

文章编号: 1000-7598(2011)05-1320-07

应力作用下岩石的化学动力学溶解机制研究

申林方, 冯夏庭, 潘鹏志, 周 辉

(中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071)

摘 要: 通过结合化学热力学及动力学、过渡态理论和岩石力学等方面的知识, 建立了应力作用下岩石的溶解动力学模型, 分析了应力作用对岩石固相物质活度及矿物溶解动力学速率的影响, 探讨了应力作用下水岩相互作用机制。研究表明: 岩石所承受应力与周围流体压力之间存在的应力差所产生的化学势差是应力作用下溶解反应的驱动力; 应力的施加显著提高了岩石中固相物质的活度, 由此加快了矿物溶解反应的动力学速率; 应力作用下的岩石细观溶解机制可根据固液界面应力分配及优先溶解部位上的差别分别用水膜扩散模型或岛渠模型进行描述; 应力作用下水岩相互作用存在着应力、化学与渗流的 3 场耦合问题: 应力推动化学反应的发生, 化学作用使得岩石表面的细观形貌发生改变, 局部的应力分布及大小也随着形貌的变化而改变, 进而影响化学反应发生的位置及进程, 同时也改变渗流通道的演化规律。

关 键 词: 岩石; 应力-化学-渗流耦合过程; 化学势; 应力; 化学动力学; 溶解速率

中图分类号: O 319.56

文献标识码: A

Chemical kinetics dissolution mechanism of rock under stress

SHEN Lin-fang, FENG Xia-ting, PAN Peng-zhi, ZHOU Hui

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: Based on the chemical thermodynamics and chemical kinetics, transition state theory, rock mechanics, a dissolution kinetic model of rock under stress is established; the effect of stress on solid activity and dissolution rate is analysed; the mechanism of water-rock interaction under stress is discussed. It reveals that: chemical potential difference induced by the stress difference between rock and surrounding fluid is the driving force of rock dissolution. Stress greatly enhances the rock solid activity, hence speeds up the mineral dissolution rate. There are two meso models of rock dissolution which are water film diffusion model and island-channel model, respectively. The differences between the two models are stress distribution in solid-fluid interface and preferential dissolution site. Water-rock interaction under stress raises a mechanical-chemical-hydraulic coupled problem. Stress motivates chemical reaction. Chemical reaction alters the rock surface configuration. Local stress distribution and magnitude change with the surface variation, which return to cause the change of chemical reaction region and process. Meanwhile, it also influences seepage path evolution.

Key words: rock; mechanical-chemical-hydraulic coupling; chemical potential; stress; chemical kinetics; dissolution rate

1 引 言

力学与化学作用是地球内部最主要的动力学作用。水岩系统在力学与化学的耦合作用下发生的结构变形及地下水成分迁移等行为极大的影响了地下工程的长期稳定性及相关水环境的演化规律。因此, 岩石与水的化学与力学耦合过程的研究是岩石力学领域国际前沿课题之一, 也是核废物地质处置、能源地下储存、二氧化碳地质封存、地热开发、石油开采以及坝基、边坡、洞室等众多与水相关的岩

石工程的基础性研究课题之一, 具有十分重要的科学意义。

对于水-岩力学-化学的耦合研究已取得了可喜的试验与理论成果。试验结果表明, 水岩之间的化学应对岩石的强度、变形行为、破坏形式等具有显著的影响^[1-9]。由于水岩化学反应通常处于非平衡状态, 需要考虑化学动力学过程, 能对水岩反应进行更为真实的描述, 建立岩石力学性质随化学反应进程的演化规律, 实现对其后续行为特征的预测。从对水岩化学反应的考虑形式来看, 这方面的理论

收稿日期: 2010-03-01

基金项目: 国家自然科学基金资助 (No. 10872209); 国家 973 项目 (No. 2010CB732006)。

第一作者简介: 申林方, 女, 1982 年生, 博士研究生, 主要从事岩石应力-渗流-化学耦合方面的研究工作。E-mail: shenlinfang@gmail.com

研究涉及3个方面:

(1) 不考虑应力作用时的水岩反应动力学研究。如基于方解石溶解动力学的钙离子浓度变化对隧道碳酸岩损伤演化的表达式^[10], 从黏土矿物的微观胶结本质出发, 揭示胶结物溶解动力学与黏土宏观强度的联系^[11-12], 以及钙质胶结砂岩受酸腐蚀的渗透力学特性^[13-14]等。这些研究主要侧重于化学反应对岩石力学性质的影响, 而没有涉及应力作用时化学反应机制的研究。对于实际地下工程而言, 岩体与地下水同时处于地应力场与地球化学场的作用下, 应力对矿物的溶解和变质具有重要影响。因此, 有必要对应力作用下水岩反应机制进行系统深入研究。

(2) 考虑溶解平衡态的应力作用, 不考虑动力学的研究。例如, 3种不同晶体试样在880 MPa轴向应力压密后的溶解试验表明, 固-液接触边界颗粒的溶解是变形的控制因素以及压力导致的固相溶解能力显著提高^[15]; 含有一个圆形孔洞的矩形石英岩样在恒载条件下的溶解试验结果表明, 孔洞的形状变化与孔口周边弹性应变的分布吻合良好, 并且弹性应变是恒载作用下岩石溶解的主要驱动力^[16]; 荷载情况下含有一个圆形孔洞的岩盐晶体的溶解情况表明, 应力历史影响了溶解范围^[17]; 从理论上分析了应力对盐岩溶蚀机制的影响, 建立了应力作用下岩盐溶蚀速率方程^[18]等等。上述研究均假定水岩反应处于平衡状态, 没有考虑处于非平衡状态应力作用下的水岩反应。

(3) 针对特定矿物(如石英)考虑应力作用和动力学的研究。如受应力作用下石英的动力学溶解速率方程^[19]。但该研究仅是针对石英与水的特定溶解反应方程式, 未考虑应力作用下流体与岩石反应的反馈机制。

由上述分析可见, 无应力作用下, 化学动力学的引入还仅限于高溶解度的离子晶体如碳酸钙等胶结的岩石类型, 而应力作用下的化学反应多考虑溶解平衡状态, 化学动力学的运用还仅限于特定的反应类型, 如石英溶解。本文将结合地球化学热力学与动力学, 岩石力学等方面的知识, 从理论上分析常温下低溶解度的结晶岩在应力作用下的动力学溶解机制以及应力-溶解的耦合反馈机制。

2 应力作用下岩石的溶解-迁移过程

2.1 应力作用下岩石固相颗粒的溶解过程

应力作用下岩石与水的溶解反应过程包括岩石固相颗粒的溶解以及溶解后液相物质的迁移。在

文献[18, 20]的研究基础上, 可将应力作用下固相介质的溶解过程表示为图1。图中, 固体内部的应力为 σ_{ij} , 表面A上作用的应力为 σ_n , 外部流体压力为 p , 流速为 u 。阴影部分代表可渗透的荷载框架, 对其中的固体产生力的作用。

应力作用下的溶解-迁移过程可分为3个阶段:

(1) 外部水溶液通过对流或扩散等物理运动将参与溶解反应的分子或离子送达到岩石固相表面。如 H_2O , H^+ 等(图1中的阶段①)。

(2) 岩石固相颗粒表面在应力作用下发生溶解反应, 形成溶液态的各种离子如 SiO_2 , Al^{3+} 等(图1中的阶段②)。

(3) 溶液态离子通过扩散或对流等作用进入到外部水溶液中。(图1中的阶段③)

