酸性淋滤液对碳酸盐岩的溶蚀损伤试验

宗劭康[a]，褚学伟[a,b*]，张佳欣[a]，梁柱[a]，杨凤竹[a]

贵州大学 a. 资源与环境工程学院；b. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室，贵阳 550025

第一作者，E-mail：z13930715698@126.com

* 通信作者，E-mail：28409807@qq.com

2023-11-09 收稿；2024-01-26 修回；2024-02-01 接受

基金项目：国家自然科学基金项目(42062016)

中图分类号：TU45　　文章编号：2096-8523(2025)05-0225-09　　doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20230633

摘　要：强酸性废水对碳酸盐岩有很强的腐蚀性，可以导致碳酸盐岩的物理力学性质发生重大改变。为了研究酸性淋滤液对碳酸盐岩的溶蚀损伤和力学损伤，通过开展不同流速条件下，不同时长磷石膏酸性淋滤液对灰岩的溶蚀试验研究，分析了试验前后岩样的表观特征、质量、孔隙度、单轴抗压强度以及声发射计数等指标的变化规律，揭示了酸性淋滤液对碳酸盐岩物理力学特性的影响。试验结果表明：岩样的溶蚀率、孔隙度增量与溶蚀时间及淋滤液流速均成正相关关系，力学强度与溶蚀时间及淋滤液流速均成负相关关系。随着溶蚀的进行，岩样表面会附着越来越厚的萤石矿物，使得岩样的溶蚀速率变慢。单轴试样的破坏形式由剪切破坏向张拉破坏逐渐转变。在磷石膏淋滤液溶蚀的酸性环境下，灰岩内部矿物成分被溶解，从而引起宏观力学参数的变化。研究结果可为酸性废水影响条件下岩溶介质稳定性分析、酸性废水处理、尾矿工程安全设计等方面提供理论与试验数据依据。

关键词：灰岩；酸性溶蚀；溶蚀率；力学损伤；声发射；碳酸盐岩；酸性淋滤液

中国喀斯特地貌分布广泛，碳酸盐岩作为喀斯特地貌发育的物质基础，据不完全统计总面积达 200 万 km^2，其中裸露的碳酸盐岩类面积约 130 万 km^2，约占全国总面积的 1/7。这些碳酸盐岩控制了丰富的岩溶地下水，在自然环境下水−岩相互作用广泛存在，岩体与地下水不断发生物理、化学作用，导致岩体结构损伤、力学性质劣化，严重威胁上部载荷(尾矿库、建筑)、边坡、坝基、地下结构等岩土工程的安全[1-2]。我国西南喀斯特地区磷矿资源丰富，磷化工产业多且规模大，磷石膏大都堆存于岩溶山谷中，且存在不同程度的渗漏问题，磷石膏淋滤废水呈酸性，而酸性废水对岩体结构损伤、力学性质劣化尤为强烈[3-4]。另外磷石膏淋滤液中含有大量的 Ca^{2+}，与碳酸盐岩作用时，同离子效应的存在使得其具有特殊性。因此研究磷石膏淋滤液对碳酸盐岩物理力学性质的劣化损伤影响，可以为酸性废水影响条件下渣场稳定性分析、酸性废水处理、尾矿工程安全设计等方面提供理论与试验依据。

目前，国内外学者针对水−岩相互作用对碳酸盐岩的溶蚀损伤相关方面的研究取得了大量的成果。关于水−岩物理作用对碳酸盐岩的损伤方面，针对不同含水率对碳酸盐岩力学性质的影响开展了一系列研究[5-11]，表明水溶液会对岩体产生软化、润滑等作用，从而降低岩体的力学性质。侯连浪等[12]开展了不同条件下的声波透射实验，分析了围压、孔隙压力、压力差、温度及流体类型对碳酸盐岩样品声波速度的影响及不同条件下透射声波的主频特征。对干湿循环的研究表明，不同次数和不同酸性条件下的干湿循环[13-20]均会对碳酸盐岩孔隙度、质量损失、压缩强度等产生不同程度的劣化影响。关于水−岩化学作用对碳酸盐岩的损伤研究也颇多，国内外学者通过扫描电镜、X 射线扫描和压缩试验等方法[21-26]，

著录信息：宗劭康，褚学伟，张佳欣，等. 酸性淋滤液对碳酸盐岩的溶蚀损伤试验[J]. 地质科技通报，2025，44(5)：225-233.
ZONG Shaokang, CHU Xuewei, ZHANG Jiaxin, et al. Experimental of dissolution damage to carbonate rocks by acidic leachate[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2025, 44(5): 225-233.

© Editorial Office of Bulletin of Geological Science and Technology. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.　https://dzkjtb.cug.edu.cn

分析了不同条件下静态溶蚀后岩石微观形貌、宏观力学参数的变化及静态化学溶蚀的影响因素。关于动态溶蚀方面，YU 等[27] 基于 SHPB 装置对化学侵蚀后灰岩动态力学特性展开了试验研究，得到了灰岩动态力学特性随时间的变化规律。袁尚志[28] 和付丽等[29] 将灰岩作为研究对象，开展了不同环境下的动态溶蚀实验，探究了灰岩宏观力学性能、表面溶蚀形态以及破坏形态随溶蚀时间的变化规律。DING 等[30] 和何春明等[31] 对不同 pH 溶液及不同时间的流动和静态溶蚀后的灰岩进行了压缩实验和溶蚀动力学实验，通过对强度损伤和化学溶出动力学特性的分析，研究了灰岩力学强度的破坏机制。MENG 等[32] 在不同温度、流速和动水压力条件下进行了碳酸盐岩溶蚀试验，研究了热−水−化学耦合作用下碳酸盐岩的溶蚀过程，探究了碳酸盐岩的溶蚀效应及发育规律。LIN 等[33] 分别在水气混合系统、开放环境模拟系统、半封闭环境模拟系统和封闭环境模拟系统中对碳酸盐岩进行了动态溶蚀试验，揭示了不同环境下碳酸盐岩的溶蚀特性。

