

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.
DOI: 10. 11932/karst20190210

三峡地区碳酸盐岩化学组分与溶蚀速率的响应关系

陈如冰^{1,2}, 罗明明^{1,4}, 罗朝晖¹, 陈植华¹, 周宏³

1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074;
2. 武汉中地环科水工环科技咨询有限责任公司, 武汉 430223;
3. 中国地质大学(武汉)地质调查研究院, 武汉 430074;
4. 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 文章通过室内静水溶蚀实验测定了三峡地区香溪河流域震旦—三叠系碳酸盐岩的化学溶蚀速率, 探讨了碳酸盐岩的化学溶蚀速率对岩石化学组分的响应关系, 为区域岩溶量化研究与地层含水性评价等提供了科学依据。研究表明: 较纯碳酸盐岩的溶蚀速率受到 CaO、SrO 的促进作用和 MgO 的抑制作用共同控制, 而这三者对纯灰岩的溶蚀速率影响较小; 碳酸盐岩中的酸不溶物对化学溶蚀过程呈现出抑制的趋势。碳酸盐岩的化学溶蚀速率受到多化学组分的共同影响, 综合决定了碳酸盐岩的可溶性。

关键词: 三峡地区; 碳酸盐岩; 溶蚀实验; 化学溶蚀速率; 化学组分

中图分类号: P642. 25; P588. 245

文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2019)02-0258-07

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

碳酸盐岩的溶蚀是岩溶作用的开端, 它是影响岩溶水系统与岩溶地貌演化、全球碳循环与岩溶碳汇、岩溶水化学性质等的基础^[1], 水对碳酸盐岩的化学溶蚀贯穿于整个岩溶发育与发展过程。天然条件下, 碳酸盐岩的可溶性制约着地下水动力条件的强弱, 进而影响地表及地下岩溶的发育^[2]。国内外众多学者开展了大量室内溶蚀实验, 旨在通过改变岩石所处的外界环境, 探讨诸多外界因素对碳酸盐岩溶蚀作用的影响, 如 CO₂ 浓度、温度、溶液 pH、水动力条件以及埋藏条件等^[3-8]; 对于岩石固有属性影响机制的研究, 聂跃平^[9]、韩庆之^[2]等曾探讨了黔南、湖北水布垭等地碳酸盐岩岩石成分和结构对溶蚀作用的影响。前

人研究表明, 相对于岩石结构和其他外界因素等的影响, 碳酸盐岩的成分是影响其化学溶蚀速度最主要的因素^[10-12]。但前人研究成果多集中于讨论岩石成分中钙镁含量对溶蚀作用的影响, 对其他微量成分的讨论较少。因此, 本文在讨论钙镁含量影响的基础上, 进一步讨论了岩石中锶含量和酸不溶物等对碳酸盐岩溶蚀的影响。

碳酸盐岩在溶蚀作用下, 可形成岩溶水良好的运移与存储空间。岩溶介质空间的发育情况是评价岩溶发育程度的一项重要指标, 由于岩溶发育程度难以量化, 故可以利用碳酸盐岩的溶蚀速率来量化评价。本文通过室内实验测定碳酸盐岩化学溶蚀速率, 探讨岩石化学组分与化学溶蚀速率的响应关系, 可为岩溶发育程度量化研究与地层含水性定量评价等提供科学参考。

资助项目: 国家重点研发计划课题(2017YFC0406105); 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室开放基金(KDL201702); 中国地质调查局项目(12120113103800、DD20160304、DD20190824); 国家自然科学基金(41807199); 湖北省自然科学基金(2018CFB170); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CUG170670)

第一作者简介: 陈如冰(1992-), 女, 硕士, 研究方向主要为岩溶水文地质、环境影响评价。E-mail: chenrubing703@163.com。

通信作者: 罗朝晖(1971-), 男, 副教授, 主要研究方向: 环境工程水处理、环境影响评价、水岩相互作用与水化学。E-mail: zhhluo@cug.edu.cn。

收稿日期: 2018-03-20

1 研究区地质背景概况

本文选取三峡地区香溪河流域乐平溪一条典型而完整的震旦—三叠系碳酸盐岩地层剖面进行采样分析。乐平溪位于三峡地区湖北宜昌秭归县境内,为长江一级支流香溪河的一条支流。研究区位于黄陵

