

DOI: 10.11779/CJGE201711014

酸雨作用下碳酸盐岩类文物的溶蚀过程与机理

陈卫昌^{1,2}, 李黎^{*3}, 邵明申³, 梁行洲⁴, AFOLAGBOY Lekan Olatayo²

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所中国科学院页岩气与地质工程重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国文化遗产研究院文物修复所, 北京 100873; 4. 兰州大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 通过模拟硫酸型酸雨加速侵蚀石灰岩的室内试验, 监测了试验过程中试样的质量变化、 Ca^{2+} 释放量、酸雨 pH 值变化、计算了 H^+ 消耗速率及试样的表面硬度变化率, 对试样的微观结构进行了观察和测量, 对比分析了酸雨的淋蚀作用和浸泡作用, 根据试验结果讨论了酸雨溶蚀石灰岩的机理, 并分析了孔隙特征对石灰岩溶蚀过程的影响。试验结果表明: 酸雨的淋蚀作用会溶解石灰岩中的碳酸盐并剥离岩石表面, 造成新鲜岩石继续与酸雨作用, 加速了石灰岩的质量损失和 Ca^{2+} 的释放, 同时试样的表面硬度和表层微观结构发生相应的改变, 但是, 溶蚀产物会部分填充石灰岩内的微孔隙和微裂隙, 可以有效减缓小尺寸孔隙($<0.01 \mu\text{m}$) 的破坏; 孔隙特征对酸雨侵蚀石灰岩的过程有重要影响, 孔隙率越高, 酸雨越容易进入岩石内部并造成破坏; 孔隙率一定的情况下, 孔隙尺寸越大, 酸雨作用的时间和程度会越充分, 对石灰岩的破坏也越严重; 在相同的试验条件下, 试验选取的 3 种石灰岩中南响堂山石窟石灰岩的抗酸雨侵蚀能力最弱。

关键词: 碳酸盐岩; 模拟酸雨; 溶蚀机理

中图分类号: TU448

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2017)11-2058-10

作者简介: 陈卫昌(1989-), 男, 博士研究生, 主要从事岩土工程方面的研究工作。E-mail: chenweichang1989@163.com。

Experimental study on carbonate dissolution and erosion effect under attack of simulated sulphuric acid rain

CHEN Wei-chang^{1,2}, LI Li³, SHAO Ming-shen³, LIANG Xing-zhou⁴, AFOLAGBOY Lekan Olatayo²

(1. Key Laboratory of Shale Gas and Geoenvironment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029,

China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing; 3. Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100871, China; 4. School

of Civil Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The carbonate rocks are known to suffer from attack of acid rain due to high content of soluble minerals. In order to simulate the process of deterioration of carbonate rocks, the attack of acid rain on different carbonate specimens is accelerated by increasing the acid strength and rainfall intensity. Under simulated sulphuric acid rain, the variations in Ca^{2+} concentration, pH value variation, H^+ consumption rate of the solution as well as the mass loss are tested. The dissolution mechanism is analyzed and discussed based on the experimental results. Also, the pore characteristics are investigated and analyzed for impact on dissolution process. The results indicate that the dissolution products are removed from rock surface. This leads to mass loss and accelerated removal of the specimens and subsequently changes in micro structures. However, during the dissolution process, parts of micro pores and structures ($<0.01 \mu\text{m}$) are filled by gypsum crystal, and this can protect the micro pores from further damage. Thus, the porosity and pore characteristics have great influence on the dissolution process. Higher porosity and larger-sized pores are more conducive to the dissolution effect and further erosion. The conclusion may be taken as the scientific support for weathering researches on carbonate rocks and protection of carbonate stone relics.