综上所述，以上研究多为采用配制溶液为反应溶液，对碳酸盐岩物理力学性质的劣化损伤进行研究。然而尾矿、尾渣的淋滤酸性废水成分复杂，其中含有多种酸性溶液，无法用配置溶液模拟堆场的实际情况。因此笔者以贵州省福泉市摆纪−独田磷石膏堆场周边的三叠系珞琅组（T_2f^2）灰岩为研究对象，取堆场的磷石膏淋滤液开展不同水动力条件下磷石膏酸性淋滤液对灰岩的溶蚀试验，并对溶蚀后的岩石进行单轴压缩试验，探索渣场酸性淋滤水对碳酸盐岩的侵蚀溶蚀特征，揭示水−岩相互作用下，碳酸盐岩物理力学性质劣化损伤的规律。

1　试样材料及方法

试验所用磷石膏酸性淋滤液取自摆纪−独田磷石膏堆场渗滤池，pH 值约 2.2，上下浮动不超过 0.4；所取岩样均来自堆场周边的灰岩岩块，所有岩块的位置接近，岩块整体呈暗灰色；根据 X 射线衍射仪（X-ray diffractometer，简称 XRD）分析结果表明，其方解石质量分数为 87.5%，白云石质量分数为 12.5%，为含云灰岩。

岩心样采用机器钻心加人工打磨的方式，制备成直径 50 mm、高 100 mm 的标准圆柱状试样，采用质量、孔隙度和纵波波速作为选样依据，选取相近的岩心样作为试验岩样，并用油性记号笔进行标号。

试验方法为静态浸泡溶蚀和动态冲刷溶蚀。试验周期确定为 5，10，15，30 d，根据试验周期，静态试验为 4 组，动态试验在 0.032，0.064，0.095，0.127 cm/s 4 种流速下进行，共 16 组。为使试样在溶蚀后不影响力学性质的测定，在制备好的岩样上下表面均匀涂抹凡士林，确保溶蚀只发生在圆柱侧面。

静态试验装置为 5 000 mL 量杯，按固液比（体积比）1∶5 加入磷石膏淋滤液，对岩样进行静态浸泡溶蚀试验。动态溶蚀采用自制的淋滤液循环冲刷试验装置（图 1），用石英砂固定岩样在试验装置的中部，分别采用 0.032，0.064，0.095，0.127 cm/s 4 种流速对岩样进行动态冲刷溶蚀试验。为保持磷石膏淋滤液的强溶蚀性，对试验用淋滤液进行周期性换水，以确保其 pH 值不大于 2.6。试验结束后，对岩样烘干，观察表观特征，测定岩样的质量、孔隙度、单轴抗压强度等指标，与未溶蚀组进行比较，探究磷石膏淋滤液的溶蚀作用对灰岩力学性质的损伤。单轴压缩试验采用 WAW-1000kN 型微机控制电液伺服万能试验机，以 0.2 mm/s 的加载速率进行，声发射设备采用 PCI-2E5.40 监测系统。

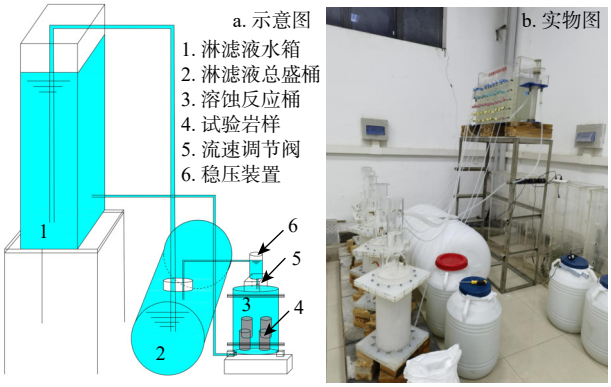


图 1　动态冲刷溶蚀装置

Fig. 1　Dynamic scouring and dissolution device

2　溶蚀特征与机理分析

2.1　表观特征对比

灰岩中方解石和白云石主要分别为 $CaCO_3$ 和 $CaMg(CO_3)_2$，磷石膏淋滤液中主要的酸性成分为 HF、H_2SO_4 及 H_3PO_4。灰岩与酸液反应主要化学方程式为：

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow , \quad (1)$$

$$CaMg(CO_3)_2 + 4H^+ \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_2O + 2CO_2\uparrow 。 \quad (2)$$

不同淋滤液流速条件下溶蚀 5 d 后岩样的形貌

见图 2a，溶蚀前岩样表面光滑，层理分明。溶蚀之后的岩样表面会附着一层灰白色物质，测定其成分主要为 CaF_2。反应方程式如下：

$$CaCO_3 + HF \rightarrow CaF_2 + H_2O + CO_2\uparrow 。 \quad (3)$$

随着流速的加快和溶蚀时间的增长，表面附着的 CaF_2 不断增厚，形成较为光滑的表面，而除去表层附着的 CaF_2 后，其表面呈现凹凸不平的现象。

不同溶蚀时间条件下流速 0.127 cm/s 时岩样单轴压缩破坏形态见图 2b，可见未溶蚀条件下，岩样破坏形式为剪切破坏，具有一个贯穿整个岩样的剪切破坏面，破坏面较为完整，除主剪切面之外还存在少量的局部剪切破坏面。随着溶蚀时间的增长，溶蚀作用加剧，岩样破坏形式由剪切破坏逐渐过渡为由多条张拉裂缝控制的张拉破坏，且张拉裂缝数量和溶蚀时间呈正相关关系，最后岩样中部炸开成许多碎块。

