

doi:10.3799/dqkx.2014.084

地应力对碳酸盐岩溶解和岩溶发育的影响

钱海涛¹, 孙强², 王思敬³

1. 中国地震局地壳应力研究所, 北京 100085

2. 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏徐州 221116

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

摘要: 地应力对碳酸盐岩溶解和岩溶发育的影响研究是一个值得注意但又长期被忽视的问题, 结合地球化学、地质热力学、矿物岩石学、岩石弹塑性力学方面的知识, 在理论上全面地分析地应力的影响。研究表明, 在应力作用下, 碳酸盐岩岩体内应变能提高、溶解反应自由能增加、裂隙发育特征与水流运动条件发生变化, 使得碳酸盐岩固体表面处溶解物饱和浓度增大, 改变了岩体内水流的厚度、水流流态以及水中碳酸盐岩溶解物浓度, 从而影响了碳酸盐岩的溶解速率; 且应力的存在改变了有效的水岩相互作用面积; 应力作用下碳酸盐岩溶解存在的“应力-溶解”耦合竞争循环机制使得岩溶发育出现混沌现象和自组织行为, 初始应力介入所导致的一个很微小的影响因可被迅速放大至成百上千倍而不可忽略, 自然界中碳酸盐岩岩体内溶解和结晶并存、串珠状溶洞以及孤立溶洞的形成发育机制一定程度上可归结为应力溶解自组织行为的结果。

关键词: 碳酸盐岩; 溶解速率; 应力溶解耦合; 竞争机制。

中图分类号: P641

文章编号: 1000-2383(2014)07-0896-09

收稿日期: 2013-08-29

Effects of Geo-stress on Carbonate Dissolution and Karst Evolution

Qian Haitao¹, Sun Qiang², Wang Sijing³

1. The Institute of Crustal Dynamics, China Earthquake Administration, Beijing 100085, China

2. School of Resources and Earth Science, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Abstract: It is worthy of attention yet has been neglected for long time to explore effects of geo-stress on carbonate dissolution and karst evolution. A comprehensive analysis about the effects of geo-stress is carried out based on theories of geochemistry, mineralogy, petrology, geo-thermodynamics, and plastoelasticity in this study. The results reveal that the involvement of stress can change the dissolution rate of carbonate rocks by raising the strain energy and free energy of dissolution and changing the fracture characteristics and groundwater movement in carbonate rock, which leads to an increase of saturated concentration dissolved carbonate matters on the water-rock interface and changes of the depth and flow pattern of water and concentration of dissolved carbonate matters in water in carbonate rock fractures, and which can change the active area of interaction between carbonate rock and water in turn. Moreover, there exists a coupling and competitive mechanism because of stress-dissolution in carbonic rocks, which leads to behaviors of chaos and self-organization in the karst evolution. And so the effect of stress should not be ignored due to the fact that a minor change in the beginning aroused by stress can lead to great change in the evolution progress of karst, and the natural phenomenon of coexistence between dissolution and precipitation, moniliform distributed karst caves and isolated karst caves may be the results of the self-organization because of coupling and competitive behaviors aroused by stress-dissolution.

Key words: carbonate rock; dissolution rate; coupling of stress and dissolution; competitive mechanism.

我国可溶性碳酸盐岩分布面积达 $3.44 \times 10^6 \text{ km}^2$, 占国土面积的 1/3 以上(中国科学院地质研究所岩溶研究组, 1979), 工程建设中遭遇的岩溶问题突出, 特别是我国西南部, 碳酸盐岩广布, 为典

基金项目: 中国地震局地壳应力研究所中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (No. ZDJ2012-17); 国家自然科学基金青年基金 (No. 41202218)。

作者简介: 钱海涛(1978-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事工程地质、水文地质和地震地质灾害方面的研究工作。E-mail: haitao-qian@163.com

型的高山峡谷区,河流水位落差大,蕴含着丰富的水力资源;它既是水利水电能源开发、铁路(公路)交通建设、管线工程等的重点基地区,同时也是一个构造运动复杂强烈、存在很高地应力环境的地区,其岩溶发育与地应力环境密切相关。如锦屏二级水电站大理岩内岩溶发育强烈,给引水隧洞等的施工带来巨大挑战(张继勋等,2006),大理岩中岩溶强烈发育,除通常因素外,还很可能与其岩体所处的高地应力环境有关。

大量研究表明,应力对矿物和岩盐的溶解具有重要影响(王家萌,1979;王尧,1982;赵中岩,1986;郑文忠等,1989;周翊,1991;Gratier,1993;刘亮明和吴延之,1996;孙岩等,1998;彭渤和陈广浩,2002;汤艳春等,2008;钱海涛等,2010a),特别是作为碳酸盐岩主要类型之一的方解石,在地质地球化学方面素有“应力敏感矿物”之称(王家萌等,1979),可见,地应力的存在会对碳酸盐岩的溶解及岩溶发育产生重要影响,然而目前国内外针对这一问题的研究很少,公开报道的仅为孙岩等(1998)对贵州普定地区的碳酸盐岩中的应力蚀裂现象的研究。已有相关研究主要集中于对矿物“压溶”效应的研究方面,其仅仅是考虑了平衡时岩石矿物表面的化学反应规律,而碳酸盐岩矿物的溶解是一个水岩相互作用过程,根据水岩相互作用理论(沈照理等,2012),该过程是涉及矿物表面化学反应、流体溶质运动运移等的多相动态非平衡的极度复杂的过程,因此目前这些成果尚不能系统全面地揭示应力对碳酸盐岩矿物溶解及岩溶发育进程的影响。

为更深入地揭示地球浅表层岩溶发育的特征和机制,笔者在已有研究成果基础上,量化地分析了应力对碳酸盐岩矿物溶解产生影响的方式和程度进而探讨了地应力对岩溶发育的影响,将对所得成果予以系统介绍,以便与大家一起讨论。