Key words: carbonate rock; simulated acid rain; dissolution mechanism

0 引言

酸雨对岩石的侵蚀作用是地壳岩石风化的重要内容之一, 也是涉及工程岩体强度^[1-2]及稳定性^[3]、文物古迹保护^[4-5]和地质环境演化^[6]等多项重要研究的课题。碳酸盐岩类文物是石质文物中重要的范畴, 如著

名的龙门石窟、飞来峰造像和瞿塘峡壁题刻等。在长期自然环境作用下, 石灰岩中的碳酸盐成分在外界环

基金项目: 财政部基本科研业务费课题 (2014-JBKY-06); 科技部支撑计划课题 (2014BAK16B02)

收稿日期: 2016-09-01

*通讯作者 (E-mail: manmanlili@yahoo.com.cn)

境因素的影响下易于溶蚀产生风化甚至劣化, 而酸性环境更加速了溶蚀的进程, 这对碳酸盐岩石质文物的保存是极为不利的。近年来, 随着全球气候变暖、异常天气和雨水酸化现象不断发生, 酸雨对岩土质文物的腐蚀日趋严重, 作为石窟寺、摩崖造像、岩画等众多岩土文物中广泛使用的碳酸盐岩, 正承受着自然环境中酸性介质的破坏作用, 如碳酸盐溶解沉淀产生的结垢^[7]、溶蚀裂隙^[8]和潮湿地区石灰岩石窟和石刻文物的黑色结壳^[9-10]等。酸雨严重威胁着碳酸盐岩石质文物的保存, 试验计算发现, 酸雨对碳酸盐类石质文物的侵蚀速度已超过了过去数百年^[11], 因此, 研究酸雨对碳酸盐岩的溶蚀效应对文物的保存及保护是非常必要的, 也是工程地质问题基础性研究课题之一。

通过大量的试验研究和模拟计算, 对碳酸盐岩的酸雨破坏过程有了基本的认识: 酸雨酸度越高, 石灰岩的质量损失越大^[5,12], 溶解速率也越快^[12], 石灰岩的损伤程度越大并且强度下降越大^[3, 13-14]。影响碳酸盐岩溶蚀的主要因素有两方面: 一方面是碳酸盐岩的矿物成分^[15], 其中, 石灰岩纯度越高, 岩溶越发育^[16], 白云岩比灰岩的岩溶发育更强烈^[17], 此外, 微生物也会对碳酸盐岩溶蚀过程造成影响^[18]; 另一方面是碳酸盐岩的孔隙结构, 其中, 溶蚀裂隙主要起始于晶间结合面^[19], 并沿石灰岩的节理裂隙发展^[20], 但是石灰岩的孔隙特征对石灰岩侵蚀过程的影响并未得到重视。

石灰岩的矿物组成和孔隙结构以及酸雨特点是研究碳酸盐岩酸雨侵蚀过程的基础。国内外学者对碳酸盐岩在酸雨作用下的物理化学过程进行了一定的探索。蓝俊康^[12]建立了酸雨- $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2$ 系统平衡模型, 较好地阐明了石灰岩与酸雨的化学反应过程。于爽等^[6, 21]通过观察微观溶蚀形态分析了酸雨对碳酸盐岩溶蚀能力, 并认为酸雨酸度和降雨量是影响碳酸盐岩溶蚀速率的影响因素。Marvin等^[22]、Jamel等^[23]和Bischoff等^[24]对碳酸盐岩的溶蚀产物进行了分析, 发现白云岩在酸雨溶蚀后产生白云砂和粉状产物。目前, 对酸雨侵蚀石灰岩过程的研究多以微观结构、定性描述为主, 量化的研究较少。

碳酸盐岩在中国的分布面积达 3.44×10^6 平方公里, 不同地区的碳酸盐岩在结构上存在差异; 中国近年来降水酸度增加, 区域降水化学组成也发生了巨大变化^[25], 不同地区的降雨量、酸雨酸度不同, 也可能造成不同的溶蚀效应。为了进一步探索碳酸盐岩在酸性环境下的溶蚀规律, 有必要对酸雨侵蚀石灰岩的过程进行定量描述, 及孔隙特征对酸雨侵蚀过程的影响进行研究。

1 试验样品

选取洛阳龙门石窟、邯郸南响堂山石窟及杭州飞

来峰造像周边的新鲜石灰岩为研究对象 (图 1), 样品编号分别为 LM、XT 和 HZ。试样经切割打磨成 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 的立方体试样, 暴露面积为 125 cm^2 。通过偏光显微镜获得了试样微观形态 (图 2~4), 通过 XRD 衍射分析得到了试样的矿物成分 (表 1), 通过室内试验确定了试样的基本物理力学性质 (表 2)。