不同淋滤液流速条件下溶蚀 10 d 后岩样单轴压缩破坏形态见图 2c，可见其均为少量张拉裂缝控制的张拉破坏，不同流速之间单轴压缩破坏形态并无明显差异，说明在现有试验状态下流速对岩样单轴压缩破坏形态影响并不显著。



a. 不同淋滤液流速条件下溶蚀5 d后岩样表观特征



b. 不同溶蚀时间条件下淋滤液流速0.127 cm/s时岩样破坏形态



c. 不同淋滤液流速条件下溶蚀10 d后岩样破坏形态

图 2　岩样在不同溶蚀条件下的表观特征 (a) 与破坏形态 (b，c)

Fig. 2　Appearance characteristics (a) and damage patterns (b, c) of samples under different dissolution conditions

2.2　溶蚀率变化特征

以溶蚀前后岩样的质量变化率表征溶蚀率(k)，即：

$$k = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中：m_0 为每组岩样溶蚀前的平均质量；m_1 为每组岩样溶蚀后的平均质量。

通常以溶蚀率与时间(t)比值表征单位时间溶蚀率，即平均溶蚀速率(k')，即：

$$k' = \frac{k}{t}。 \quad (5)$$

不同条件下岩样溶蚀率变化特征见图 3a，时间相同时，淋滤液流速越快，岩样溶蚀率越高。在相同的流速条件下，随着溶蚀时间的增长，灰岩溶蚀作用愈加剧烈，岩样的溶蚀率不断增高，并且明显可以看出动态冲刷溶蚀作用比静态浸泡溶蚀作用强烈很多。

不同条件下岩样平均溶蚀速率的变化特征见图 3b，时间相同时，淋滤液流速越快，岩样平均溶蚀速率越快。流速相同时，岩样的平均溶蚀速率随着时间的增长先升高后降低，在现有的试验周期下，平均溶蚀速率的规律均表现为 10 d > 5 d > 15 d > 30 d。这是由于在岩样溶蚀的过程中，其表面附着越来越厚的 CaF_2，影响岩样继续溶蚀的速度，使得平均溶蚀速率在增大到一个峰值之后逐渐减弱，这一点静态溶蚀和动态溶蚀呈现相同的规律性。且由图可以看出岩样达到平均溶蚀速率峰值的时间点随着流速的增大不断前移。

2.3　孔隙度变化特征

采用岩样干燥时和真空饱和后质量差值除以水的密度换算成体积计算孔隙度，用溶蚀前后每组岩样的体积孔隙度变化表征孔隙度增量(c)。

以孔隙度增量与时间的比值表征平均孔隙度增长速率(c')，即

$$c' = \frac{c}{t}。 \quad (6)$$

不同条件下岩样孔隙度增量的变化特征见图 4a，在相同的溶蚀时间下，磷石膏淋滤液的流速越快，岩样的溶蚀作用越强烈，孔隙度增大的越多。 不同条件下岩样平均孔隙度增长速率的变化特征见图 4b，时间相同时，淋滤液流速越快，平均孔隙度增长速率越快。流速相同时，随着溶蚀时间的增长，岩样的孔隙度增量持续上升，但由于岩样表面覆盖 CaF_2 厚度

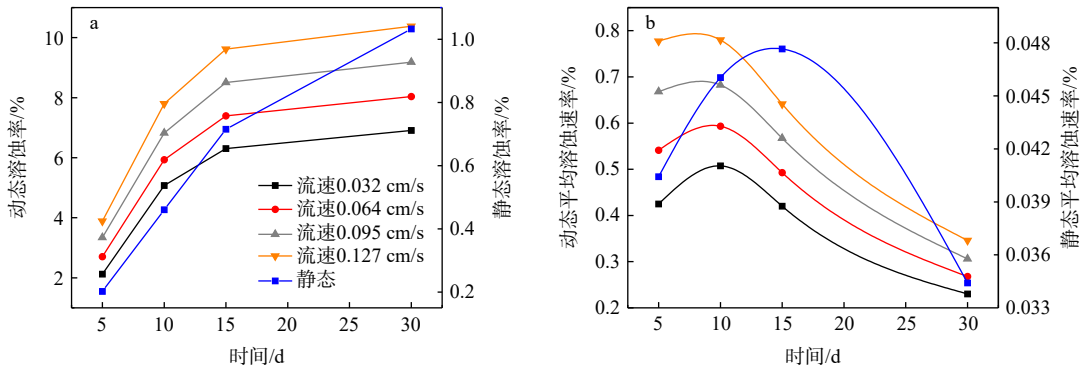


图 3　溶蚀率 (a) 及平均溶蚀速率 (b) 的变化特征

Fig. 3　Variation characteristics of dissolution rate (a) and average dissolution rate (b)

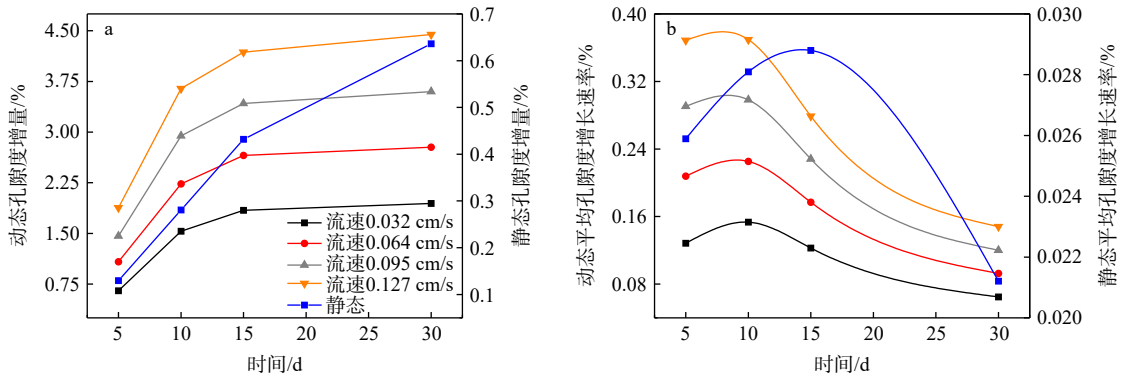


图 4　孔隙度增量 (a) 及平均孔隙度增长速率 (b) 的变化特征

Fig. 4　Variation characteristics of porosity increment (a) and average porosity growth rate (b)

