时均为 168 h,实验结果见表 2 和图 3。其结果同样显示,相同岩样受到的压力越大,其溶蚀量、溶解速率及其曲线变化幅度都越大,说明压力大会加剧碳酸盐岩溶蚀作用的程度。

表 2 岩样的溶蚀实验结果

Table 2 Dissolution experimental results of samples

岩样	岩石名称	实验编号	压力 /MPa	表面积 /cm ²	溶蚀前干质量 /g	溶蚀后干质量 /g	总溶蚀量 /g	单位面积溶蚀量 /(mg/cm ²)
1	鲕粒	13	1.0	38.88	39.08	38.73	0.35	9.16
	灰岩	14	1.0	37.02	37.87	37.53	0.35	9.34
2	微晶	21	0.1~2.0	41.89	45.17	44.72	0.45	10.72
	灰岩	23	2.0	41.35	44.53	44.09	0.44	10.67
3	鲕粒	31	1.5	39.88	41.46	40.41	1.05	26.40
	灰岩	32	0.1~2.0	40.39	43.44	42.06	1.38	34.18
4	鲕粒	42	1.5	38.99	40.46	39.50	0.96	24.59
	灰岩	43	0.1~2.0	38.40	41.72	40.52	1.20	31.28
5	白云质	51	0.1~2.0	40.87	45.66	45.36	0.31	7.47
	灰岩	53	2.0	42.75	48.05	47.68	0.37	8.54

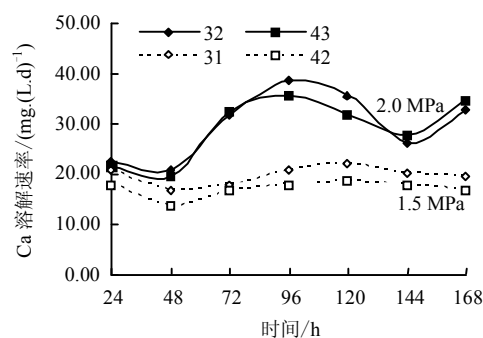


图 3 不同动水压力下岩样的溶解过程曲线对比

Fig.3 Comparison between dissolution process curves under different hydrodynamic pressure

3.2 化学溶解与机械破坏分析

碳酸盐岩溶蚀作用过程中,总溶蚀量为化学溶解量与机械破坏量之和,计算公式为

单位面积的化学溶解量:

$$K_C = (C_{\text{CaCO}_3} + C_{\text{MgCO}_3})/S \quad (1)$$

单位面积的机械破坏量:

$$K_n = [(m_0 - m_1) - (C_{\text{CaCO}_3} + C_{\text{MgCO}_3})]/S \quad (2)$$

式中: C_{CaCO_3} 为岩样 CaCO_3 的溶解量(mg); C_{MgCO_3} 为岩样 MgCO_3 的溶解量(mg); m_0 为溶蚀前岩样的质量(mg); m_1 为溶蚀后岩样的质量(mg); S 为岩样的表面积(cm^2)。

常压条件下化学溶解量占溶蚀总量的 90% 以上,机械破坏量占 2%~4%,机械破坏有利于溶蚀作用的发展^[10-11]。而在动水压力作用下化学溶解和机械破坏的比例与常压下有显著差异,见表 3 和图 4。相同条件下在低压时,化学溶解量接近总量的 90%,远远大于机械破坏量;随着动水压力的增大,化学溶解量增大的同时,机械破坏量也在增大,表现为某一压力值后机械破坏量超过化学溶解量,其值比在常压条件下所占比例高的多;随着压力不断增大,化学溶解量与机械破坏量的差值在不断减小,

压力达到 2.0 MPa 时化学溶解和机械破坏量均大幅度提高, 两者的比值接近 1: 1 (图 4)。机械破坏加速化学溶解主要是由于矿物晶体不同部分受到的压力差很大时, 机械破坏降低晶格结合力, 溶解量因而增大。

表 3 不同压力对岩样的溶蚀量影响
Table 3 Different pressure effect on the dissolution quantity of samples