试验选取的 3 处石灰岩中碳酸盐含量均超过 90%, 其中在 XT 样品中检测出了 4.62% 的黏土矿物, 黏土矿物对水和酸性介质敏感, 其成分及含量对石质文物的风化机理有重要影响^[26-27]。从表 1 中可以看出, 除 XT 样品中含有黏土矿物外, 其他样品的矿物成分较单一, 因此, 可以认为 3 种样品的碳酸钙含量较接近。根据试样的基本物理性质测试结果, 3 处石灰岩样品的密度均小于 2.7 g/cm^3 , 而未风化的石灰岩的颗粒密度最高可达 2.9 g/cm^3 , 由此可知, 3 处石灰岩样品的致密程度较差。XT 样品的自由吸水率高达 4.7%, 由此可推断石灰岩的开孔孔隙率较大, 易于吸水。3 处石灰岩样品的饱水系数均超过 0.5, 其中 XT 样品的饱水系数可达 1, 也证明了石灰岩的孔隙结构发育。

表 1 研究选取的 3 处不同地区石灰岩矿物成分

Table 1 Specimens and X-ray diffraction analysis results (%)

编号	方解石	白云石	黏土矿物	石英
LM	90.49	8.24	0	1.27
HZ	98.03	1.97	0	0
XT	88.03	7.35	4.62	0



图 1 试验样品及编号

Fig. 1 Specimens and number

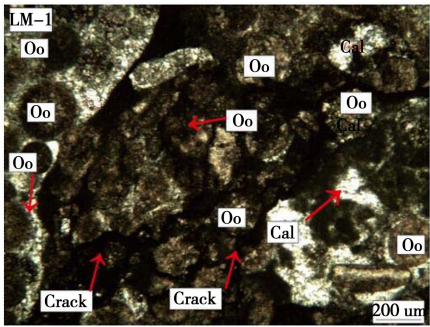


图 2 LM 样品在偏光显微镜下的照片(Oo: 鲕粒, Cal: 方解石)

Fig. 2 Image of LM specimen under polarization microscope

表 2 不同地区石灰岩样品的基本物理性质
Table 2 Basic properties of different specimens

取样位置	样品编号	颗粒密度 ρ_p /(g·cm ⁻³)	块体密度 ρ_b /(g·cm ⁻³)	干密度 ρ_d /(g·cm ⁻³)	孔隙率 /%	自由吸水率 w_a /%	饱和吸水率 w_s /%	饱水系 数 C_s
洛阳市龙门石窟	LM	2.69	2.68	2.62	0.37	1.11	1.38	0.80
		2.70	2.69	2.66	0.37	0.82	0.96	0.85
		2.65	2.63	2.61	0.75	0.97	1.23	0.79
邯郸市响堂山石窟	XT	2.57	2.02	2.50	21.40	4.51	4.62	0.98
		2.59	2.11	2.52	18.53	4.72	4.81	0.98
		2.59	2.09	2.53	19.30	4.66	4.70	0.99
杭州市飞来峰造像	HZ	2.63	2.61	2.57	0.76	0.32	0.62	0.52
		2.66	2.64	2.59	0.75	0.44	0.71	0.62
		2.62	2.60	2.55	0.76	0.27	0.51	0.53

表 3 试验样品所处地的酸雨情况(近 10~15 年)
Table 3 Characters of acid rain in recent 10~15 years

取样位置	年降雨量 /mm	pH 值平均值	pH 值范围	电导率 /(us·cm ⁻¹)	NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ /(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)
洛阳市	580	4.33	3.17~4.88	62.65	0.79	6.88	1.38	0.51
杭州市	1000	4.65	3.94~5.05	59.54	0.71	6.42	1.12	0.73
邯郸市	590	4.24	3.05~4.64	64.23	0.95	7.05	1.08	0.99