的增加, 岩样的平均孔隙度增长速率先增高后降低, 平均孔隙度增长速率的规律均表现为 10 d > 5 d > 15 d > 30 d, 且流速越大, 岩样达到平均孔隙度增长速率峰值的时间点越靠前, 与溶蚀率所表现出的规律一致。

2.4　溶蚀机理分析

从上述试验结果可以看出, 磷石膏酸性淋滤液对灰岩的溶蚀作用不是均质、匀速进行的。流速与时间 2 种因素共同作用时, 灰岩的溶蚀具有图 5 的交差叠加效应。

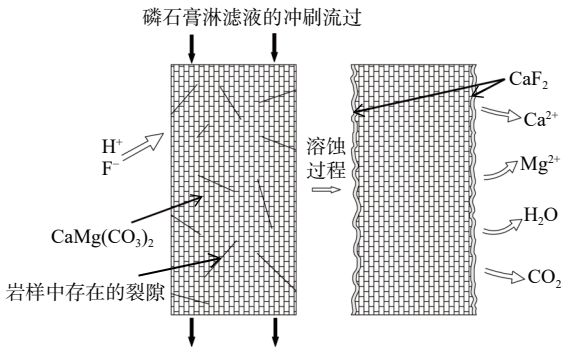


图 5　溶蚀机制概念模型图

Fig. 5　Conceptual model diagram of the dissolution mechanism

(1)流速因素

灰岩除了会受到淋滤液的化学溶蚀之外, 还会受到水流的物理冲刷作用, 淋滤液在岩样的溶蚀过程中会携带沉淀物及岩样表面掉落的碎屑矿物流动, 使得岩样的新鲜反应面积增大, 同时较大的流速会使淋滤液中的 H^+能够快速补给, 避免反应液在短时间内达到饱和, 加速溶蚀作用。故动态冲刷溶蚀作用会比静态浸泡溶蚀作用强烈很多, 且流速越大, 溶蚀作用越强。但是 CaF_2 的附着会在一定程度上减弱物理冲刷作用, 使流速因素对溶蚀作用的影响变得微弱。

(2)时间因素

灰岩表面的可溶性矿物会优先与淋滤液接触并发生化学反应, 使岩样溶孔、溶隙增多, 层理之间的胶结物随着溶蚀的进行逐渐脱落, 导致岩样的新鲜反应面积增加, 溶蚀作用加剧, 岩样表面逐渐变得凹凸不平。同时, 淋滤液会渗入岩样内部使水流通道变宽、溶蚀接触面增加, 酸–岩反应加剧, 说明岩样的磷石膏淋滤液的溶蚀下具有累积效应, 溶蚀时间越长, 溶蚀作用越明显。从前述的试验结果来看, 溶蚀时间因素是灰岩溶蚀作用的显著影响因素。

3 溶蚀损伤特征

3.1 单轴压缩应力–应变曲线变化特征

对不同溶蚀条件下的灰岩岩样进行单轴压缩试验，绘制灰岩的应力–应变曲线，由于在本研究的试验周期下静态溶蚀的岩样表面附着的 CaF_2 未受到冲刷的影响，厚度不断增加严重减缓溶蚀的进行，使得岩样的应力–应变曲线与未溶岩样相比未见明显的规律性差异，所以只讨论动态溶蚀条件下岩样单轴压缩试验结果的变化规律。

岩样在不同溶蚀条件下的单轴压缩应力–应变曲线见图 6，可知岩样的单轴抗压强度明显会受到溶蚀的影响，在各不同溶蚀时间条件下单轴抗压强度均表现为未溶 > 流速 0.032 cm/s > 流速 0.064 cm/s > 流速 0.095 cm/s > 流速 0.127 cm/s。且磷石膏淋滤液流速越大，溶蚀作用越强烈，内部孔隙越发育，单轴抗压强度越低，压密阶段越长，弹性变形阶段越短，破坏时的应变越大。另外可以看出，随着溶蚀的进行，应力–应变曲线的弹性变形阶段由一条较为平滑的直线逐渐发展为多个上下波动组成的锯齿状折线，这是岩样经过溶蚀之后，表面矿物在单轴压缩荷载的作用下不断剥落的表现[34]。同时也可以证明岩样的破坏形式由剪切破坏逐渐过渡为张拉破坏，与观察的岩样破坏的表观形态相符。

3.2 峰值强度和弹性模量变化特征

采用应力–应变曲线近似直线段的平均斜率作为岩样的平均弹性模量来表征岩样的变形特征[35]。则岩样的峰值强度和弹性模量随着溶蚀进行的变化趋势见图 7，可以看出，岩样的峰值强度和弹性模量随着溶蚀时间增长和淋滤液流速加快呈明显的劣化趋势。相比于未溶时岩样单轴压缩试验 83.1 MPa 的峰值强度，溶蚀 5, 10, 15, 30 d 时，岩样的峰值强度平均分别下降了 22.56%, 49.61%, 58.97%, 62.90%，表明岩样的溶蚀速率在试验周期的后期逐渐变慢。

3.3 声发射及损伤特征

用声发射分析岩样在单轴压缩试验过程中岩样的裂纹扩展情况以及损伤程度，本研究选取累计撞击数和振铃次数为参数来表征灰岩在不同溶蚀条件下的损伤特征，灰岩的应力下降趋势和声发射具有较好的对应关系。