实验编号	压力 /MPa	化学溶解量 / (mg/cm ²)	机械破坏量 / (mg/cm ²)	溶解量占总溶蚀量百分数/%
14	1.0	8.30	1.030	88.93
31	1.5	9.52	16.88	36.06
42	1.5	9.21	15.38	37.45
32	2.0	13.83	20.35	40.46
43	2.0	12.98	18.30	41.49

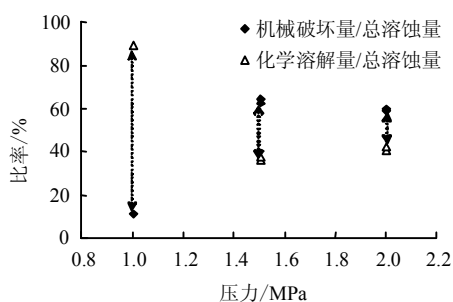


图 4 动水压力对化学溶解、机械破坏的比率影响

Fig.4 Hydrodynamic pressure effects on the ratio between chemical dissolution and mechanism damage

图 5 显示了动水压力对岩样溶解量和机械破坏量的影响, 由图 5 可见, 为随着压力增大, 机械破坏量增大的趋势在减小, 而化学溶解作用的趋势却在不断加大, 化学溶解与机械破坏作用相辅相成耦合进行。这也从机制上解释了水库蓄水初期机械荷载作用是控制因素, 但是它对碳酸盐岩物理化学特性的影响是短期的, 而水岩化学作用对岩体物理化学特性的影响是长期的, 机理更为复杂, 从时间因素出发它对坝区岩体又是起着主导作用的, 如图 6 所示。

3.3 表面微观溶蚀形态的变化

对比岩样溶蚀前后的扫描电镜照片可以看出,

(1) 微晶灰岩 21 由泥晶、微晶组成, 多为快速堆积形成, 晶粒微小, 晶形不好, 内部解理不发育, 所以遭受高水压水流溶解时, 多沿粒缘渗流溶蚀为主, 使得溶蚀初期的溶蚀速率较快(图 2)。溶蚀后析出的晶体不但大小悬殊, 而且多为不规则的他形, 偶见完好晶体, 边壁棱角分明, 孔隙、裂隙增大, 不少晶面上呈现出许多溶蚀小空洞, 其中有的空洞中又嵌入更小的结晶体, 说明岩石是受层理控制的

溶蚀。另外, 由于水流作用沿微裂隙渗流, 扩大两壁并在某些有利部位形成溶孔, 沿两条微裂隙渗流的水在交汇点形成深陡的混合溶蚀孔, 见图 7。

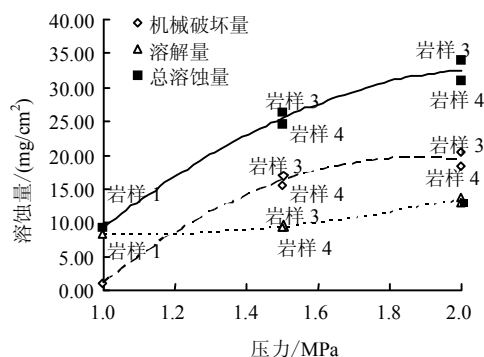


图 5 动水压力对岩样溶解量和机械破坏量的影响

Fig.5 Hydrodynamic pressure effects on the quantities of chemical dissolution and mechanism damage

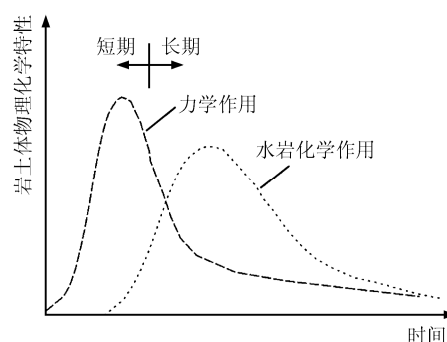
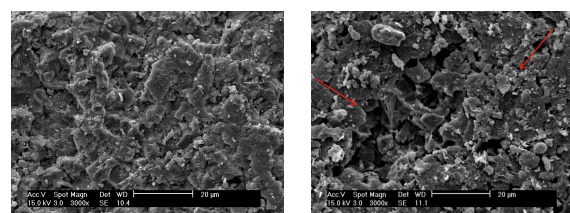


图 6 不同作用对坝区岩体物理化学特性影响示意图^[18]