上述3个阶段中, 其中第2个阶段受到应力作用的直接影响。固体介质承受较大应力时, 其活度显著增加, 由此将加快溶解反应的动力学速率。

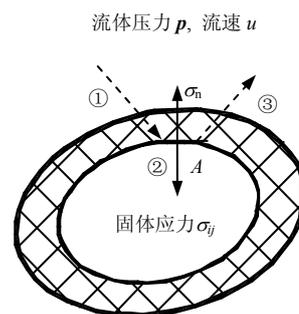


图1 应力作用下岩石的溶解过程

Fig.1 Scheme of dissolution processes of rock under stress

2.2 影响岩石固相颗粒溶蚀速率的因素

应力作用下岩石固相颗粒的溶蚀受控于上述3个阶段中速率最慢的阶段。第1个阶段为反应物浓度梯度驱动下的扩散运动; 第2个阶段为应力梯度驱动下岩石中固相矿物的溶解反应; 第3个阶段为生成物浓度梯度驱动下的扩散运动。从机制上可分为扩散控制和反应控制。若溶解反应速率远大于扩散速率, 则一方面表明扩散运动是岩石溶蚀的控制步骤, 另一方面则可认为水岩反应处于平衡状态, 无需考虑反应动力学速率。例如应力作用下岩盐的溶蚀即是反应平衡状态扩散控制类型。若溶解反应速率远小于扩散速率, 则表明溶解速率是岩石溶蚀的控制性步骤, 其反应为非平衡态反应, 需要考虑动力学速率。事实上, 天然状况下水与结晶岩的反应速率通常很缓慢。因此, 反应速率是制约岩石溶蚀的控制性步骤。

3 应力作用下岩石的溶解动力学

本文将基于反应控制的岩石溶蚀模型, 讨论应力对溶解反应动力学速率的影响。

3.1 应力作用下岩石溶解反应的驱动力

正如温度梯度是决定热传导过程方向和限度的参量一样, 化学势(偏摩尔 Gibbs 自由能)则是决定恒定温度和压力条件下化学反应方向和限度的强度性质。温度差越大, 热传导进行得越强烈^[21]。同样, 化学势差越大, 越能推动化学反应的进行。应力作用下岩石与水的相互作用系统组成了一个动力学体系。该体系在化学势梯度的驱动下发生着物质和能量的交换。

应力作用下单组分固相物质的化学势可写为^[21]

$$\mu^\alpha = u^\alpha - Ts^\alpha + Pv^\alpha \quad (1)$$

式中: α 为固相; μ^α 为固相物质的偏摩尔自由能, 也称为化学势; u^α 为固相物质的偏摩尔内能; s^α 为固相物质的偏摩尔熵; T 为热力学温度; P 为作用于固相上的压力; v^α 固相物质的偏摩尔体积。

根据 Helmholtz^[21]自由能的定义, 式(1)又可表示为

$$\mu^\alpha = f^\alpha + Pv^\alpha \quad (2)$$

对于固相材料而言, Helmholtz 自由能代表了材料的应变能^[20]。在线弹性范围内, $f = \frac{1}{2} \nu_0 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}$ 。

考虑承受应力作用并与周围流体发生传质的固体化学势变, 分别定义同一成分 i 在固相及液相中的化学势 μ_i^α 和 μ_i^β 。由图 1 可知, 作用于岩石表面上的压力为 σ_n , 流体压力为 p , 则有:

$$\mu_i^\alpha = f_i^\alpha + \sigma_n v_i^\alpha \quad (3)$$

$$\mu_i^\beta = f_i^\beta + p v_i^\beta \quad (4)$$

式中: f_i^α 为岩石中 i 物质的偏摩尔 Helmholtz 自由能; f_i^β 为液相 i 的偏摩尔 Helmholtz 自由能; v_i^α 为固相 i 物质的偏摩尔体积; v_i^β 为液相 i 物质的偏摩尔体积。岩石发生溶解, 固相成分进入到液相中, 这一过程的化学势变为

$$\Delta\mu_i = \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = (f_i^\beta - f_i^\alpha) + p(v_i^\beta - v_i^\alpha) + (p - \sigma_n)v_i^\alpha \quad (5)$$

等式右边第 1 项表示应力 σ_n 作用下与流体压力 p 作用下的弹性应变能之差。第 2 项为静水应力与溶

解引起的偏摩尔体积变化的乘积。第 3 项为有效应力与固相物质偏摩尔体积的乘积。基于上述表达式可知, 应力作用下发生相变的岩石固相物质化学势变化受 3 方面的因素影响, 即弹性应变能、流体压力及有效应力。