不同淋滤液流速条件下未溶和溶蚀 5 d 时应力–应变–声发射计数见图 8，可以看出，未溶条件下，岩样声发射振铃次数曲线存在 2 个明显的突增，累计撞击数曲线存在 2 个明显的水平台阶，即岩样存在 2 次控制性破坏，最终导致其失去承载力而破坏。而随着溶蚀的进行，累计撞击数曲线的水平台阶数量不断增多，岩样破坏过程由控制性裂缝破坏逐慢慢发展为几次微小的破裂累积而导致最终破坏。

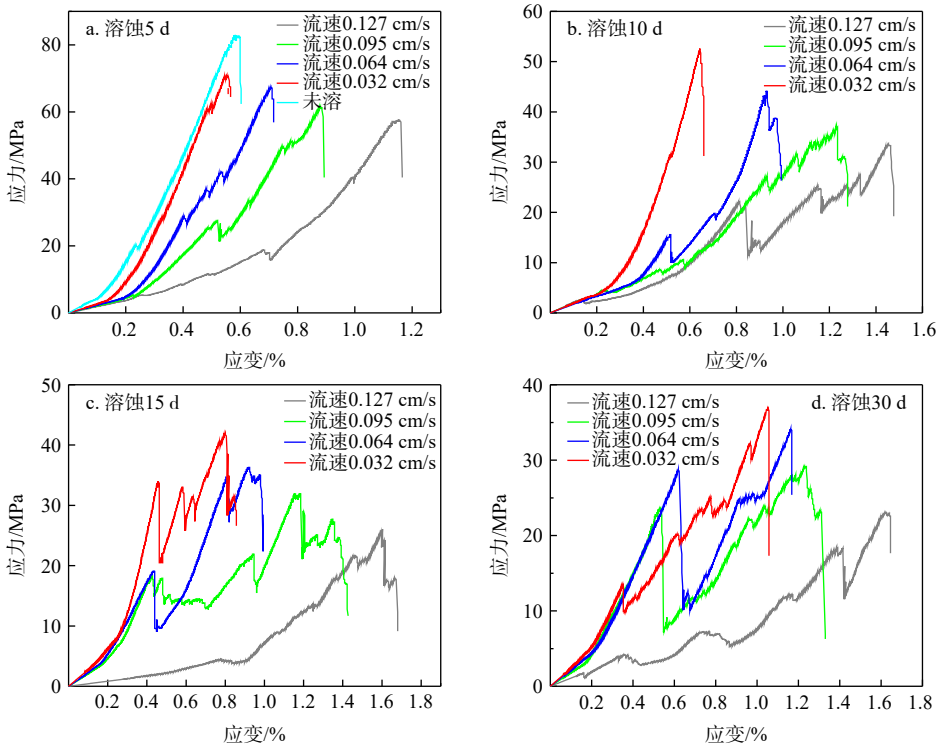


图 6 岩样在不用溶蚀条件下单轴压缩应力–应变关系曲线

Fig. 6 Uniaxial compressive stress-strain of samples under different dissolution conditions

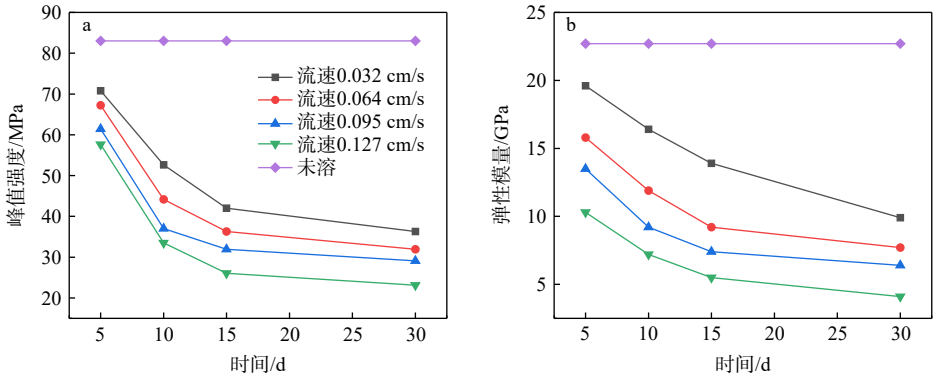


图 7　峰值强度 (a) 和弹性模量 (b) 的变化特征

Fig. 7　Variation characteristics of peak strength (a) and elastic modulus (b)