1 地应力对碳酸盐岩溶解的影响

1.1 地应力对碳酸盐岩溶解产生影响的基本途径

碳酸盐岩溶解的一个基本指标是溶解速率。当应力作用于岩体时,会促使岩体出现各种不同规模和类型的断裂(或裂隙)或是改变已有裂隙原有的状态,引起岩体内部水溶液流动运移条件的改变,因此碳酸盐岩溶解动力学机制不仅与其微观特征有关,还受到宏观水流运动的影响,此时,碳酸盐岩在含 CO_2 水溶液中的溶解过程是一个复杂的过程。对于

这种复杂体系,Dreybrodt(1998)进行了系统的试验和理论研究,在PWP模型的基础上提出了一个综合性的溶解动力学模型,它同时考虑了水动力条件和溶液中 CO_2 的慢速转换对方解石溶解速率的影响,碳酸盐岩的溶解速率方程可写为(Dreybrodt,1996;钱海涛等,2010b):

$$R = k_n (C_{\text{eq}} - C)^n \text{ 或 } R = k'_n (1 - C/C_{\text{eq}})^n, \quad (1)$$

式中: C 为溶液中的 Ca^{2+} 离子浓度; C_{eq} 为碳酸盐岩表面饱和 Ca^{2+} 离子浓度;指数 $n=1,4$,取值与溶液中的 Ca^{2+} 浓度有关,当远离平衡时, $n=1$;当为近溶解平衡态时, $n=4$; k_n 、 k'_n 为对应指数 n 的反应速率常数,其大小与体系的开放程度(开放或封闭)、温度、 CO_2 分压、水流厚度、水流状态(层流还是紊流)有关。

式(1)所表述的碳酸盐岩溶解速率未考虑地应力的影响,仅适用于碳酸盐岩内岩体地应力较低的情况,在考虑地应力影响情况下,上式中的反应速率常数 k_n 、饱和 Ca^{2+} 离子浓度 C_{eq} 以及水溶液中的 Ca^{2+} 离子浓度 C 都可能发生变化,从而改变碳酸盐岩的溶解速率。此外,碳酸盐岩的溶解还与参与溶解进程的水岩相互作用面积相关,因此地应力还可能通过改变水岩相互作用面积来影响碳酸盐岩的溶解和岩溶发育进程。

1.2 地应力对饱和浓度的影响

碳酸盐岩(方解石)固相表面的溶解化学反应首先是固体碳酸钙的电离,即从固体中释放 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} ,这是一个可逆的异相化学反应过程,与其固体表面上反应物和产物的活度有关。



根据地质地球化学反应热力学理论(江培谟,1989),反应平衡时的,有:

$$\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{eq}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{eq}}}{a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{st}}}{RT}\right), \quad (3)$$

式中: $a_{X_i}^{\text{eq}}$ 表示平衡时 X_i 离子的活度; ΔG_{st} 为上式(3)对应的标准态下的反应自由能变,可根据热力学方法及相关实验数据求得。

根据上式(3),反应平衡时的离子活度积为:

$$K'_c = a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{eq}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{eq}} = a_{\text{CaCO}_3(\text{s})} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{st}}}{RT}\right). \quad (4)$$

上式决定了在一定温度 T 和应力条件下 CaCO_3 - CO_2 - H_2O 系统平衡化学体系中 CaCO_3 固体表面处的溶解物饱和浓度,根据Dreybrodt(1988)和刘再华等(2005)研究,其溶解平衡时溶液中 Ca^{2+} 浓度为:

$$C_{\text{eq}} = \left(P_{\text{CO}_2} \cdot \frac{K_1 K'_c K_H}{4K_2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

式中： $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ 为溶液中 Ca^{2+} 离子和 HCO_3^- 根离子活度系数； K_1 、 K_2 为一定温度状态下的平衡常数； K_H 为亨利常数。

一般地表和实验环境条件下，碳酸盐岩所受应力很小（一个标准大气压，0.1 MPa），近于无应力状态，固体物质活度 $a_{\text{CaCO}_3(\text{s})} \approx 1.0$ ，其溶解平衡时相应地离子活度积 K_c^0 与地应力无关、仅取决于体系的温度，即：

$$K_c^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{st}}}{RT}\right). \quad (6)$$

从而，无应力环境下溶解平衡时溶液中的 Ca^{2+} 浓度为：

$$C_{\text{eq}}^0 = \left(P_{\text{CO}_2} \cdot \frac{K_1 K_c^0 K_H}{4K_2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (7)$$

结合式(5)，在高地应力环境下体系溶解平衡时溶液中 Ca^{2+} 浓度 C_{eq}^P 可表述为：

$$C_{\text{eq}}^P = \left(a_{\text{CaCO}_3(\text{s})} P_{\text{CO}_2} \frac{K_1 K_c^0 K_H}{4K_2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \right)^{\frac{1}{3}} \\ = (a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^P)^{\frac{1}{3}} C_{\text{eq}}^0. \quad (8)$$

可见，地应力对碳酸盐岩溶解度及溶解速率影响的关键点就在于地应力对固相表面物质活度 $a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ 的影响。

碳酸盐岩固体表面物质的活度 $a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ 与其固体表面的摩尔自由能 $G_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ 密切相关，根据地质地球化学热力学理论（江培谟，1989），对于碳酸盐岩固体表面，其固体摩尔自由能为：

$$a_{\text{CaCO}_3(\text{s})} = G_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^{\text{st}} + RT \ln a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}, \quad (9)$$

式中， $G_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^{\text{st}}$ 为标准态下的反应自由能。

设其在应力 P 、 P_0 下的摩尔自由能分别为 $G_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^P$ 和 $G_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^{P_0}$ ，则 $P_0 \rightarrow P$ 过程中的自由能变为：

$$\Delta G_{(P_0 \rightarrow P)} = G_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^P - G_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^{P_0} \\ = RT \ln \frac{a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^P}{a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^{P_0}}, \quad (10)$$

从而有：

$$a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^P = a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^{P_0} \exp\left(\frac{\Delta G_{(P_0 \rightarrow P)}}{RT}\right). \quad (11)$$

由于在一般实验室条件下，碳酸盐岩无附加应力，所受到的应力 P_0 很小，相应的固体物质活度 $a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^{P_0} = 1$ ，因此上式变为：

$$a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^P = \exp\left(\frac{\Delta G_{(P_0 \rightarrow P)}}{RT}\right). \quad (12)$$