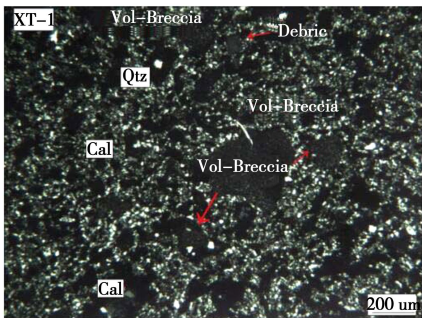


图 3 XT 样品在偏光显微镜下照片(Qtz：石英，Cal：方解石)
Fig. 3 Image of XT specimen under polarization microscope

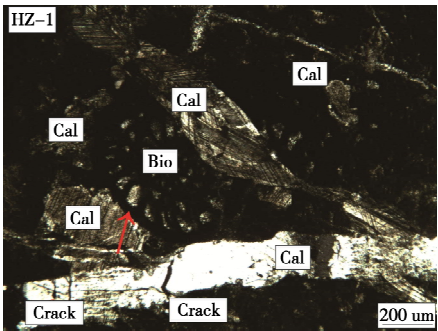


图 4 HZ 样品在偏光显微镜下照片(Bio：生物碎屑, Cal：方解石)
Fig. 4 Image of HZ specimen under polarization microscope

2 试验方案设计

2.1 模拟酸雨

根据调查，本次试验选取的石灰岩石质文物所处

地的酸雨以硫酸型酸雨为主（表 3），另外，中国酸雨的硫酸根离子占总阴离子的 70%~90%^[28]，且硫酸造成石灰岩的腐蚀损失是硝酸的 13~17 倍^[29]，因此，本次试验选用硫酸稀释成的酸性溶液作为酸雨原液。根据试验样品所在地的酸雨酸度，酸雨酸度设置为 pH=4.00，空白溶液为 pH=6.20 蒸馏水（以硫酸稀释），这主要是考虑到无污染的雨水在大气中 CO₂ 的作用下略显酸性。

2.2 试验设备

为了模拟酸雨侵蚀石灰岩的实际状况，设计并制作了循环试验装置（图 5）。其中，淋浴槽的尺寸为 50 cm×40 cm×30 cm，在整个实验过程中，酸溶液通过一个循环泵实现封闭式循环，持续淋溶样品。溶液的流速控制为 5 L/min，每 12 min 完成一次酸液的循环，以此计算，每个循环约等于 12 mm 的年降雨量，50 个循环的总降雨量约为 600 mm，介于试验样品所处地的年降雨量之间。根据年降雨量（1000 mm）及降雨 pH 值(pH=4.5)计算 H⁺总量为 6.33×10⁻³mol，与本次试验中的 H⁺总量 6.00×10⁻³mol 基本一致。

2.3 试验过程

为了区别酸雨的淋蚀作用和浸泡作用，试验设置酸雨淋蚀、酸雨浸泡、蒸馏水淋蚀和蒸馏水浸泡 4 组对比试验（表 4），浸泡时间和淋蚀时间相同。试验过程中，每隔 5 个循环测定溶液中 H⁺浓度并计算 pH 值、溶液中 Ca²⁺浓度，测定样品的烘干质量。试验共进行

50 次循环, 50 次循环后, 测试试样的表面硬度及孔隙特征。为了定量描述酸雨侵蚀石灰岩的过程, 定义质量损失率为

$$M_c = \frac{m_0 - m_c}{m_0} \times 100\% \quad , \quad (1)$$

式中, m_0 为试样试验前的烘干质量, m_c 为试验后的烘干质量 (g)。

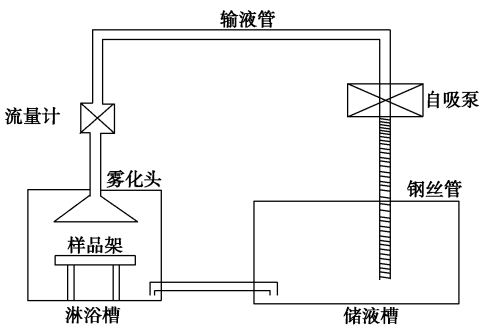


图 5 模拟酸雨对石灰岩的淋蚀作用的装置示意图

Fig. 5 Scheme of experimental device

酸雨侵蚀石灰岩的过程中会不断消耗溶液中的 H^+ , 在一定程度上, H^+ 的消耗速率可体现酸雨溶蚀作用的快慢, 因此, 有必要对 H^+ 的浓度的变化进行监测。定义 H^+ 消耗速率为 r :