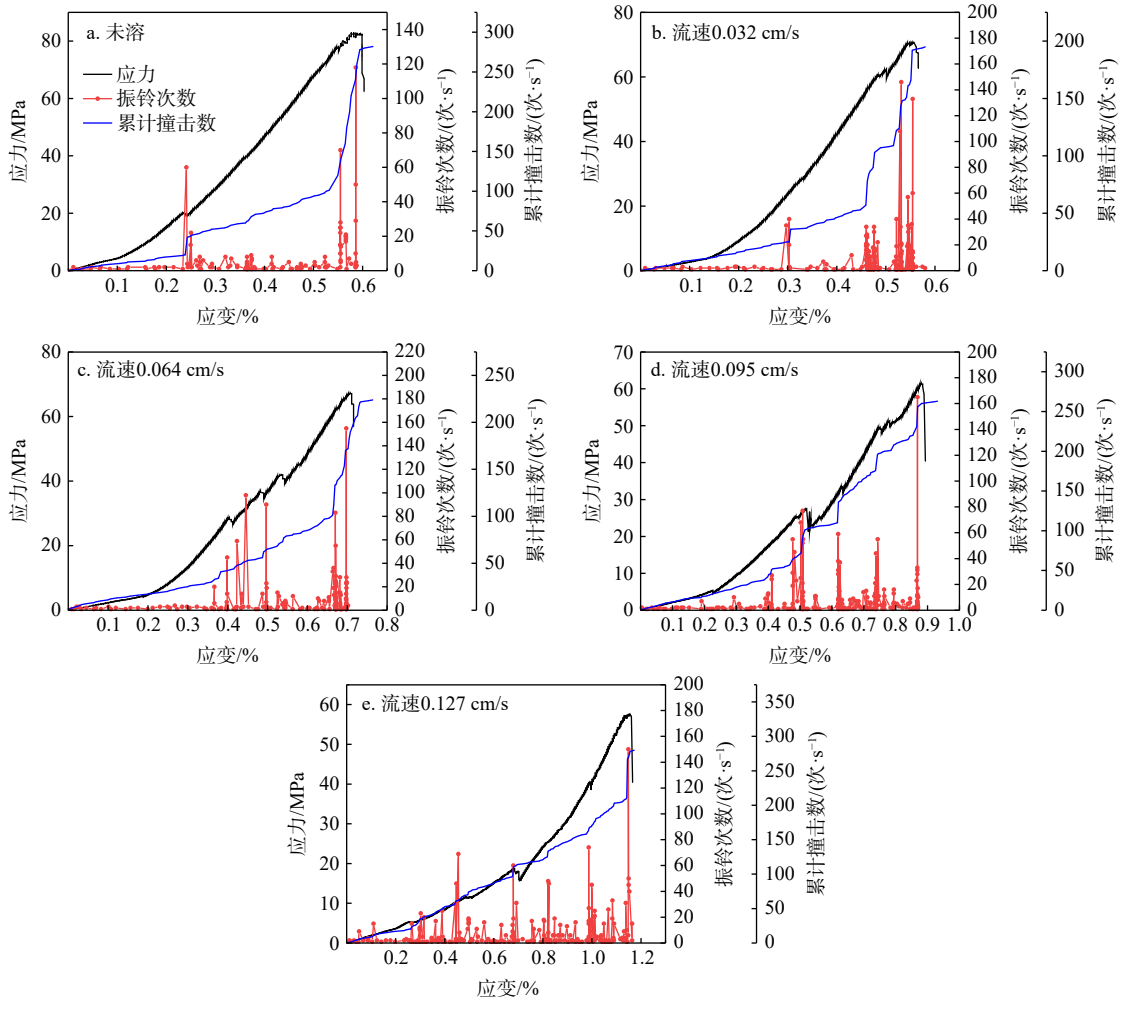


图 8　不同淋滤液流速下未溶及溶蚀 5 d 时应力−应变−声发射计数图

Fig. 8　Stress-strain curves and cumulative acoustic emission curves of samples undissolved and dissolved for 5 days under different flow of acidic leachate

不同溶蚀时间下 0.127 cm/s 流速时应力−应变−声发射计数见图 9, 随着溶蚀作用的加剧, 振铃次数曲线增长渐渐均匀, 累计撞击数曲线的台阶逐渐不明显, 最终表现为数次微小破坏累积使得岩样最终丧失承载能力。

4　结　论

(1)磷石膏淋滤液酸性溶蚀作用下, 灰岩表面及内部的矿物与淋滤液发生化学反应, 岩样的表观形态发生显著变化, 逐渐形成凹凸不平的表面。

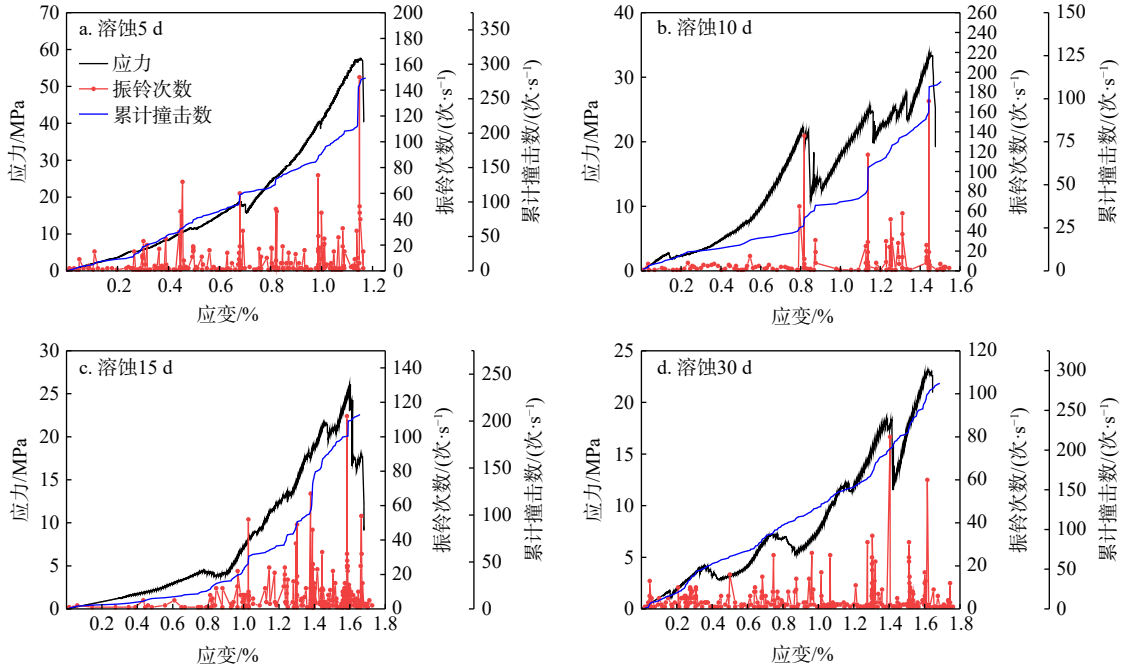


图 9　不同溶蚀时间下 0.127 cm/s 流速时应力−应变−声发射计数图

Fig. 9　Stress-strain curves and cumulative acoustic emission curves of samples at a acidic leachate flow rate of 0.127 cm/s under different dissolution time

（2）磷石膏淋滤液会对灰岩的物理性质及力学性质产生劣化效应，且劣化程度与流速及时间均呈正相关关系。但是岩样表面附着 CaF_2 的不断增厚，会对岩样溶蚀产生抑制作用，减缓溶蚀的进行。

（3）本研究可以为揭示尾矿渣场这一特殊的溶蚀类型提供科学依据，识别尾矿渣场地基承载力薄弱区，提前预防可能的地基塌陷，有效避免工程灾变的发生，确保工程建设的顺利进行以及长期运营的安全。

所有作者声明不存在利益冲突。

The authors declare that no competing interests exist.