可见，确定碳酸盐岩固体表面物质的活度 $a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ 的关键是获得应力 P 作用下，其自由能相对于参考态 P_0 的摩尔自由能变 $\Delta G_{(P_0 \rightarrow P)}$ 。从而，我们研究地应力对碳酸盐岩溶解度和溶解速率的影响，最终归结于研究应力 P 作用下碳酸盐岩固体表面摩尔自由能 $G_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ 相对于不受力时 ($P_0 \rightarrow 0$) 的摩尔自由能增量 $\Delta G_{(P_0 \rightarrow P)}$ 。

对于碳酸盐岩在压应力 P 作用下的变形过程，在弹性变形阶段，可认为是一个等温可逆过程，根据地质地球化学热力学理论（江培谟，1989），得到：

$$dG = VdP \quad \text{或} \quad d\Delta G = \Delta VdP. \quad (13)$$

对上式(13)进行积分，可得相较于不受力或低应力状态 ($P_0 \rightarrow 0$)，应力 P 作用下碳酸盐岩固体表面摩尔自由能增量 $\Delta G_{(P_0 \rightarrow P)}$ 为：

$$\Delta G_{(P_0 \rightarrow P)} = \int_{P_0}^P \Delta VdP = \Delta V(P - P_0), \quad (14) \\ = P\Delta V = V_0 P\epsilon$$

式中： P 为终态压力， P_0 为起始态压力， V_0 为碳酸盐岩未受力或受力很小 ($P_0 \rightarrow 0$) 时的摩尔体积； ϵ 为应力 P 作用下的应变； ΔV 为每摩尔碳酸盐岩矿物的体积变化量。

设应力 P 的一般形式为张量 σ_{ij} ，对应的应变为 ϵ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$)，其 3 个主应力为 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ，3 个主应变为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 。根据弹塑性力学理论，应力变形过程中应变能等于等温过程中的自由能（陆明万和罗学富，2001），即碳酸盐岩岩体应力 $P_0 \rightarrow P$ 过程的摩尔自由能变 $\Delta G_{(P_0 \rightarrow P)}$ 等于一摩尔碳酸盐岩物质在应力作用下的应变能，即有：

$$\Delta G_{P \rightarrow P_0}^e = V_0 \cdot W(\epsilon_{ij}) = \frac{1}{2} V_0 \sigma_{ij} \epsilon_{ij}, \quad (15)$$

式中： $W(\epsilon_{ij}) = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij}$ 为应变能密度； σ_{ij} 、 ϵ_{ij} 为以张量形式表示的应力和应变。

对于地壳浅表层，在地球化学研究中常简化为三轴等压即静水压力状态 ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = P$)，此时其应力自由能变为：

$$\Delta G_{P \rightarrow P_0}^e = \frac{3(1 - 2\nu)}{2E} V_0 P^2. \quad (16)$$

结合式(8)、(12)和(15)，可得高地应力环境下体系溶解平衡时溶液中 Ca^{2+} 浓度 C_{eq}^P 为：

$$C_{\text{eq}}^P = \left(\frac{1}{2} V_0 \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \right)^{\frac{1}{3}} C_{\text{eq}}^0. \quad (17)$$

作为简单实例，根据式(1)，在暂不考虑应力对

反应速率常数 k_n 影响时,溶解发生的初始时刻溶液中的 Ca^{2+} 离子浓度 $C = 0, n = 1$, 此时应力 P 和无应力状态下的初始溶蚀速率比为:

$$R_p/R_0 = C_{\text{eq}}^p/C_{\text{eq}}^0 = (a_{\text{CaCO}_3(s)}^p)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

根据韩素平和徐素国(2005)提供的实验参数,石灰岩密度 $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$, 弹性模量 $E = 3793 \text{ MPa}$, 泊松比 $\nu = 0.18$. 考虑简单的地壳浅表层三轴等压状态下的溶解过程, 结合式(16), 我们计算出常温 298 K 下对应不同压力 P 时的由于应力变形导致的摩尔自由能变、表面物质活度和溶解速率比, 结果如表 1 所示.

可见, 地应力的存在使得碳酸盐岩在溶解初始时刻的溶解速率增大, 在 P 应力小于 90 MPa 时, 应力对初始溶解速率 R 的影响不甚明显, 初始溶解速率增幅小于 1%; 当 P 增大到 200 MPa 时, 应力的影响已比较明显, 初始溶解速率增幅超过 5%; 当应力 P 超过 280 MPa 时, 应力对初始溶解速率的影响超过 10%.

在自然条件下地球浅表层, 从一些实测数据来看(景峰等, 2007; 李新平等, 2012), 浅层地应力一般在 100 MPa 以内, 但在深度较大时会超过 100 MPa, 张士诚等(2012)的成果表明最大可达 170 MPa; 而在一些局部区域, 如断层裂隙端部或转折交汇点、内部空洞周围等, 由于存在应力集中, 其应力集中部位的应力数倍于正常地应力, 其对碳酸盐岩的溶解速率将产生明显的影响.

1.3 地应力对反应速率常数的影响

地应力的存在会使得碳酸盐岩岩体的一些宏观物理与力学性态发生改变, 根据 Dreybrodt(1988) 研究碳酸盐岩的反应速率常数与裂隙水流的厚度和水流状态(层流还是紊流)密切相关, 因

表 1 施加不同压力后的自由能变、活度及溶解速率比

Table 1 Free energy change, activity and dissolution rate of carbonate solid under different pressures

P (MPa)	$\Delta G_{P_0 \rightarrow P}^{\circ}$ (J · mol ⁻¹)	$a_{\text{CaCO}_3(s)}$	R_p/R_0	溶解速率增长 幅度(%)
10	0.948 616 6	1.000 383 0	1.000 127 6	0.01
50	23.715 415	1.009 618 0	1.003 195 8	0.32
90	76.837 945	1.0314 993	1.0103 914	1.04
125	148.221 34	1.061 651 0	1.020 141 9	2.01
150	213.438 73	1.089 968 0	1.029 132 4	2.91
200	379.446 64	1.165 502 8	1.052 376 4	5.24
280	743.715 40	1.350 100 0	1.105 236 9	10.52
300	853.754 94	1.411 415 9	1.121 721 4	12.17
400	1517.786 6	1.845 242 1	1.226 547 7	22.65

此地应力的存在还会对碳酸盐岩的溶解反应速率常数 k_n 产生一定得影响.