$$r = \frac{c_0 - c_i}{\Delta t} \quad , \quad (2)$$

其中, c_0 为淋蚀前酸液中 H^+ 浓度, c_i 为淋蚀后酸液中 H^+ 浓度 (mol/L), Δt 单位为 h。

在试验过程中, 每隔 5 个循环 (60 min) 使用离子浓度计 (精度为 0.01 mg/L) 测量溶液中 Ca^{2+} 的浓度变化。

酸雨对露天石质文物的影响直接体现在文物表面, 尤其是干旱地区的石质文物, 降雨强度有限, 酸雨深入岩石内部的程度很低, 因此, 当酸雨强度较低时, 酸雨的作用主要集中于表层岩石。使用里氏表面硬度计对试样试验前后的表面硬度进行测试, 可以反映石灰岩表层的破坏情况, 其特点是对测量对象的损伤非常小。另外, 为了分析石灰岩孔隙特征对酸雨溶蚀石灰岩过程的影响, 分别测量试样在试验前后的孔隙率及孔隙特征。

表 4 试验方案

Table 4 Experimental schemes

试验 方案	酸液 pH	循环速度 (L·min ⁻¹)	模拟降 雨年降 雨量/mL	试验时间 /h	数量
淋蚀组 1	4.00	5	600	10	3
浸泡组 1	4.00	—	—	10	3
浸泡组 2	6.20	—	—	50 次循环	9
淋蚀组 2	6.20	5	600	50 次循环	3

3 试验结果与分析

3.1 质量损失率

试验过程中试样的质量损失率如图 6~8 所示, 图 9 给出了试验结束后试样的最终质量损失率。所有试样随着试验的进行均会产生质量损失 (除了 LM 样品在水浸泡组中变化不明显, 这可能是由于试样的孔隙率较低造成的), 其中酸雨淋蚀组的试样质量损失率最大, 而水浸泡组试样的质量损失率最小。

在酸雨淋蚀组的试样中, LM、XT 和 HZ 试样的质量损失率平均值分别达到了 0.823%, 1.821% 和 0.566%, 而在酸雨浸泡组的试样中, 3 种试样的质量损失率平均值分别为 0.496%, 1.591% 和 0.463%; 在蒸馏水淋蚀组的试样中, LM、XT 和 HZ 试样的质量损失率分别达到了 0.053%, 0.388% 和 0.085%, 而在蒸馏水浸泡组的试样中, 3 种试样的质量损失分别为 0.033%, 0.162% 和 0.035%, 这说明淋蚀作用对试样的破坏强于浸泡作用。分析原因认为, 酸雨淋蚀组中, 酸雨溶解的方解石和白云石等碳酸盐会被迅速冲刷并脱离岩石表面, 进入酸液中, 加速了内部新鲜层面的溶蚀作用, 而酸雨浸泡的试样, 由于 H^+ 与碳酸盐发生作用, 产生的硫酸盐会附着在岩石表面, 可以一定程度上减缓酸液对内部的侵蚀。对龙门石窟风化岩样物质成分检测发现, 表面遗留了酸雨作用的产物—石膏。值得注意的是, 在试验前 5~10 次循环内, 酸雨淋蚀组和酸雨浸泡组中的试样质量损失率相差不大, 10 次循环后, 淋蚀作用造成的质量损失才明显高于浸泡作用引起的质量损失, 分析原因认为, 在前期, 酸雨的淋蚀和浸泡作用仅发生在试样表面, 酸液未能充分进入试样内部, 故两者引起的差异不明显; 由于时间关系, 本次试验人为加快了酸雨对碳酸盐岩的溶蚀作用过程, 实际的溶蚀作用较模拟溶蚀作用更充分、作用时间更长, 因此, 模拟结果较实际结果偏小。