岩石在无应力作用或者仅处于外部流体压力作用时, $\Delta\mu_i = 0$, 表明溶解反应处于平衡状态, 动力学速率为 0。由热力学的知识可知, 只有当 $\Delta\mu_i < 0$ 时, 化学反应才能沿着正方向自发进行。通过式(5)表明, 受应力作用岩石与周围环境之间形成的压力差, 使得 $\Delta\mu_i < 0$ 的条件更容易到达。当岩石表面的正应力远大于流体压力时, 式(5)的第 3 项相比前 2 项要大很多, 因此, 可进一步简化为

$$\Delta\mu_i = -\sigma'_n v_i^\alpha \quad (6)$$

式中: σ'_n 为有效正应力(设压为正), $\sigma'_n = \sigma_n - p$ 。显然 $\Delta\mu_i$ 是小于 0 的, 由此也就证明了应力的施加能够对岩石溶解反应起到显著的推动作用。

3.2 应力作用下岩石溶解反应的动力学速率

仅仅得出上述结论还不足以刻画应力对溶解过程的影响。远离平衡态的动力学反应通常以一定的反应速率进行, 而速率则是描述化学反应过程中生成物(或反应物)浓度随时间变化的参数。因而还需寻找浓度变化与化学势之间的联系才能确定应力作用对反应速率的影响。

物质 i 的浓度与化学势之间的关系为^[20]

$$\mu_i^\alpha = \mu^*(\text{标准态}) + RT \ln \gamma_i^\alpha c_i^\alpha \quad (7)$$

或者

$$\mu_i^\alpha = \mu^*(\text{标准态}) + RT \ln a_i^\alpha \quad (8)$$

式中: γ_i 为活度系数; c_i 为溶质的浓度, 二者的乘积 a 称为活度, $a = \gamma c$; R 为气体常数; $\mu^*(\text{标准态})$ 为某一温度和一个大气压下的化学势, 不随浓度改变, 是物质的热力学常数。不考虑应力影响时, 固相的活度系数取 1, 浓度也为 1。

当该物质发生溶解变为液相时,

$$\mu_i^\beta = \mu^*(\text{标准态}) + RT \ln a_i^\beta \quad (9)$$

式中: a_i^α 与 a_i^β 分别为物质 i 在固相状态下的活度和溶液相的活度。式(9)与式(8)相减得溶解过程的化学势变:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \quad (10)$$

综合式(6), 可得

$$RT \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} = -\sigma'_n v_i^\alpha \quad (11)$$

则应力状态下固相物质 i 的活度为

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \exp \frac{\sigma'_n v_i^\alpha}{RT} \quad (12)$$

式(12)表明, 固相物质活度与作用其表面的有效正应力呈指数函数的关系。若令溶液态物质活度为1, 则式(12)可简化为

$$a_i^\alpha = \exp \frac{\sigma'_n v_i^\alpha}{RT} \quad (13)$$

考虑基于过渡态理论的矿物溶解动力学速率表达式^[22]:

$$R_\theta = k_\theta A_\theta \Delta G_\theta \quad (14)$$

式中: 对于某矿物 θ 的溶解反应, R_θ 为矿物 θ 的体溶解反应速率; k_θ 为溶解反应的速率常数; A_θ 为反应的比表面积; ΔG_θ 为矿物 θ 发生溶解反应 Gibbs 函数变。

$$\Delta G_\theta = \Delta G_\theta^0 + RT \ln \prod_j a_j^{n_j} \quad (15)$$

式中: ΔG_θ^0 为标准状态下矿物 θ 的反应 Gibbs 函数变。 $\prod_j a_j^{n_j}$ 为反应中所有物质的活度积。

将式(13)代入 ΔG_θ 的表达式(15)中, 有

$$\Delta G_\theta = \Delta G_\theta^0 + RT \ln \prod_j a_j^{n_j} = \Delta G_\theta^0 + RT \ln \frac{Q}{\exp \left(\frac{\sigma'_n v_i^\alpha}{RT} \right)}$$

$$\Delta G_\theta^0 + RT \ln Q - \sigma'_n v_i^\alpha = RT \ln \frac{Q}{K_{\text{eq}}} - \sigma'_n v_i^\alpha \quad (16)$$