穹窿西翼,呈单斜构造,地貌类型为中山峡谷地貌。区内南华—侏罗系地层由老至新依次呈南北向条带状自东向西分布,地层西倾,倾角约 30°(图 1);岩性以一套滨海—浅海相沉积碳酸盐岩为主,间夹寒武系牛蹄塘组、石牌组与志留系两套陆源沉积碎屑岩,震旦系、寒武系与三叠系嘉陵江组地层以白云岩为主,奥陶系、二叠系以及三叠系大冶组以灰岩为主。

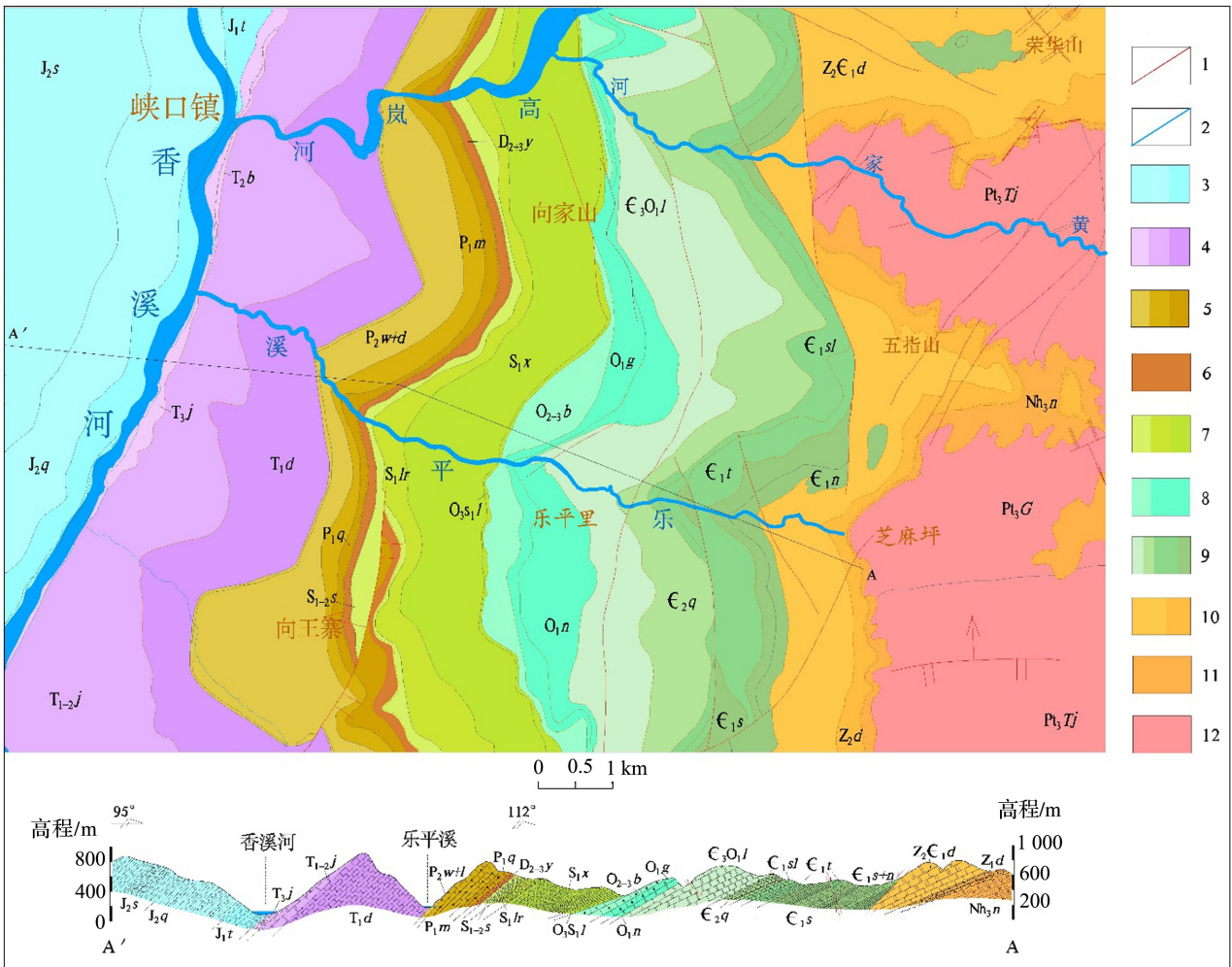


图 1 研究区地质概况略图

Fig. 1 Sketch geological map of the study area

- 1—断层 2—河流 3—侏罗系 4—三叠系 5—二叠系 6—泥盆系 7—志留系 8—奥陶系 9—寒武系
- 10—震旦系 11—南华系 12—晚元古代岩浆岩

2 实验过程

2.1 样品采集与测试

为覆盖三峡地区完整的碳酸盐岩层组,选取三峡地区香溪河流域乐平溪典型地质剖面采取震旦系至三叠系碳酸盐岩样品,共 19 组岩样。地层由老至新依次为震旦系陡山沱组、灯影组,寒武系天河板组、石龙洞组、覃家庙组、娄山关组,奥陶系南津关组、牯牛