(1) 改变水流厚度: 在应力作用下, 岩体内的裂隙张开度会发生变化(增大或减小), 考虑到在碳酸盐岩岩体内部发生岩溶作用时, 岩石是充分饱水充水的, 岩体内裂隙的张开度即代表裂隙水流的厚度, 因此必然会导致碳酸盐岩溶解速率的改变.

(2) 改变水流状态: 高应力的加入会使得碳酸盐岩岩体内的裂隙连通特性特征发生改变, 特别是当裂隙相互连通构成较大集中贯通的水流通道时, 水流状态可能会由层流转变为紊流, 这使得其溶解速率发生明显改变, 反之亦然.

1.4 其他方面的影响

除了上述两方面的影响外, 地应力会使得碳酸盐岩岩体内的裂隙发育特征发生改变(张开、闭合、延伸或是产生新裂隙), 因此还会对碳酸盐岩的溶解产生其他方面的一些影响.

(1) 改变水中溶解物浓度: 应力参与下, 岩体内裂隙分布特征发生变化, 岩体渗透特性随之变化(乔伟和李文平, 2010), 岩体内的水流动力学条件也必然发生改变, 这改变了岩体内水流运移的速度, 即改变了水中碳酸盐岩溶解物质运移的速度, 使得岩体裂隙水中的离子浓度 C 升高或降低, 从而影响了碳酸盐岩的溶解速率.

(2) 改变水岩相互作用面积: 应力的存在使得岩体裂隙发生张开、闭合、延伸以及产生新裂隙等, 这改变了岩体内部岩石与水相互接触的面积, 同时考虑到局部渗流特性的改变(应力使得原连通的裂隙局部闭合构成水流的死通道即无效通道, 或是让原本为水流死通道的裂隙扩展与其他裂隙连通形成新的有效水流通道), 有效的水岩相互作用面积发生改变, 从而影响碳酸盐岩的溶解和岩溶发育进程.

2 岩溶发育过程中的“应力—溶解”耦合行为

上述内容主要讨论了应力对碳酸盐岩溶解单方向的影响, 这种影响看上去似乎很小, 然而在自然地质演化中存在一种“应力—溶解”耦合行为(孙岩等, 1998; 於崇文, 1996), 即在岩溶发育过程中, 碳酸盐岩的溶解会导致应力重分布, 调整的应力又反过来作用于碳酸盐岩的溶解, 如此反复递进.

对碳酸盐岩溶解(图 1), 我们截取岩盐固体内

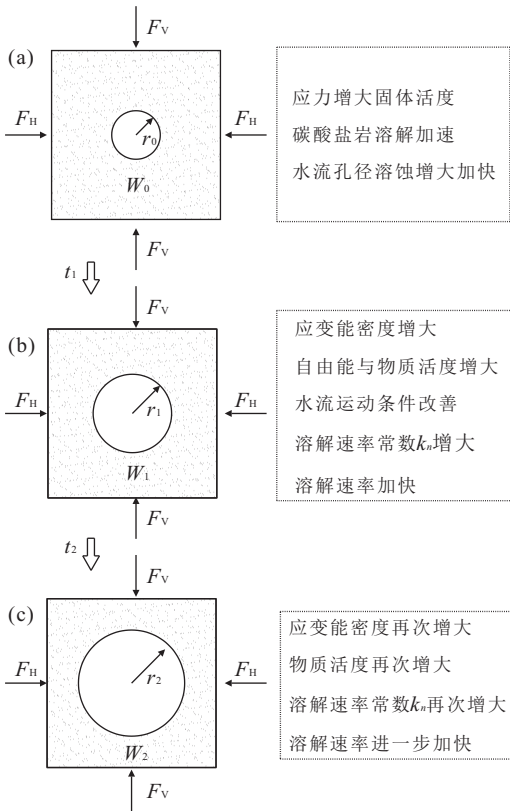


图 1 应力—溶解耦合示意

Fig.1 Coupling of stress and dissolution

一小段水流管道的截面来阐述其“应力—溶解”耦合机制。考虑简单的平面状态，为一定体积的碳酸盐岩固体，其内有一小孔(图 1a)，初始孔径为 r_0 ，设其水平、垂直两个方向受到的总压力分别为 F_V 和 F_H 。在外部环境变化不大的情况下，小孔所受远场应力是恒定的，于是可认为一定体积范围内的岩体受到的总压力 F_V 和 F_H 保持恒定。

如图 1b 所示，初始孔径为 r_0 的孔洞经过时间 t_1 之后，孔径被溶解扩大到 r_1 ，岩体内水或空气占据的体积增大，因总压力 F_V 和 F_H 恒定，因此必然导致残余岩盐固体所需承担的压力增大 F_s ，而同时相应的固体物质占据的体积 V_s 则由于溶解作用而减小。在两者共同作用下，单位体积固体所承受的力 $f_s = F_s/V_s$ 有了显著增加，即导致岩盐固相内的应力 σ_{ij} 、应变 ϵ_{ij} 增大，相应的固相内的应变能密度 $W(\epsilon_{ij})$ 增大，固相物质的自由能变 $\Delta G_{P \rightarrow P_0}$ 和物质活度 a_s 均增大，于是，其孔壁处的岩盐的局部溶蚀速率 R 得以增加；同时，孔径的扩大有利于水溶液的运移，又在一定程度上进一步加快了溶解速率。

同理，再经过时间 t_2 之后，孔径由 r_1 增大到 r_2 (图 1c)，相应应变能密度再次增大，即 $W_2 > W_1$ ，于

是岩盐固体物质自由能变 $\Delta G_{P \rightarrow P_0}$ 、物质活度 a_s 和溶蚀速率 R 均再次增大。如此循环递进，岩盐的“应力—溶解”耦合机制形成一个良好的“正反馈”过程，如图 2 左侧所示。