式中: Q 为水溶液成分的反应活度商, $Q =$ 生成物离子活度积/反应物离子活度积; K_{eq} 为反应平衡常数。由于 σ'_n 、 v_i^α 均为正可知, 当考虑应力作用下固相矿物的活度时, ΔG_θ 负值程度越大, 则离平衡状态越远。将式(16)代入式(14), 反应速率可表示为

$$R_\theta = k_\theta A_\theta \left(RT \ln \frac{Q}{K_{\text{eq}}} - \sigma'_n v_i^\alpha \right) \quad (17)$$

由此得到了应力作用与矿物溶解动力学速率的关系。在无应力作用下, 当反应处于平衡状态时, $Q = K_{\text{eq}}$, 则 $R_\theta = 0$ 。而施加应力之后, 原本的平衡

状态在应力的作用下变为具有一定动力学速率的自发反应状态。同时也表明, 反应动力学速率的计算中不能只考虑水溶液离子的活度, 还要考虑固相物质的活度。尤其是当固体承受应力作用时, 应力显著提高了固体的活度, 由此影响化学反应的动力学速率。

4 讨论

4.1 应力作用下岩石溶解的微观模型

在第2节中应力作用下岩石的溶解过程由图1来表示, 其中对岩石应力的施加通过一个概念性的可渗透荷载框架实现。为了使这一荷载框架更加具体化, 在实际的固液受力分析过程中, 发展了不同的微观模型, 其中具代表性的有水膜扩散模型和岛渠模型。如图2~5所示, 分别表示两种溶解模型及其固液接触面上的应力分布。图2中虚框的放大示意图为图3, 图4中虚框的放大示意图为图5。

水膜扩散理论最初由 Weyl^[23] 提出用来以解释石英质砂岩在应力作用下的溶解机制。水膜扩散模型中固体颗粒交界面上存在一层较薄的水膜(图2及图3中的阴影部分)能够承受应力作用。岩石颗粒的溶解发生于受应力作用面。由此, 受荷面上的应力是其发生溶解的主导驱动力, 即式(5)中的第3项, $(p - \sigma_n) v_i^\alpha$ 。弹性应变能及静水压力的作用忽略不计。溶解后的物质通过水膜向外扩散至孔隙中。这种承载型水膜的扩散能力远小于无应力作用下的液态水。2 nm 厚的构造型水膜的扩散系数为 $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。水膜的扩散系数随其厚度减小而减小。

岛渠模型(见图4)认为, 固相颗粒交界面上没有水的存在, 即颗粒是完全干燥接触的。流体充满于岩石粗糙接触面周围, 只承受流体压力(见图5)。溶解作用发生于自由面, 即与流体直接接触的一面。因此, 式(5)中有效应力一项将不存在, 流体压力及弹性应变是该类溶解作用的主导驱动力, 即 $(f_i^\beta - f_i^\alpha) + p(v_i^\beta - v_i^\alpha)$ 。随着溶解作用的进行, 岩石颗粒的接触面在不断减小, 作用于岩石颗粒上的应力不断增大。当应力超过弹性极限时, 即发生塑性变形或者坍塌。因此, 也有学者将其称为“底部切割”(undercutting), 或“塑性应变与自由面溶解”(plastic plus free face dissolution)^[24]。在此模型中, 水不参与承受固体应力, 其扩散性质与自由水相同。因此该模型中水的扩散性质远大于水膜扩散模型中的承载型水膜。表1综合对比了两类模型的特点。可知, 针对不同种类的岩石, 需要考虑相应的应力-溶解模型。

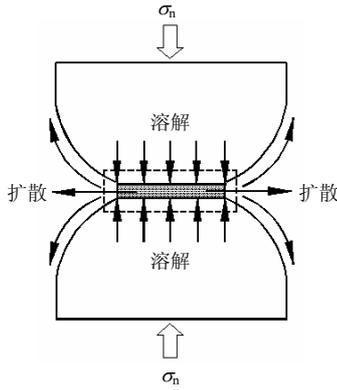


图2 水膜扩散模型^[24]