潭组、宝塔组,二叠系栖霞组、茅口组,三叠系大冶组、嘉陵江组。

碳酸盐岩的化学成分在澳实分析检测(广州)有限公司完成,通过 ME—XRF26 和 ME—ICP61F 法测定得岩石的主要矿物成分和微量元素成分。

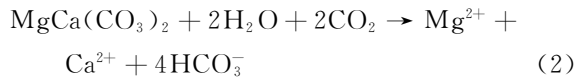
2.2 溶蚀样品制备

为减少岩样表面积及岩石结构对溶蚀作用的影响,将岩样粉碎、过筛至 4~5 mm,混匀,缩分,各组

岩样在 105 °C 条件下烘干 8 h, 称重, 取质量 100 g 的各颗粒进行溶蚀试验。

2.3 溶蚀变量控制

溶蚀实验在室内开放系统环境下进行, 初始溶液为蒸馏水, 未控制其他外界条件, 溶蚀过程主要是空气中 CO₂ 溶于水参与方解石与白云石的溶解, 溶解过程如下:



参考固液质量比 1:7^[13], 将各组岩样分别放入 1 000 mL 的烧杯中, 再加入 700 mL 蒸馏水, 让岩石样品与水充分接触, 观察记录其在自然条件下的溶蚀过程。

2.4 实验周期选择

根据前人研究结果^[14], 碳酸盐岩的溶蚀速率等影响因素在溶蚀实验进行一周后趋于稳定, 本文溶蚀实验控制的样品质量仅为 100 g, 质量较小, 且未添加促进矿物溶解的其他外界条件, 为使得样品得到充分溶解, 选择开展 20d 室内静水溶蚀实验。

2.5 实验结果测定

将盛有岩样的烧杯置于室内相同开放环境下, 并为溶蚀作用的持续进行提供所需的 CO₂; 第 20 日时, 检测溶蚀液电导率, 分析溶蚀液的化学组成。

溶蚀液阳离子由中国地质大学(武汉)教育部长江三峡库区地质灾害研究中心电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES 测定, 阴离子由中国地质大学(武汉)地质调查实验中心离子色谱仪 ICS-2100 测定。

3 结果分析

3.1 化学溶蚀速率与电导率关系

化学溶蚀速率 R 是表征岩石可溶性强弱的一项量化指标, 如下:

$$R = \frac{2.5X + 3.5Y}{t} \quad (3)$$

式中: R 为碳酸盐岩中主要矿物化学溶蚀速率(mg · (d · L)⁻¹);

X 为溶蚀液中 Ca²⁺ 的含量(mg · L⁻¹);

Y 为溶蚀液中 Mg²⁺ 的含量(mg · L⁻¹);

t 为溶蚀作用时间(d)。

在溶蚀实验进行到第 20 天时, 利用溶蚀液中 Ca²⁺、Mg²⁺ 含量计算出此时的化学溶蚀速率(表 1)。同时, 根据岩矿化学分析结果, 按照《中国岩溶研究》^[10] 的划分方法, 对碳酸盐岩进行定名(表 1)。溶

蚀液电导率的变化是溶蚀作用的直接结果, 电导率的大小与溶蚀液中主要离子成分含量存在直接联系。通过实验测定发现, 电导率与溶蚀液中 Ca²⁺ 呈正相关关系, 与 Mg²⁺ 呈负相关关系(图 2)。