但从岩溶发育的整个岩体来看，其内部不仅仅存在一个水流通道，取其截面分析，对应着岩体内存在大量不同规模和形状的原始孔洞，此时岩体内孔洞的溶解扩展还存在一种“竞争机制”。

虽然，碳酸盐岩内每一孔壁处的岩体相对于周边岩体都具有“优先溶解”特性，但是由于其初始形态、规模及水流条件等存在不同，其局部饱和离子浓度 C_{eq} 和溶解速率 R 也随之不同，因而其“优先溶解”的程度也不同，一处孔洞的欠饱和状态可能成为另一孔洞的过饱和状态。在某些少数点，饱和离子浓度和溶解速率较高，相对地其他大多数点则可能较低，于是岩体内水溶液中溶质存在一个浓度梯度，会出现一种“传质”作用，如图 3 所示。若某一孔洞为传质的提供者，则其“应力—溶解耦合”机制仍然是一个良好的正反馈过程(如图 3 中的 A 孔)。考虑有一孔洞为传质的接收方，若孔洞处的最大溶解速度超过“传质”的速度，则传质作用虽会减弱其对孔洞周边岩石的溶解作用，但不会使其停止，通过相对缓慢但长期的溶解扩大(包括上述的正反馈作用)，可能会由“传质”的接收方逐步变成局部区域内的提供者(如图 3 中的 B1、B2 和 B3 孔)。若孔洞处的最大溶解速度小于“传质”的速度，则会导致局部的过饱和和现象，在孔洞内开始出现结晶(如图 3 中的 C1、C2 等孔)，其结果与上述的正反馈过程相反，由于结晶的影响，孔径缩小，于是应力集中程度减小，水流运移条件变差，固相物质自由能变 $\Delta G_{P \rightarrow P_0}$ 和物质活度 $a_{CaCO_3(s)}$ 减小，孔壁处碳酸盐岩的局部溶解度 C_{eq}

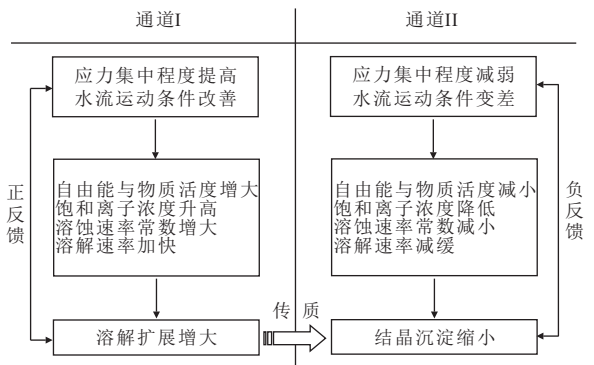


图 2 碳酸盐岩应力—溶解正负反馈循环示意

Fig.2 Positive and negative feedback loop of stress-dissolution in carbonic rock

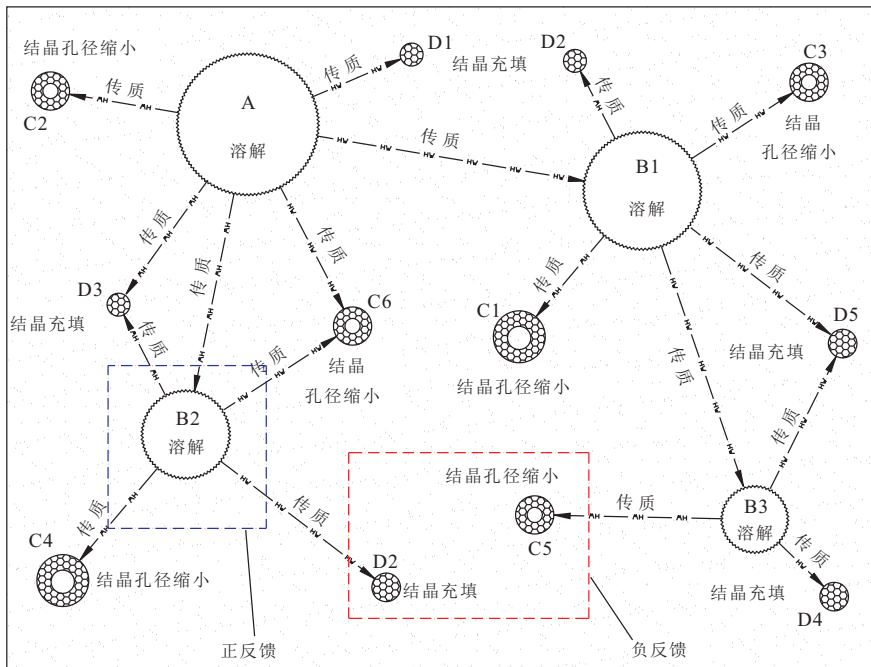


图 3 碳酸盐岩内应力-溶解耦合竞争作用机制示意

Fig.3 Competitive mechanism because of stress-dissolution in carbonic rock

和溶解速率 R 减小,进而孔壁溶解速度减缓,这加剧了孔洞处的结晶速度.如此循环递进,最终完全为结晶物质所充填(如图 3 中的 D1 和 D2 等孔),这又构成一个“负反馈”作用过程.

综上所述,碳酸盐岩岩体内原始孔洞溶解扩展的“应力-溶解耦合”机制,包含“正反馈”与“负反馈”两个同时作用的反馈循环(图 2).

可见,由于这种“应力-溶解”耦合导致的竞争反馈循环机制的存在,整个溶解反应体系可能存在某种程度上的混沌效应,即由于应力介入所导致的对碳酸盐岩溶解的一个初始很微小的影响,很可能被迅速放大至成百上千倍,因此地应力对于碳酸盐岩溶解和岩溶发育是一个很值得关注的因素.

3 地应力对岩溶发育的影响讨论

自然界中岩溶发育是十分丰富多彩的,然而其中一些现象尚未能得到很完美的解释,此时引入应力作用机制,则一定程度上能给出相对较为合理的解释,可作为对已有理论阐述的补充.