Fig.2 Water film diffusion model^[24]

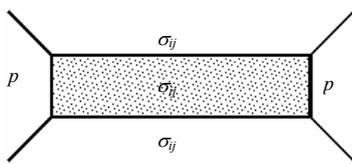


图3 水膜扩散模型中固液接触面上的应力分配^[19]

Fig.3 Stress distribution on water-solid interface in water film diffusion model^[19]

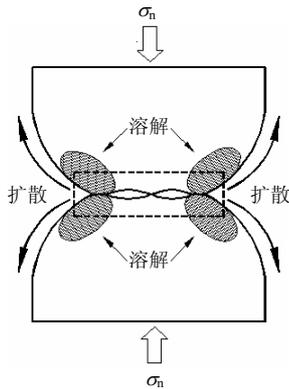


图4 岛渠模型^[24]

Fig.4 Island-channel model^[24]

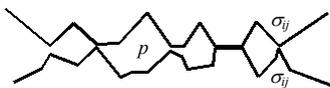


图5 岛渠模型中固液接触面上的应力分配^[19]

Fig.5 Stress distribution on water-solid interface in island-channel model^[19]

表1 两类溶解模型的不同点

Table 1 Differences between the two types of dissolution model

不同特点	水膜扩散模型	岛渠模型
溶解类型	应力溶解	应变溶解
溶解驱动力	有效应力	流体压力或变形成能
优先溶解部位	受应力作用面	与流体接触面
适用岩石类型	低渗透性的致密岩浆岩	高孔隙度的沉积岩
固体周边水层厚度	2 nm 左右	100 nm 左右
水层扩散系数	$10^{-16} \sim 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-7} \sim 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

4.2 应力作用下水岩相互作用机制

应力作用下水岩相互作用存在着应力-化学-渗流的3场耦合问题。岩石在承受外部荷载时，其内部将产生一个应力分布场。当有流体经过时，由应力场引起的化学势场将推动水岩化学反应进行。由此产生3方面的影响：

(1) 对应力场的影响。岩石中的物质在化学势的推动下发生溶解，使得岩石表面形貌发生改变，岩石内部的应力分布将因此进行重新调整。调整的结果影响了后续化学势的分布，则水岩溶解反应的位置也相应发生变化。如图6所示。

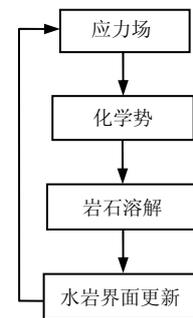


图6 应力作用下水岩溶解反应反馈示意图

Fig.6 Scheme of feedback loop of water-rock dissolution under stress

(2) 对渗流场的影响。初始应力场的作用下形成初始的渗流通道，当流体经过时，岩石发生溶解。若发生溶解的部位为水膜扩散模型中的颗粒承载面，则随着溶解的进行接触面将增大，固体颗粒之间呈压密趋势，渗流通道随之减小。而由于颗粒之间的接触面增大，则作用于其上的应力将减小，应力导致的溶解作用将减弱。溶解作用的减弱将使得渗流通道的变化速率减小，如图7所示。若发生溶解的部位为岛渠模型中的自由面，则在达到塑性破坏之前，自由面的溶解将增大流体与岩石的接触，渗流通道随之增大。而由于颗粒之间的接触面减小，应变能增大，则溶解进程加快，渗流通道的变化速率也随之增大。如图8所示。可见，渗流场的演化方式将随细观溶解模型的选择而有所不同。

(3) 对化学场的影响。从前述分析可知，对化学场的影响包括对化学反应位置的影响以及对化学反应速率的影响。由于水岩反应界面的实时变化，在应力作用下发生化学反应的位置是随时间和空间变化的。由于这些部位或增大或减小，由此引起的化学势差也发生变化。对于动力学反应而言，化学势大小决定了反应速率。因而，反应速率也是随时间和空间变化的。