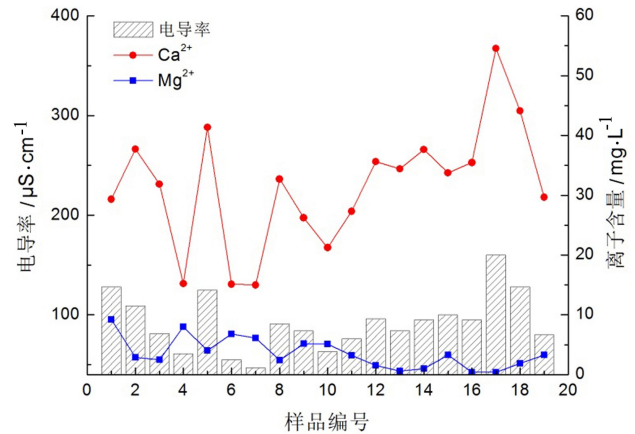


图 2 溶蚀液电导率、Ca²⁺、Mg²⁺ 含量

Fig. 2 Plot of electrical conductivity, Ca²⁺ and Mg²⁺

碳酸盐岩的化学组分影响着溶蚀液的离子成分, 制约着电导率与化学溶蚀速率的变化。通过对 19 组样品电导率与化学溶蚀速率进行回归分析得知, 溶蚀过程中, 化学溶蚀速率的变化与电导率的变化存在正相关关系, 相关系数达 0.969(图 3)。

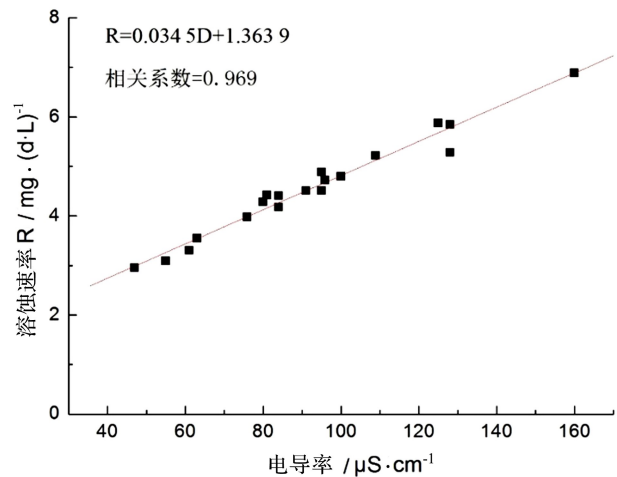


图 3 电导率与溶蚀速率的关系

Fig. 3 Plot of electrical conductivity vs. dissolution rate

3.2 岩石化学组分与化学溶蚀速率的响应关系

3.2.1 CaO、MgO 与化学溶蚀速率的响应关系

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 的百分含量指示着岩石中方解石与白云石的含量, 方解石与白云石具有不同的化学溶蚀特性, 两者的含量及相对比例影响着碳酸盐岩的溶蚀速率(图 4)。