(1)对自然界碳酸盐岩岩体中溶解结晶同时共存现象的解释.在自然条件下,常存在溶解和结晶共存的情形,经常看到一些裂隙被溶解扩大成水流通道而同时又存在一些为结晶所充填的裂隙;钻孔岩

芯中也可见零散分布的溶孔和结晶充填的孔洞共存现象,岩芯呈蜂窝状或米粒状溶蚀,如黔中水利枢纽坝区及清江流域等(沈继方等,1996;中国科学院地质与地球物理研究所和贵州省水利水电勘测设计研究院,2006)这种共存现象的存在,是碳酸盐岩溶解与岩溶发育分析研究中的一个困惑,对此,采用应力溶解耦合竞争演化机制一定程度上可给出合理的解释.

碳酸盐岩岩体内,其水流通道是由大量的微小孔洞和岩体裂隙彼此沟通联合形成的.在以岩体孔洞为主的情况下,图 1 和图 3 所示的溶解竞争机制表明,在长期的发育演化过程中,岩体内局部孔洞溶蚀扩大而同时一些孔洞则结晶缩小并最终被充填,即碳酸盐岩岩体内同时存在溶解和结晶两种行为.

对于裂隙化岩体(图 4),岩体内大量不同方向、不同规模、不同性质的裂隙彼此交错,形成一个复杂的裂隙化体系,相应地岩体内的应力场分布极为复杂,在岩体内不同裂隙不同部位,其应力状态存在较大差异.受应力分布差异的影响,其不同部位碳酸盐岩的自由能高低不同、物质活度不同,相应地局部溶解物饱和浓度和溶解速率也不同.同时考虑到溶解物在岩体裂隙系统内随水流的溶质运移(传质),导致在某些部位持续加速溶解,另外有一些部位则减缓溶解或是产生结晶沉淀.这种进程长期的结果是:一些裂隙不断被加速溶解扩大,另有些裂隙则因结

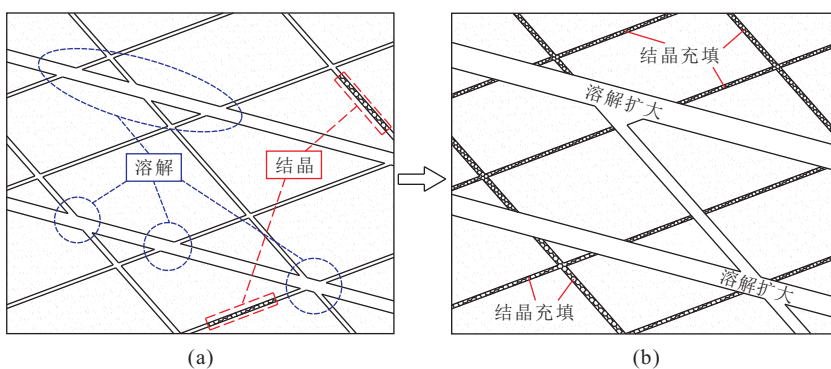


图 4 碳酸盐岩裂隙应力-溶解耦合竞争演化示意

Fig.4 Competitive mechanism of stress-dissolution in carbonic rock fractures

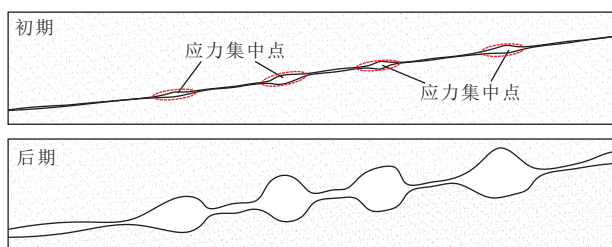


图 5 应力-溶解耦合使得串珠状溶洞发育示意

Fig.5 Formation mechanism of moniliform distributed karst caves because of stress-dissolution coupling

晶沉淀而逐步闭合,岩体内空隙的空间分布逐步集中在少数的一些裂隙上,岩体内自发地形成某些特别的溶洞或通道,显示出自组织行为特性,即碳酸盐岩岩体裂隙的溶解和结晶现象并存。

(2)地应力与串珠状岩溶洞穴形成机制讨论.在碳酸盐岩岩体内,对于整条水流通通道,可能存在多个应力异常集中点,这使得在整条通道的多个部位存在应力溶解的正反馈循环,其长期演化的最后结果是沿该水流通通道产生一连串的形状各异、规模不等的岩溶洞穴(图 5)。

(3)地应力与孤立洞穴的形成机制讨论.在自然界中,孤立的岩溶洞穴大量存在,如在黔中水利枢纽平寨坝址处河流两岸就发育有不少缺乏裂隙沟通的孤立的岩溶洞穴,且钻孔资料显示,在一些大的孤立溶洞的附近常发育有晶孔(简文星等,2004;中国科学院地质与地球物理研究所和贵州省水利水电勘测设计研究院,2006);在塔中地区等的石油勘探开发中也发现碳酸盐岩内存在大量分散的溶蚀孔洞(潘建国等,2012)。对于孤立岩溶洞穴,虽有不少相关的研究文献,但是对其成因机制,尚缺乏一个很令人信服的解释。

在岩溶发育进程中,如图 3 所示的竞争溶解持

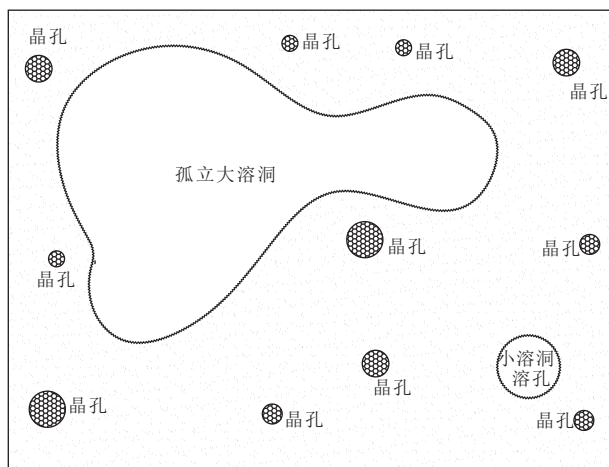


图 6 碳酸盐岩岩体孔洞扩展竞争最终结果示意

Fig.6 Formation mechanism of isolated karst caves because of stress-dissolution coupling