Fig.6 Sketch of variously action effect on physical chemistry characteristic of dam rock mass



(a) 溶蚀前($\times 3\ 000$)

(b) 溶蚀后($\times 3\ 000$, 图中箭头为水流方向)

图 7 岩样 21 溶蚀前后表面 SEM 照片

Fig.7 SEM photos of sample No.21 before and after dissolution test

(2) 由鲕粒方解石、白云石组成的岩样 43, 胶结物中钙含量高且比表面积大, 水岩接触点密, 容易被溶蚀, 而鲕粒亮晶的棒状胶结物不易受到溶蚀, 鲕粒因此反而凸出, 有次生矿物产生(图 8)。正是由于它的结构独特性和成分差异性利于选择性溶蚀的进行, 形成了各种溶孔溶隙, 溶蚀速度较快, 溶蚀量较大的结果, 这也解释了为什么在溶蚀实验中

相同条件下进行溶蚀, 岩样 43 的溶蚀量 (31.28 mg/cm^2) 比岩样 21 的大得多 (10.72 mg/cm^2), 见表 2。

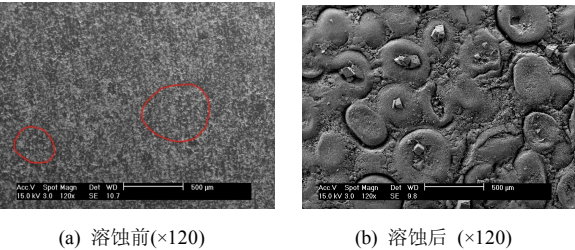


图 8 岩样 43 溶蚀前后表面 SEM 照片
Fig.8 SEM photos of sample No.43 before and after dissolution test

3.4 孔隙结构的变化

根据流体运动最小阻力原理, 溶蚀实验中, 反应溶液进入溶蚀管后会沿着岩样表面流过从而对岩样产生溶蚀作用, 但是在动水压力条件下进行的溶蚀实验, 是否仅仅对岩样表面产生溶蚀效应, 对于岩石内部的孔隙、裂隙及其结构是否有影响, 这就需要根据压汞试验来进行分析, 其结果如表 4 和图 9 所示。结果显示, 受动水压力溶蚀后, 岩样 42 在发生表面溶蚀的同时也发生了渗透溶蚀, 尽管渗透溶蚀很弱, 但实验后岩石孔隙中喉道差异性有所增大, 孔隙结构变得不均匀, 不连续化, 孔隙度降低, 排驱压力及歪度值的增大同时反映出溶蚀后岩石的渗透性能相对变差。孔隙特征的变化也充分证明了岩样内部有次生矿物的形成, 即岩石中的矿物组分被溶解以及岩石组分破裂和收缩并重新组合填充于孔隙中, 产生次生孔隙, 如粒间溶孔、粒内溶孔等, 它的发育降低了岩石的渗透性。某些情况下如在多孔介质的裂隙中形成钙质胶结物, 从而增强固相介质的强度。但是, 由于次生矿物的沉淀、运移和填充导致岩石内部重组, 使岩石结构变得不均匀, 弱化岩石结构面的连接, 从而使岩石的强度降低。

4 讨 论

动水压力作用下碳酸盐岩的溶蚀过程受水化学和力学作用共同控制。一方面根据亨利定律, CO_2 在水中的溶解度受压力和温度的影响, 加压可以提高气体的溶解度, 因此相同岩样在不同动水压力条件下溶蚀的差异性较大。另一方面, 由于溶蚀作用的强弱或快慢取决于岩石溶蚀速率与反应有效接触面积的消长关系, 在动水压力驱动下库水渗入到岩体结构面加剧碳酸盐岩的化学溶蚀作用。同时, 岩石表面矿物向水溶液中的扩散作用加强, 引起碳酸

盐岩的溶蚀作用加剧, 机械破坏利于化学溶解作用的发展, 而化学溶解又促进了机械破坏的能力, 耦合作用的结果促使岩石内部产生次生矿物和次生孔隙, 孔隙结构发生改变, 不断的影响着碳酸盐岩的物理力学性质 (图 10)。因此, 在岩溶水库运行期间, 要注意碳酸盐岩溶蚀作用的力学效应, 这是一个不断积累的量变到质变的过程。