表 1 碳酸盐岩样品化学成分及化学溶蚀速率

Table 1 Chemical composition and dissolution rate of the carbonate rock samples

样品 编号	地层	地层代号	定名	CaO/ %	MgO/ %	SrO/ %	Sr/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	酸不溶物/ %	电导率/ $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{Ca}^{2+}/$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Mg}^{2+}/$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Sr}^{2+}/$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	溶蚀速率 R/ $\text{mg} \cdot (\text{d} \cdot \text{L})^{-1}$
1	陡山沱组三段	Z _{1d}	不纯白云岩	13.70	9.22	0.01	63	43.00	128	29.34	9.19	0.047	5.28
2	灯影组一段	Z ₂ ∈ _{1d} ¹	灰质白云岩	38.00	13.15	0.03	233	2.29	109	37.72	2.86	0.129	5.22
3	灯影组二段	Z ₂ ∈ _{1d} ²	灰岩	53.50	0.96	0.23	2220	1.93	81	31.86	2.49	0.228	4.42
4	灯影组三段	Z ₂ ∈ _{1d}	不纯质白云岩	25.00	17.80	0.01	36	10.12	61	15.2	7.99	0.027	3.30
5	天河北组	∈ _{1t}	白云质灰岩	41.40	4.90	0.05	471	2.92	125	41.34	4.01	0.057	5.87
6	石龙洞组	∈ _{1s}	白云岩	30.40	21.50	0.01	48	1.10	55	15.12	6.82	0.029	3.08
7	覃家庙组一段	∈ _{2q} ¹	白云岩	29.90	21.10	<0.01	67	2.44	47	14.98	6.15	0.016	2.95
8	覃家庙组二段	∈ _{2q} ²	白云质灰岩	43.30	7.57	0.03	322	5.61	91	32.71	2.41	0.068	4.51
9	娄山关组一段	∈ _{0l} ¹	白云岩	28.70	18.80	0.01	117	8.96	84	26.22	5.15	0.032	4.18
10	娄山关组三段	∈ _{3O} l ³	不纯质白云岩	26.30	14.80	0.01	87	21.20	63	21.23	5.10	0.025	3.55
11	南津关组	O _{1n}	不纯质白云岩	26.80	15.25	0.01	109	19.31	76	27.32	3.23	0.033	3.98
12	轱牛潭组	O _{1g}	灰岩	51.90	0.44	0.04	332	5.53	96	35.62	1.55	0.055	4.72
13	宝塔组	O _{2-3b}	不纯质灰岩	44.80	1.08	0.03	290	15.34	84	34.42	0.59	0.046	4.41
14	栖霞组	1q	灰岩	53.90	0.86	0.11	1025	2.14	95	37.66	0.98	0.177	4.88
15	茅口组	P _{1m}	灰岩	55.40	0.45	0.07	614	0.64	100	33.73	3.30	0.883	4.79
16	大冶组一段	T _{1d} ¹	不纯质灰岩	41.10	1.30	0.08	696	21.09	95	35.46	0.41	0.229	4.50
17	大冶组二段	T _{1d} ²	灰岩	52.10	0.48	0.24	2220	5.72	160	54.56	0.39	0.171	6.89
18	大冶组三段	T _{1d} ³	灰岩	50.40	1.19	0.18	1700	7.62	128	44.1	1.88	0.131	5.84
19	嘉陵江组一段	T _{1-2j} ¹	灰岩	54.40	0.44	0.03	246	2.85	80	29.66	3.29	0.025	4.28

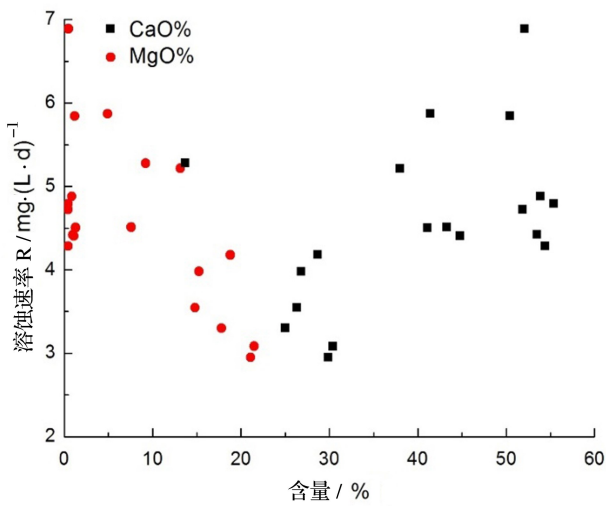


图4 CaO%、MgO%与溶蚀速率的关系

Fig.4 Plot of dissolution rate vs. CaO and MgO

样品中 $\text{CaO}\% + \text{MgO}\%$ 范围在 $40\% \sim 55\%$ 时, 碳酸盐岩纯度较高, 岩石中 $\text{CaO}\%$ 高能促进溶蚀作用, $\text{MgO}\%$ 高却抑制溶蚀作用, 化学溶蚀速率 R 随着 $\text{CaO}\%$ 增加和 $\text{MgO}\%$ 的减小而呈现增大的趋势。 CaO 和 MgO 对溶蚀作用的促进与抑制作用程度不同, 使得 CaO/MgO 与化学溶蚀速率之间的关系呈现出明显的分段特征。

溶蚀样品的 CaO/MgO 值主要在 $1.40 \sim 8.45$ 和 $31.60 \sim 123.63$ 两个范围内波动。当 $1.40 < \text{CaO}/\text{MgO} < 8.45$ 时, 岩性以白云岩、灰质白云岩、白云质灰岩为主。 CaO 对溶蚀过程的促进作用与 MgO 对溶蚀过程的抑制作用明显(图 5a、b), 化学溶蚀速率随着 CaO/MgO 的增大总体呈现增大的趋势, 但增大趋势逐渐变缓(图 5c)。