续存在,其最终可能结果是使得岩体内早期相对均匀分布的孔洞在其溶解演化过程中因应力溶解竞争耦合自组织行为而趋于集中,如图 6 所示,在岩体内局部区域内形成一个相对大的溶洞,而其周围的原有孔洞则常被结晶充填成为晶孔,在其较远处可能存在零星的规模相对很小的溶洞(或溶孔)。

4 结论

(1)地应力对碳酸盐岩溶解的影响主要体现在:
① 应力的存在使得碳酸盐岩溶解反应自由能增大,碳酸盐岩固体表面的物质活度增大,固体表面处溶解物饱和浓度 C_{eq} 增大,从而增大了其溶解速率;② 在应力作用下,岩体内的裂隙张开度及其连通特性特征发生变化,溶蚀水流的运动条件发生变化,改变了岩体内水流的厚度和水流状态,碳酸盐岩溶解速率常数

发生改变;③应力使得碳酸盐岩岩体的渗透特性与水流动力学条件发生变化,改变了水中碳酸盐岩溶解物质运移的速度,使得岩体裂隙水中的离子浓度 C 升高或降低,从而影响了碳酸盐岩的溶解速率;④应力的存在改变了有效的水岩相互作用面积。

(2)应力作用下的碳酸盐岩溶解,存在“应力-溶解”耦合导致的竞争反馈循环机制,整个溶解反应体系可能存在某种程度上的混沌效应,由于应力介入所导致的对碳酸盐岩溶解的一个初始很微小的影响,很可能被迅速放大至成百上千倍,因此,地应力对碳酸盐岩溶解和岩溶发育的影响是一个很值得关注的因素。

(3)自然界中碳酸盐岩岩体内溶解和结晶并存、串珠状溶洞以及孤立溶洞的形成发育机制一定程度上可归结为碳酸盐岩岩体内的“应力-溶解”耦合竞争机制所导致的自组织行为。

References

- Dreybrodt, W., 1988. Processes in Karst Systems: Physics, Chemistry and Geology. Springer Verlag, Berlin.
- Dreybrodt, W., 1996. Principles of Early Development of Karst Conduits under Natural and Man-Made Conditions Revealed by Mathematical Analysis of Numerical Models. *Water Resources Res.*, 32(9): 2923-2935. doi: 10.1029/96WR01332
- Gratier, J.P., 1993. Experimental Pressure Solution of Halite of an Indenter Technique. *Geophys. Res. Lett.*, 20(15): 1647-1650. doi: 10.1029/93GL01398
- Han, S.P., Xu S.G., 2005. Experimental Study on Size Effect in the Uniaxial Compression of Lime Rock. *Mining R&D*, 25(2): 17-20 (in Chinese with English abstract).
- Institute of Geology and Geophysics, CAS, Institute of Water Conservancy and Hydroelectricity of Guizhou, 2006. Investigation on the Karsts Seepage in Reservoir Head Region of the First Stage of Qianzhong Water Conservancy Project, Guizhou (in Chinese).
- Jiang, P.M., 1989. Foundations of Geological Thermodynamics. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Jian, W.X., Tang, H.M., Liu, Y.R., et al., 2004. Karst Development at the Left Bank of the Pingzhai Dam Site and Its Influences on Construction of the Dam. *Journal of Engineering Geology*, 12(4): 373-379 (in Chinese with English abstract).
- Jing, F., Sheng, Q., Zhang, Y. H., et al., 2007. Research on Distribution Rule of Shallow Crustal Geostress in China Mainland. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 26(10): 2056-2062 (in Chinese with English abstract).
- Li, X.P., Wang, B., Zhou, G.L., 2012. Research on Distribution Rule of Geostress in Deep Stratum in Chinese Mainland. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 31(Suppl. 1): 2875-2880 (in Chinese with English abstract).
- Liu, L. M., Wu, Y. Z., 1996. Chemical Behaviour of Shear-Stressed Crystalline Minerals and Discussion of Its Geological Implication. *Geology and Prospecting*, 32(4): 26-31 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z. H., Dreybrodt, W., Han, J., et al., 2005. Equilibrium Chemistry of the $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System and Discussions. *Carsologica Sinica*, 24(1): 1-14 (in Chinese with English abstract).
- Lu, M.W., Luo, X.F., 2001. Foundations of Elasticity. Tsinghua University Press, Beijing (in Chinese).
- Pan, J.G., Wei, P.S., Cai, Z.X., et al., 2012. Reservoir Architectural System in the Middle-Lower Ordovician Carbonate Rock of Tazhong Areas in Tarim. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(4): 751-762 (in Chinese with English abstract).
- Peng, B., Chen, G.H., 2002. Some Important Structure-Fluid Interactions during the Geological Processes. *Geological Review*, 48(5): 495-504 (in Chinese with English abstract).
- Qian, H.T., Tan, Z.S., Li, S.D., et al., 2010. Analysis of Effect of Stress on Dissolution Mechanism of Salt Rock. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 29(4): 757-764 (in Chinese with English abstract).
- Qian, H. T., Tan, Z. S., Wang, S. J., et al. 2010. Review and Prospect of Research on Dissolution Mechanism of Carbonate Rock. *Yellow River* 32(7): 130-132 (in Chinese with English abstract).
- Qiao, W., Li, W.P., 2011. Effect of Geo-stress on Permeability of Groundwater in Karst-Fractured Rock Mass. *Journal of China University of Mining & Technology*, 40(1): 73-79 (in Chinese with English abstract).
- Research Group of Karsts, Institute of Geology, CAS, 1979. Research of China Karsts. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Shen, J.F., Li, Y. Y., Xu, R. C., et al., 1996. Research on the Karst in Qingjiang River Basin. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Shen, Z.L., Wang, Y.X., Guo, H.M., 2012. Opportunities and Challenges of Water-Rock Interaction Studies. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(2): 207-219. (in Chinese with English abstract).
- Sun, Y., Xu, S.J., Liu, D.L., et al., 1998. Introduction to Geochemistry of Fault Structure. Science Press, Beijing (in Chinese).