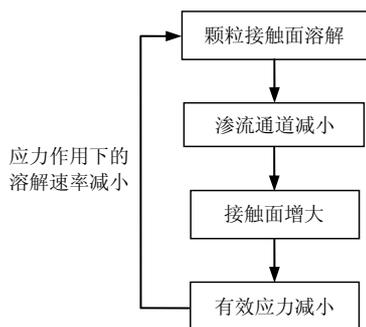


图 7 水膜扩散模型中渗流场的演化示意图
Fig.7 Scheme of feedback loop of seepage evolution in water film model

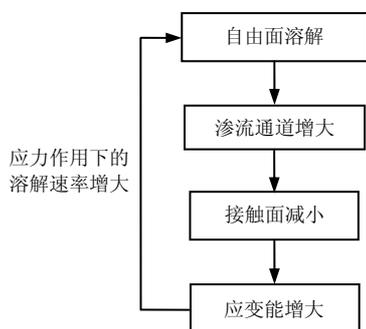


图 8 岛渠模型中渗流场的演化示意图
Fig.8 Scheme of feedback loop of seepage evolution in island-channel model

5 结 论

(1) 岩石所承受应力与周围流体压力之间存在的应力差所产生的化学势差是应力作用下溶解反应的驱动力。

(2) 应力的施加显著提高了岩石中固相物质的活度，由此加快了矿物溶解反应的动力学速率。

(3) 应力作用下的岩石微观溶解机制可根据固-液界面应力分配及优先溶解部位上的差别分别用水膜扩散模型或岛渠模型进行描述。

(4) 应力作用下水岩相互作用存在着应力、化学与渗流的 3 场耦合问题：应力推动化学反应的发生，化学作用使得岩石表面的微观形貌发生改变，局部的应力分布及大小也随着形貌的变化而改变，进而影响化学反应发生的位置及进程，同时也改变渗流通道的演化规律。因此，应力作用下的水岩相互作用是一个实时反馈、因循反复的过程。

参 考 文 献

[1] 汤连生, 张鹏程, 王思敬. 水-岩化学作用之岩石断裂力学效应的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2002,

21(6): 822—827.
TANG Lian-sheng, ZHANG Peng-cheng, WANG Si-jing. Testing study on effects of chemical action of aqueous solution on crack propagation in rock[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2002, 21(6): 822—827.
[2] ATKINSON B K, MEREDITH P G. Stress corrosion cracking of quartz: A note on the influence of chemical environment [J]. **Tectonophysics**, 1981, 77: 1—11.
[3] KARFAKIS M G, ASKRAM M. Effects of chemical solutions on rock fracturing[J]. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts**, 1993, 37(7): 1253—1259.
[4] FEUCHT L J, LOGAN J M. Effects of chemically active solutions on shearing behavior of a sandstone[J]. **Tectonophysics**, 1990, 175: 159—176.
[5] 周翠英, 邓毅梅, 谭祥韶, 等. 软岩在饱水过程中水溶液化学成分变化规律研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2004, 23(22): 3813—3817.
ZHOU Cui-ying, DENG Yi-mei, TAN Xiang-shao, et al. Testing study on variation regularities of solution components in saturation of soft rocks[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2004, 23(22): 3813—3817.
[6] 陈四利, 冯夏庭, 李邵军. 化学腐蚀下三峡花岗岩的破裂特征[J]. 岩土力学, 2003, 24(5): 817—821.
CHEN Si-li, FENG Xia-ting, LI Shao-jun. The fracturing behaviors of Three Gorges granite under chemical erosion[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2003, 24(5): 817—821
[7] 丁梧秀, 冯夏庭. 化学腐蚀下灰岩力学效应的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2004, 23(21): 3571—3576.
DING Wu-xiu, FENG Xia-ting. Testing study on mechanical effect for limestone under chemical erosion[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2004, 23(21): 3571—3576.
[8] 姚华彦, 冯夏庭, 崔强. 化学腐蚀下硬脆性灰岩变形和强度特性的试验研究[J]. 岩土力学, 2009, 30(2): 338—344.
YAO Hua-yan, FENG Xia-ting, CUI Qiang, et al.