表 4 岩样溶蚀前后的压汞试验结果
Table 4 Mercury injection test results of rock sample before and after dissolution

岩样	孔隙度 /%	渗透性 /mdarcy	密度 g/mL	排驱 压力 /MPa	特征 长度 /nm	中值 孔径 /nm	平均 孔径 /nm	歪度
溶蚀前	1.233	26.982 7	2.55	0.034	36 503.0	33 9643.2	3.4	9.366 6
溶蚀后	0.303	2.960 4	2.58	0.101	12 334.4	34 0514.6	0.9	30.308 6

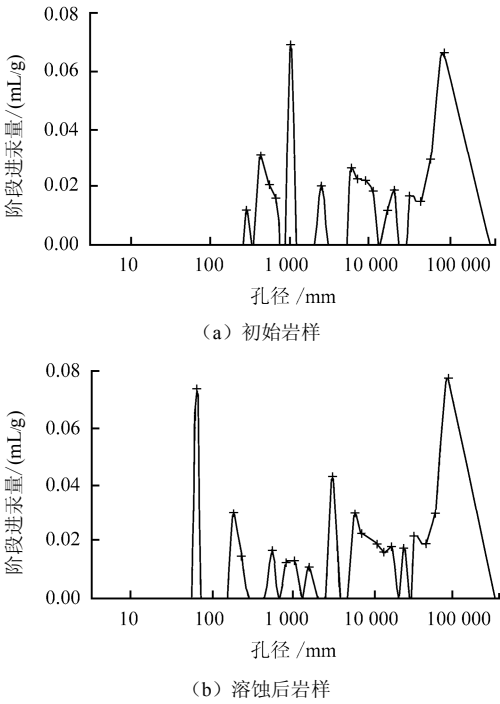


图 9 岩样溶蚀前后的阶段进汞量-孔径关系对比
Fig.9 Comparative curves of pore size diameter-log differential intrusion before and after dissolution

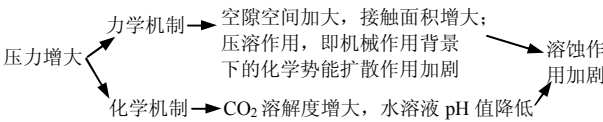


图 10 压力对碳酸盐岩溶蚀作用加剧的机理示意图
Fig.10 Sketch of mechanism of pressure effect on carbonate rocks dissolution

5 结 论

(1) 动水压力增大会引起碳酸盐岩的溶蚀作用加剧, 溶解速率曲线随动水压力的变化而发生显著

改变。

(2) 随动水压力的增大, 岩样化学溶解量和机械破坏量同时增大, 随着压力增大两者的比值逐渐趋于 1: 1, 两者之间存在耦合关系, 化学溶解作用在水岩作用过程中具有长期效应。

(3) 扫描电镜结果显示, 溶蚀后岩样孔隙、裂隙增大, 微晶灰岩的晶体边壁棱角分明, 表面溶孔增大并加深, 鲕粒灰岩的鲕粒凸出, 并有次生矿物形成; 动水压力对碳酸盐岩的溶蚀作用不仅发生于岩石表面, 也发生了渗透溶蚀, 岩石的内部孔隙结构发生改变, 产生次生孔隙, 降低其渗透性并弱化结构面的连接。

致谢: 研究工作及设备设计制作中得到了中国地质科学院水文地质环境地质研究所齐继祥、张胜、李淑珍等多位研究员的指导与帮助, 在此一并表示感谢!