- Tang, Y. C., Zhou, H., Feng, X. T., et al., 2008. Study of Dissolving Model under Effect of Stress for Rock Salt. *Rock and Soil Mechanics*, 29(2): 296—302 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. M., 1979. Introduction to Stress Mineral. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Wang, Y., 1982. Compaction and Pressure Solution in Carbonate Rock. In: Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, ed., Research of Petrology (1). Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Yu, C. W., 1996. The Generalized Geochemistry Kinetics. *Exploration of Nature*, 15(4): 41—44 (in Chinese).
- Zhang, J. X., Ren, X. H., Jiang, H. D., et al., 2006. Main Geological Problems in Diversion Tunnel Construction at Jinping Second Class Waterpower Station. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 26(6): 66—70 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, S. C., Pan, L. H., Zhang, J., et al., 2012. An Experimental Study of In-Situ Stresses of Carbonate Reservoirs in Tahe Oilfield. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 31 (Suppl. 1): 2888—2893 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Z. Y., 1986. Pressure Solution—An Important Deformation Mechanism. *Acta Petrologica Sinica*, 2(4): 69—72 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, W. Z., Cao, Z. Q., Wei, Z., et al., 1989. Petrofabric Because of Pressure Solution and Its Research Significance: A Case Study of Permo-Triassic Carbonic Rock in the Region from South Shaanxi to North Sichuan in China. *Geology of Chemical Minerals*, (2): 106—114 (in Chinese).
- Zhou, Y., 1991. Pressure Solution and Associated Tectonic Differentiation in Rock Deformation. *Geotectonica et Metallogenia*, 15(2): 144—151 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 韩素平, 徐素国, 2005. 石灰岩单轴压缩尺度效应试验研究. *矿业研究与开发*, 25(2): 17—20.
- 江培谟, 1989. 地质热力学基础. 北京: 科学出版社.
- 简文星, 唐辉明, 刘佑荣, 等, 2004. 平寨坝址左岸岩溶发育规律及其对建坝条件的影响. *工程地质学报*, 12(4): 373—379.
- 景峰, 盛谦, 张勇慧, 等, 2007. 中国大陆浅层地壳实测地应力分布规律研究. *岩石力学与工程学报*, 26(10): 2056—2062.
- 李新平, 汪斌, 周桂龙, 2012. 我国大陆实测深部地应力分布规律研究. *岩石力学与工程学报*, 31(增刊 1): 2875—2880.
- 刘亮明, 吴延之, 1996. 剪切应力作用下晶质矿物的化学行为及其地质意义. *地质与勘探*, 32(4): 26—31.
- 刘再华, Drebrodt, W., 韩军, 等, 2005. CaCO₃-CO₂-H₂O 岩溶系统的平衡化学及其分析. *中国岩溶*, 24(1): 1—14.
- 陆明万, 罗学富, 2001. 弹性理论基础. 北京: 清华大学出版社.
- 潘建国, 卫平生, 蔡忠贤, 等, 2012. 塔中地区中—下奥陶统碳酸盐岩孔洞—裂缝储集系统划分及其特征. *地球科学——中国地质大学学报*, 37(4): 751—762.
- 彭渤, 陈广浩, 2002. 地质过程中几种重要的构造—流体作用. *地质论评*, 48(5): 495—504.
- 钱海涛, 谭朝爽, 李守定, 等, 2010. 应力对岩盐溶蚀机制的影响分析. *岩石力学与工程学报*, 29(4): 757—764.
- 钱海涛, 谭朝爽, 王思敬, 等, 2010. 碳酸盐岩溶蚀动力学机制研究现状与思考. *人民黄河*, 32(7): 130—132.
- 乔伟, 李文平, 2011. 地应力对岩溶裂隙含水介质渗透特性的影响. *中国矿业大学学报*, 40(1): 73—79.
- 沈继方, 李焰云, 徐瑞春, 等, 1996. 清江流域岩溶研究. 北京: 地质出版社.
- 沈照理, 王焰新, 郭华明, 2012. 水—岩相互作用研究的机遇与挑战. *地球科学——中国地质大学学报*, 37(2): 207—219.
- 孙岩, 徐士进, 刘德良, 等, 1998. 断裂构造地球化学导论. 北京: 科学出版社.
- 汤艳春, 周辉, 冯夏庭, 等, 2008. 应力作用下岩盐的溶蚀模型研究. *岩土力学*, 29(2): 296—302.
- 王家萌, 1979. 应力矿物概论. 北京: 地质出版社.
- 王尧, 1982. 碳酸盐岩中的压密和压溶作用. 见: 中国科学院地质研究所编, 岩石学研究(第一辑). 北京: 地质出版社.
- 於崇文, 1996. 广义地球化学动力学. *大自然探索*, 15(4): 41—44.
- 张继勋, 任旭华, 姜弘道, 等, 2006. 锦屏二级水电站引水隧洞主要工程地质问题分析. *水利水电科技进展*, 26(6): 66—70.
- 张士诚, 潘林华, 张劲, 等, 2012. 塔河碳酸盐岩储层地应力实验研究. *岩石力学与工程学报*, 31(增刊 1): 2888—2893.
- 赵中岩, 1986. 压溶——一个重要的变形机制. *岩石学报*, 2(4): 69—72.
- 郑文忠, 曹作奇, 韦钊, 等, 1989. 碳酸盐岩中的压溶组构及其研究意义: 以陕南—川北地区二叠—三叠系碳酸盐岩为例. *化工地质*, (2): 106—114.
- 中国科学院地质研究所岩溶研究组, 1979. 中国岩溶研究. 北京: 科学出版社.
- 中国科学院地质与地球物理研究所, 贵州省水利水电勘测设计研究院, 2006. 贵州: 黔中水利枢纽一期工程库首岩溶渗漏问题研究.
- 周翊, 1991. 岩石变形中的压溶作用及相伴的构造分异作用. *大地构造与成矿学*, 15(2): 144—151.