参考文献：

[1] 魏长茂. 静态化学溶蚀作用下白云岩力学特性劣化机制研究[D]. 西安：长安大学, 2022.
WEI C M. Study on mechanical degradation mechanism of dolomite under static chemical dissolution[D]. Xi'an: Chang'an University, 2022.（in Chinese with English abstract）

[2] 高旭波, 李鸿煜, 龚培俐, 等. 灰岩基缓释材料原位注入修复酸性矿山废水模拟研究 [J]. 地质科技通报, 2022, 41(5): 255-263.
GAO X B, LI H Y, GONG P L, et al. Simulation study on remediation of acid mine drainage by in situ injection of limestone based sustained release materials[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2022, 41(5): 255-263.（in Chinese with English abstract）

[3] ZHANG X B, GUO J, HU Q H, et al. Effects of Fe-rich acid mine drainage on percolation features and pore structure in carbonate rocks[J]. Journal of Hydrology, 2020, 591: 125571.

[4] JIANG C F, GAO X B, HOU B J, et al. Occurrence and environmental impact of coal mine goaf water in karst areas in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 275: 123813.

[5] ZHANG Q, LIU Y M, HE G H, et al. Study on the effects of different water content rates on the strength and brittle plasticity of limestone[J]. Applied Sciences, 2023, 13(8): 4685.

[6] CHEN B W, LI Q, TAN Y S, et al. Dissolution and deformation characteristics of limestones containing different calcite and dolomite content induced by CO_2-water-rock interaction[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, 97(3): 956-971.

[7] CHERBLANC F, BERTHONNEAU J, BROMBLET P, et al. Influence of water content on the mechanical behaviour of limestone: Role of the clay minerals content[J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2016, 49(6): 2033-2042.

[8] ZENAH J, PÉTER GRG, TRK K. Stability of underground excavation in porous limestone: Influence of water content[J]. Acta Montanistica Slovaca, 2020, 25: 337-349.

[9] CHEN J X, WANG Q S, GUO J Q, et al. Mechanical properties and acoustic emission characteristics of karst limestone under uniaxial compression[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2018(1): 2404256.

[10] 贾汝铎, 许汉华. 不同含水率下金沙峡水电站灰岩动力学特性研究 [J]. 工程爆破, 2022, 28(4): 34-43.
JIA R D, XU H H. Study on limestone dynamics characteristics of Jinshaxia Hydropower Station under different moisture contents[J]. Engineering Blasting, 2022, 28(4): 34-43.（in Chinese with English abstract）

[11] WANG W, ZHANG S W, WANG S, et al. Mechanical behavior of limestone in natural and forced saturation states under uniaxial loading: An experimental study[J]. Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources, 2021, 7(3): 65.

[12] 侯连浪, 刘向君, 梁利喜, 等. 压力及温度对碳酸盐岩声波速度与频谱特征的影响实验 [J]. 地质科技通报, 2023, 42(2): 170-177.
HOU L L, LIU X J, LIANG L X, et al. Experimental investigation of the influence of pressure and temperature on the acoustic velocity and spectral characteristics of carbonate rocks[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, 42(2): 170-177. (in Chinese with English abstract)

[13] ZHANG Y, WANG Z C, SU G S, et al. Experimental investigation on influence of acidic dry-wet cycles on karst limestone deterioration and damage[J]. Geofluids, 2022, 2022: 8562226.

[14] MENG B, JING H W, ZHU W X, et al. Influences of saturation and wetting-drying cycle on mechanical performances of argillaceous limestones from Liupanshan tunnel, China[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2019, 2019: 9236172.

[15] GU D M, LIU H L, GAO X C, et al. Influence of cyclic wetting-drying on the shear strength of limestone with a soft interlayer[J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2021, 54(8): 4369-4378.

[16] LIANG W, LI K, LUO J S, et al. Microscopic response of limestone physical deterioration under water-rock alternation in the acidic environment[J]. Geofluids, 2022, 2022: 7486878.

[17] GAO X C, WANG L Q, XIANG Y Z, et al. Study on the deterioration trend of the rock mass on the reservoir banks under dry-wet cycles[J]. Frontiers in Ecology and Evolution, 2022, 10: 1033935.

[18] 刘籽钰. 干湿循环下露天矿泥质灰岩物理与力学特性及边坡稳定性研究 [D]. 江苏徐州: 中国矿业大学, 2023.
LIU Z Y. Study on physical and mechanical properties and slope stability of open-pit argillaceous limestone under dry and wet cycle[D]. Xuzhou Jiangsu: China University of Mining and Technology, 2023. (in Chinese with English abstract)

[19] 杜志祥, 白丁伟, 时步炯, 等. 干湿循环作用下嵊州−新昌地区红层软岩崩解及强度弱化特性 [J]. 地质科技通报, 2024, 43(1): 253-261.
DU Z X, BAI D W, SHI B J, et al. Disintegration and strength weakening characteristics of red-bed soft rock in the Shengzhou-Xinchang area under dry-wet cycles[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(1): 253-261. (in Chinese with English abstract)

[20] 刘鹏程, 黄武峰, 包太, 等. 泥质白云岩干湿循环力学特性试验研究及其本构模型 [J]. 长江科学院院报, 2020, 37(8): 101-105.
LIU P C, HUANG W F, BAO T, et al. Experimental study on mechanical properties of argillaceous dolomite under dry-wet cycles and its constitutive model[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2020, 37(8): 101-105. (in Chinese with English abstract)

[21] 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.