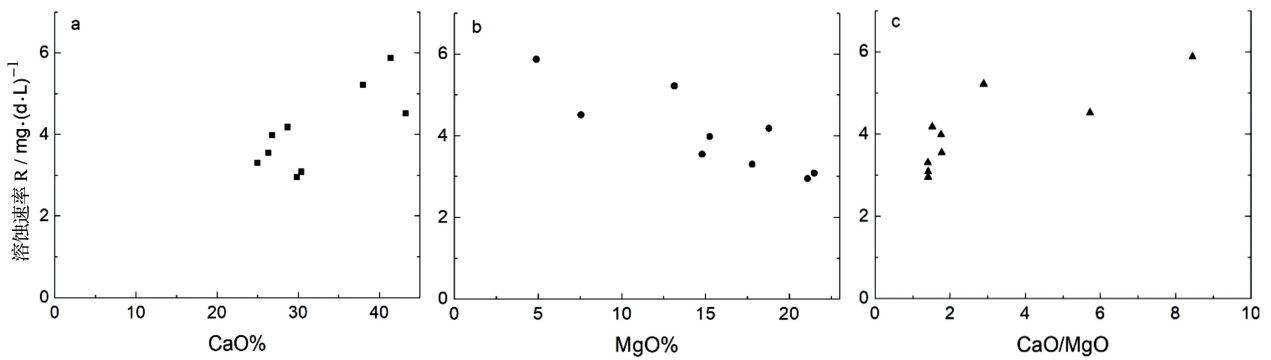


图5 岩样 CaO、MgO 与溶蚀速率的关系 ($1.40 < \text{CaO}/\text{MgO} < 8.45$)

Fig.5 Plot of dissolution rate vs. CaO and MgO ($1.40 < \text{CaO}/\text{MgO} < 8.45$)

当 $31.60 < \text{CaO}/\text{MgO} < 123.63$ 时, 岩性主要为灰岩。 CaO 与 MgO 含量的变化对溶蚀作用的影响程度

均减弱(图 6a、b); 随着 CaO 含量增多, MgO 含量减小, CaO/MgO 比值对溶蚀速率的影响较小(图 6c)。

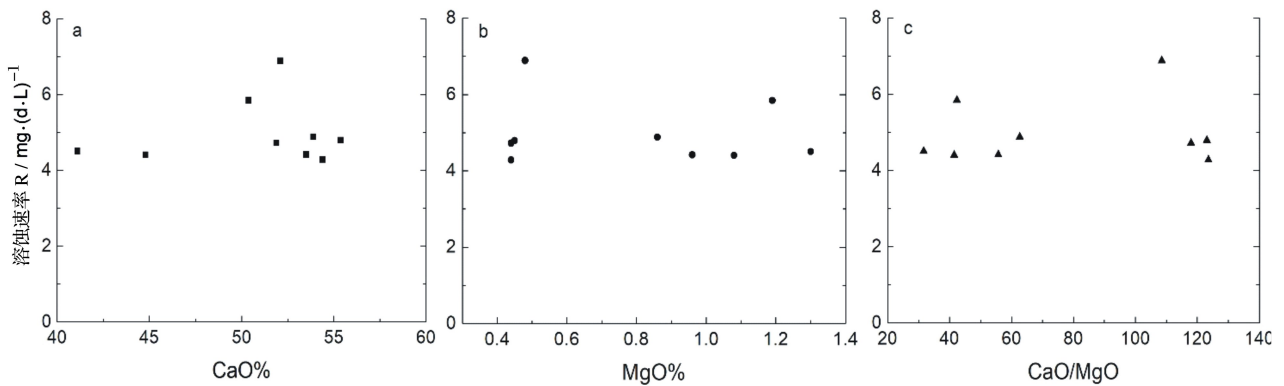


图6 岩样 CaO、MgO 与溶蚀速率的关系 ($31.60 < \text{CaO}/\text{MgO} < 123.63$)

Fig.6 Plot of dissolution rate vs. CaO and MgO ($31.60 < \text{CaO}/\text{MgO} < 123.63$)

3.2.2 Sr 与化学溶蚀速率的响应关系

Sr 是岩石圈上部含量最高的微量元素,其元素及同位素化学性质都比较稳定。Sr 的含量在不同碳酸盐岩中有明显差异^[15]。

对 19 组岩样进行矿物化学分析可知(表 1):岩石中 Sr 含量与 CaO 含量总体呈正相关关系,灰岩中 Sr 含量最高。Sr 与 Ca 在元素周期表中处于同一个主族,具有相似的物理化学性质;在碳酸盐岩中,Sr 主要是以取代 Ca 的方式存在于方解石晶格中。Sr 作为碳酸盐岩的主要微量元素,在碳酸盐岩沉积或成岩过程中,其含量的变化最具有地球化学指示意义^[15]。Sr 与 Ca 之间较强的相关性,使得 Sr/Ca 比值成为 Sr 元素地球化学特征研究的重要指标。