- Experimental study of effect of chemical corrosion on strength and deformation of hard brittle limestone[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2009, 30(2): 338—344.
- [9] 崔强, 冯夏庭, 薛强, 等. 化学腐蚀下砂岩孔隙结构变化的机制研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2008, 27(6): 1209—1216.
- CUI Qiang, FENG Xia-ting, XUE Qiang, et al. Mechanism study on porosity structure change of sandstone under chemical corrosion[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2008, 27(6): 1209—1216.
- [10] 王建秀, 朱合华, 唐益群, 等. 石灰岩损伤演化的化学热力学及动力学模型[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2004, 32(9): 1126—1130.
- WANG Jian-xiu, ZHU He-hua, TANG Yi-qun, et al. Chemical thermodynamic and chemical kinetic model for dissolution damage evolution in limestone[J]. **Journal of Tongji University (Natural Science)**, 2004, 32(9): 1126—1130.
- [11] 程昌炳, 康哲良, 徐昌伟. 针铁矿与盐酸反应的化学动力学研究[J]. 岩土力学, 1993, 3(14): 41—46.
- CHENG Chang-bin, KANG Zhe-liang, XU Chang-wei. Study on chemical kinetics of reaction between goethite and chlorhydric acid[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 1993, 3(14): 41—46.
- [12] 崔强, 冯夏庭, 程昌炳, 等. 化学腐蚀下岩土体力学特性变化的定量描述[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2008, 29(12): 1778—1781.
- CUI Qiang, FENG Xia-ting, CHENG Chang-bing, et al. Quantitative study on deterioration of mechanical properties of soilmass under chemical corrosion[J]. **Journal of Northeastern University (Natural Science)**, 2008, 29(12): 1778—1781.
- [13] LI N, ZHU Y M, SU B, et al. A chemical damage model of sandstone in acid solution[J]. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, 2003, 40: 243—249.
- [14] 霍润科, 李宁, 刘汉东. 均质砂岩酸腐蚀的力学性质分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2005, 33(8): 149—152.
- HUO Run-ke, LI Ning, LIU Hua-dong. Mechanical properties of homogenous sandstone subjected to hydrochloric acid attack[J]. **Journal of Northwest Science Technology University of Agriculture and Forest (Natural Science)**, 2005, 33(8): 149—152.
- [15] RUTTER E H. Kinetics of rock deformation by pressure solution[J]. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A—Mathematical Physical and Engineering Sciences**, 1976, 283(1312): 203—219.
- [16] SPRUNT E S, NUR A. Experimental study of the effects of stress on solution rate[J]. **Journal of Geophysics Research**, 1977, 82: 3013—3022.
- [17] BOSWORTH W. Strain-induced preferential dissolution of halite[J]. **Tectonophysics**, 1981, 78: 509—525.
- [18] 钱海涛, 谭朝爽, 李守定, 等. 应力对岩盐溶蚀机制的影响[J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(4): 757—764.
- QIAN Hai-tao, TAN Zhao-shuang, LI Shou-ding, et al. Analysis of effect of stress on dissolution mechanism of salt rock[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2010, 29(4): 757—764.
- [19] SHIMIZU I. Kinetics of pressure solution creep in quartz: Theoretical considerations[J]. **Tectonophysics**, 1995, 245: 121—134.
- [20] PATERSON M S. Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic application [J]. **Reviews of Geophysics**, 1973, 11(2): 355—389.
- [21] 姚志健. 化学热力学[M]. 北京: 地震出版社, 1991.
- [22] LASAGA A, RYE D. Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems[J]. **American Journal of Science**, 1993, 293: 361—361.
- [23] WEYL P K. Pressure solution and the force of crystallization—A phenomenological theory[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1959, 64(11): 2001—2025.
- [24] TADA R, MALIVA R, SIEVER R. A new mechanism for pressure solution in porous quartzose sandstone[J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1987, 51(9): 2295—2301.