[22] 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 with English abstract)

[23] ANDRIAMIHAJA Spariharijaona, PADMANABHAN Eswaran, BEN-AWUAH Joel, 等. 静态条件下碳酸盐岩三维孔隙网络的溶蚀改造及其对孔隙结构的影响 [J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(2): 361-369.
ANDRIAMIHAJA S, PADMANABHAN E, BEN-AWUAH J, et al. Static dissolution-induced 3D pore network modification and its impact on critical pore attributes of carbonate rocks[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(2): 361-369. (in Chinese with English abstract)

[24] ANDRIAMIHAJA S, PADMANABHAN E, BEN-AWUAH J, et al. Static dissolution-induced 3D pore network modification and its impact on critical pore attributes of carbonate rocks[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(2): 374-383.

[25] GUO J, MI X C, FENG G R, et al. Study on mechanical properties and weakening mechanism of acid corrosion lamprophyre[J]. Materials, 2022, 15(19): 6634.

[26] 武鑫, 王艺霖, 黄敬军, 等. 徐州地区碳酸盐岩溶蚀特征及影响因素分析 [J]. 地质科技情报, 2019, 38(3): 120-126.
WU X, WANG Y L, HUANG J J, et al. Dissolution characteristics of carbonate and analysis of the key influence factors in Xuzhou region[J]. Geological Science and Technology Information, 2019, 38(3): 120-126. (in Chinese with English abstract)

[27] YU L Y, ZHANG Z Q, WU J Y, et al. Experimental study on the dynamic fracture mechanical properties of limestone after chemical corrosion[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2020, 108: 102620.

[28] 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 with English abstract)

[29] 付丽, 左双英, 王露, 等. 层状灰岩酸蚀化学−力学损伤演化机制研究 [J]. 工程地质学报, 2024, 32(2): 492-502.
FU L, ZUO S Y, WANG L, et al. Study on chemical and mechanical damage evolution mechanism of bedded limestone in acid corrosion[J]. Journal of Engineering Geology, 2024, 32(2): 492-502. (in Chinese with English abstract)

[30] 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: 1810768.

[31] 何春明, 郭建春. 酸液对灰岩力学性质影响的机制研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2013, 32(增刊 2): 3016-3021.
HE C M, GUO J C. Mechanism study of acid on mechanical properties of limestone[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2013, 32(S2): 3016-3021. (in Chinese with English ab-

stract）

[32] 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: 7383.

[33] LIN Y, XU B Y, WU Y Z, et al. Experimental investigation of the effects of environmental conditions on carbonate rock dissolution mechanisms by a custom-designed device[J]. Carbonates and Evaporites, 2023, 38(2): 38.

[34] 张家栋, 杨泰华, 龚建伍, 等. 酸性环境下含膏盐岩地层中石灰岩孔隙演化及力学特性关联性 [J]. 武汉大学学报(工学版), 2024, 57(8): 1035-1044.
ZHANG J D, YANG T H, GONG J W, et al. Correlation between pore evolution and mechanical properties of limestone in gypsum-salt strata in acidic environment[J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2024, 57(8): 1035-1044.（in Chinese with English abstract）

[35] 黄彦森, 邓建华, 钟蜀晖, 等. 含水率对泥质白云岩力学特性影响的试验研究 [J]. 地下空间与工程学报, 2014, 10(2): 276-284.
HUANG Y S, DENG J H, ZHONG S H, et al. Experimental study on mechanical property of argillaceous dolomite with different moisture content[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2014, 10(2): 276-284.（in Chinese with English abstract）

Summary for “酸性淋滤液对碳酸盐岩的溶蚀损伤试验”

Experimental of dissolution damage to carbonate rocks by acidic leachate

ZONG Shaokang[a]，CHU Xuewei[a,b*]，ZHANG Jiaxin[a]，LIANG Zhu[a]，YANG Fengzhu[a]

a. College of Resource and Environmental Engineering；b. Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China

First author，E-mail：z13930715698@126.com

* Corresponding author， E-mail：28409807@qq.com

Abstract：Strongly acidic wastewater exhibits significant corrosivity toward carbonate rocks, inducing substantial alterations in their physical and mechanical properties. [**Objective**] This study investigates the dissolution and mechanical degradation of carbonate rocks under the influence of acidic leachate. [**Methods**] Limestone samples are subjected to acidic leachate under varying flow conditions and durations. The dissolution effects are evaluated through comprehensive analyses of apparent characteristics, mass loss, porosity, uniaxial compressive strength, acoustic emission activity, and other key indicators. These measurements elucidate the impact of the acidic leachate on the physical and mechanical properties of carbonate rocks. [**Results**] Experimental results demonstrate that the dissolution rate and porosity of the rock samples increase with prolonged exposure time and higher flow rates, whereas the mechanical strength exhibits a corresponding decline. As dissolution progresses, the formation of increasingly thicker fluorite mineral layers on the rock surfaces is observed, which subsequently attenuates the dissolution rate. Furthermore, the failure mode of uniaxial samples shifts from shear-dominated to tensile-dominated damage. The acidic environment of phosphogypsum leachate induces the dissolution of internal minerals within limestone, resulting in significant changes to macromechanical properties. [**Conclusion**] These findings provide critical theoretical and experimental insights for assessing the stability of karst media under acidic wastewater conditions, as well as for optimizing the safety design of acidic wastewater treatment and tailings management systems.

Key words: limestone；acidic dissolution；dissolution rate；mechanical damage；acoustic emission；carbonate rock；acidic leache

Received：2023-11-09；Revised：2024-01-26；Accepted：2024-02-01

doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20230633