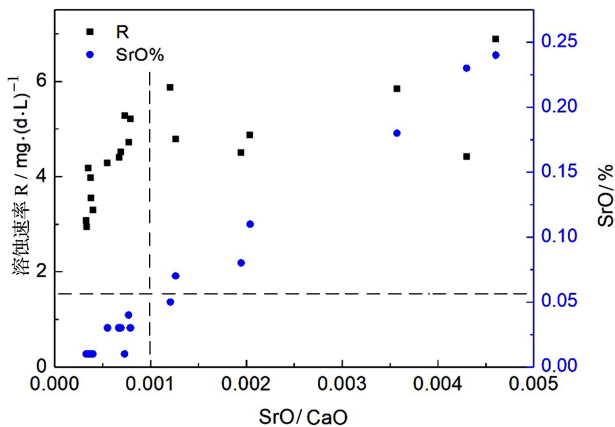


图 7 样品中 SrO/CaO 与溶蚀速率的关系

Fig. 7 Plot of dissolution rate vs. SrO/CaO

样品中当 $SrO/CaO < 0.001$ 时,岩石中 $SrO\% < 0.05\%$, $13.7\% \leq CaO\% \leq 54.4\%$,岩石主要为白云岩、灰质白云岩、白云质灰岩,随着 SrO/CaO 的增大,溶蚀速率 R 快速增加;当 $0.001 < SrO/CaO < 0.005$ 时,岩石中 SrO 含量从 0.05% 增加至 0.25%,此时 $50.4\% \leq CaO\% \leq 55.4\%$,波动范围较小,岩石主要为灰岩,此段溶蚀速率受 CaO 促进作用减弱,R 随 SrO 含量的增大呈现出小幅度的增大趋势(图 7)。实验结果表明,SrO/CaO 和 CaO/MgO 与化学溶蚀速率之间的关系存在相同的响应特征,SrO 亦体现出对化学溶蚀的促进作用;且当碳酸盐岩为灰岩时,CaO% 波动范围小,对化学溶蚀速率影响较小,而 SrO 仍对溶蚀过程起着一定的促进作用。

3.2.3 酸不溶物与化学溶蚀速率的响应关系

本文研究的 19 组碳酸盐岩样品中,酸不溶物含量不同(表 1)。岩石中的酸不溶物影响着溶解过程中碳酸盐与溶蚀液的接触面积,以及可发生化学反应

的物质的量,进而影响着溶蚀速率。随着样品中酸不溶物含量的增加,减少了发生反应的碳酸盐物质的量以及其与溶蚀液的接触面积,溶蚀速率整体呈现出减小的趋势(图 8)。

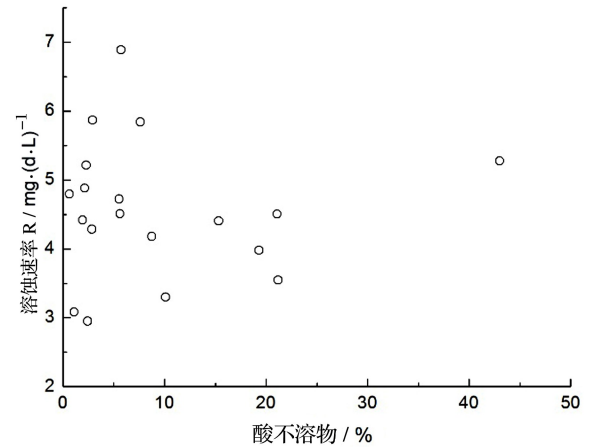


图 8 岩样酸不溶物与溶蚀速率散点分布图

Fig. 8 Plot of acid insoluble content vs. dissolution rate

4 结论

化学溶蚀速率作为一项表征岩石可溶性的指标,可为岩溶发育程度的量化研究与地层含水性评价提供科学参考。不同岩性的岩石在相同外界条件下的化学溶蚀速率存在显著差异,岩石化学组分是影响化学溶蚀速率的主控因素。岩石中的 CaO、MgO、SrO 与酸不溶物不同程度地影响着碳酸盐岩化学溶蚀速率:

(1) 当 $1.40 < CaO/MgO < 8.45$ 时,CaO 对溶蚀过程的促进作用与 MgO 对溶蚀过程的抑制作用明显,化学溶蚀速率随着 CaO/MgO 的增大呈增大的趋势。当 $31.60 < CaO/MgO < 123.63$ 时,CaO 和 MgO 的含量变化对溶蚀作用的影响程度均减弱。

(2) 当 $SrO/CaO < 0.001$ 时,随着 SrO/CaO 的增大,SrO 与 CaO 含量均增大时,溶蚀速率快速增加;当 $0.001 < SrO/CaO < 0.005$ 时,SrO 含量增大,CaO 含量变化极小且对溶蚀作用影响微弱,而 SrO 仍对溶蚀过程起着一定程度的促进作用。

(3) 碳酸盐岩中酸不溶物含量增大时,化学溶蚀速率整体呈现出减小的趋势。

参考文献

- [1] Luo Mingming, Zhou Hong, Liang Yongping, et al. Horizontal and vertical zoning of carbonate dissolution in China[J]. Geomorphology, 2018, 322:66-75.

- [2] 韩庆之,梁杏,曾克峰,等. 碳酸盐岩可溶性室内研究[J]. 地质科技情报,1998(S2): 102-106.
- [3] Pokrovsky O S, Golubev S V, Schott J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 degrees C and 0 to 50 atm pCO₂[J]. *Chemical Geology*,2005,217(3-4): 239-255.
- [4] 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.
- [5] 张良喜. 白云岩岩溶砂化形成机理及其工程特性研究:以美姑河坪头电站为例[D]. 成都:成都理工大学,2012.
- [6] 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.
- [7] 王洪涛,曹以临. 碳酸盐岩溶蚀动力学模拟实验[J]. 中国岩溶,1988,7(1):63-72.
- [8] 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,1995,13(4): 49-54.
- [9] 聂跃平. 黔南地区碳酸盐岩的溶蚀试验初探[J]. 中国岩溶,1984,3(1): 39-45.
- [10] 中国科学院地质研究所岩溶研究组. 中国岩溶研究[M]. 北京:科学出版社,1979.
- [11] 何宇彬,金玉璋,李康. 碳酸盐岩溶蚀机理研究[J]. 中国岩溶,1984,3(2): 12-16.
- [12] Levenson Y, Schiller M, Kreisserman Y, et al. Calcite dissolution rates in texturally diverse calcareous rocks[J]. *Geological Society, London, Special Publications*,2014, 406: 81-94.
- [13] 王涛. 西南岩溶山区地下河系统水化学与水循环[D]. 武汉:中国地质大学(武汉),2006.
- [14] 邵东梅. 华北典型煤矿区奥陶系碳酸盐岩溶蚀试验研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院,2009.
- [15] 倪善芹,侯泉林,王安建,等. 碳酸盐岩中锶元素地球化学特征及其指示意义:以北京下古生界碳酸盐岩为例[J]. 地质学报,2010,84(10):1510-1516.

Response relationship between chemical composition and dissolution rate of carbonate rocks in the Three Gorges Area

CHEN Rubing^{1,2}, LUO Mingming^{1,4}, LUO Zhaohui¹, CHEN Zhihua¹, ZHOU Hong³

(1. School of Environment Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Wuhan Zhong Di Huan Ke Hydrological Engineering Environment Science and Technology Consulting Co., Ltd, Wuhan, Hubei 430223, China;

3. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

4. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR and GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract In this paper, the chemical dissolution rate of carbonate rocks, aging from the Sinian to Triassic sampled from the Xiangxi river basin, Three Gorges Area, was determined by indoor static water dissolution experiments. The response relationship between the chemical dissolution rate of carbonate rocks and the chemical composition of rocks was discussed, which provides a scientific basis for the quantitative studies of regional karst and aquosity evaluation of karst aquifers. The results show that the dissolution rates of relatively pure carbonate rocks are controlled by the promotion of CaO, SrO and the inhibitory effect of MgO, but these three factors have little influence on the dissolution rate of pure limestone. The acid insoluble substance in carbonate rocks presents an inhibiting tendency on chemical dissolution process. As a result, the dissolution rate of carbonate rocks is influenced by the multi-chemical composition, which comprehensively determines the solubility of carbonate rocks.

Key words Three Gorges Area, carbonate rocks, dissolution experiment, chemical dissolution rate, chemical composition

(编辑 张玲)