参 考 文 献

- [1] 卢耀如. 地质·生态环境与可持续发展[M]. 南京: 河海大学出版社, 2003.
- [2] 宋汉周, 施希京. 大坝坝址析出物及其对岩体渗透稳定性的影响[J]. 岩土工程学报, 1997, (5): 14—19.
SONG Han-zhou, SHI Xi-jing. Influence of eluates around dam-sites on seepage stability[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 1997, (5): 14—19.
- [3] 苏维词. 乌江流域梯级开发的不良环境效应[J]. 长江流域资源与环境, 2002, (4): 388—392.
SU Wei-ci. Negative effects of cascade hydropower exploitation environmental in the Wujiang basin[J]. **Resources and environment in the Yangtze Basin**, 2002, (4): 388—392.
- [4] BUSENBERG E, PLUMMER L N. The Kinetics of dissolution of dolomite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 1.5 to 65 °C and 0 to 1 atm PCO_2 [J]. **AM. J.Sci**, 1982, 282: 45—78.
- [5] PLUMMER L N, BUSENBERG E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1982, 46: 1011—1040.
- [6] DREYBRODT T W, LAUCKNER J, LIU Z H, et al. The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-CaCO}_3$ [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1996, 18: 3375—3381.
- [7] MAUD G, ERIC H, SCHOTT J. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80 °C[J]. **Chemical Geology**, 1999, 157: 13—26.
- [8] ARVIDSON R S, ERTAN I V, AMONETTE J E, et al. Variation in calcite dissolution rates: a fundamental problem? [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2003, 67: 1623—1634.
- [9] 刘再华, DREYBRODT W. 岩溶作用动力学与环境[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [10] 宋焕荣, 黄尚瑜. 碳酸盐岩与岩溶[J]. 矿物岩石, 1988, (1): 9—16.
SONG Huan-rong, HUANG Shang-yu. Carbonate and Karst[J]. **Minerals and Rocks**, 1988, (1): 9—16.
- [11] 胡友彪, 白海波, 赵海峰. 徐州新河矿太原组灰岩溶蚀试验研究[J]. 江苏煤炭, 1997, (3): 7—10.
HU You-biao, BAI Hai-bo, ZHAO Hai-feng. Experimental study on limestone dissolution of Taiyuan formation in Xuzhou Xinhe mining area[J]. **Jiangsu Coal**, 1997, (3): 7—10.
- [12] 冯启言, 韩宝平. 任丘油田水文地球化学演化与水-岩作用研究[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001.
- [13] 杨荣兴, 周珣若, 张荣华. 水-岩反应实验研究现状与进展[J]. 现代地质, 1995, 12(4): 419—422.
YANG Rong-xing, ZHOU Xun-ruo, ZHANG Rong-hua. Progresses in experimental studies of water-rock interaction[J]. **Journal of Graduate Geoscience University of Geosciences**, 1995, 12(4): 419—422.
- [14] KAUFMAN G, DREYBRODT W. Calcite dissolution kinetics in the system $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ at high undersaturation[J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2007, 71: 1398—1410.
- [15] 韩宝平. 任丘油田碳酸盐岩溶蚀实验研究[J]. 中国岩溶, 1988, (1): 81—88.
HAN BAO-PING. Study on the simulation of carbonate rock's corrosion[J]. **Carsologica Sinica**, 1988, (1): 81—88.
- [16] 蒋小琼, 王恕一, 范明, 等. 埋藏成岩环境碳酸盐岩溶蚀作用模拟实验研究[J]. 石油实验地质, 2008, 12(6): 643—646.
JIANG Xiao-qiong, WANG Shu-yi, FAN Ming, et al. Study of simulation experiment for carbonate rocks dissolution in burial diagenetic environment[J]. **Petroleum Geology & Experiment**, 2008, 12(6): 643—646.
- [17] 汤连生, 周翠英. 渗透与水化学作用之受力岩体的破坏机理[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1996, (6): 95—100.
TANG Lian-sheng, ZHOU Cui-ying. Analysis on mechanism of permeation and hydrochemical action resulting in failure of loaded rock mass[J]. **Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni (Natural Science Edition)**, 1996, (6): 95—100.
- [18] 阿里木·土尔逊. 坝基老化岩-水-化学作用数值模拟研究[D]. 南京: 河海大学, 2005.
- [19] 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实验模拟[J]. 沉积学报, 1995, (4): 49—54.
YANG Jun-jie, HUANG Si-jing, ZHANG Wwen-zheng, et al. Experimental simulation of dissolution for carbonate with different composition under the conditions from epigenesis to burial diagenesis environment[J]. **Acta Sedimentologica Sinica**, 1995, (4): 49—54.
- [20] 江岳. 三轴压力下水与砂岩、灰岩反应的实验研究[D]. 北京: 中国地震局地震预测研究所, 2008.