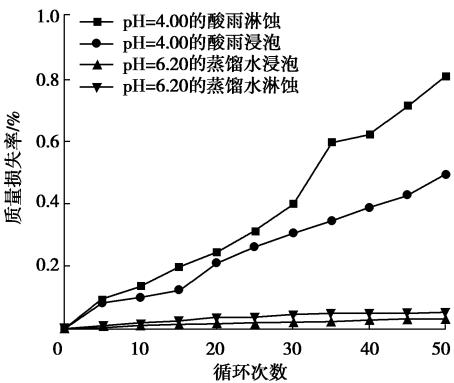


图 6 LM 样品在淋蚀过程中质量损失率

Fig. 6 Mass loss rates of LM specimens

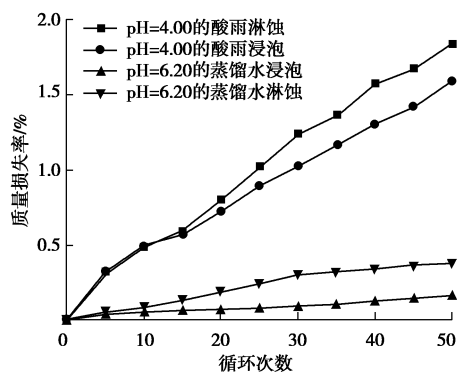


图7 XT样品在淋蚀过程中质量损失率

Fig. 7 Mass loss rates of XT specimens

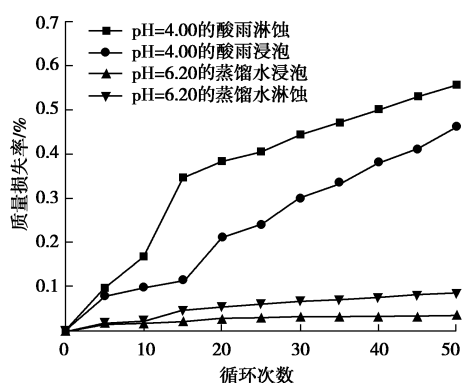


图8 HZ样品在淋蚀过程中质量损失率

Fig. 8 Mass loss rates of HZ specimens

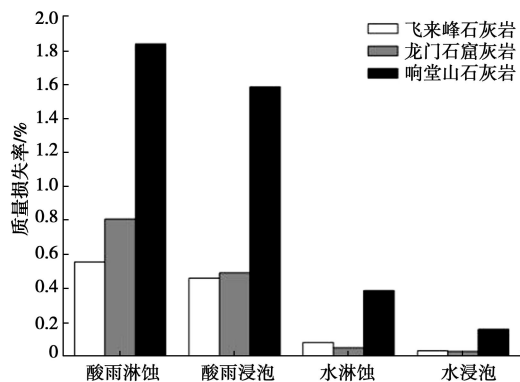


图9 3种石灰岩在不同条件下的最终质量损失率

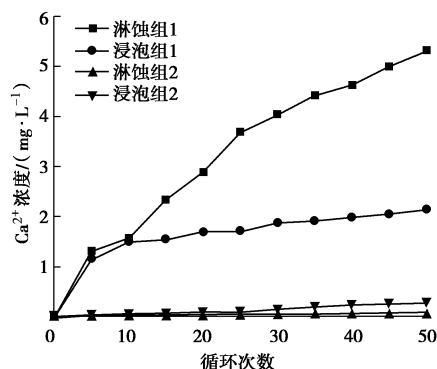
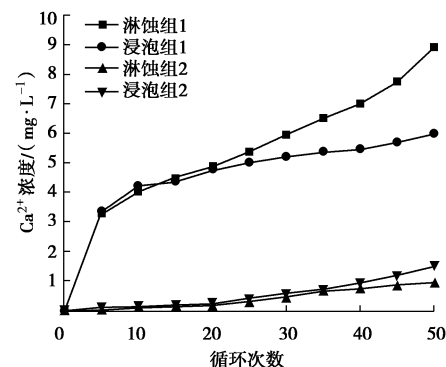
Fig. 9 Final mass loss rates of specimens under different conditions

3.2 Ca^{2+} 子浓度变化

溶液中 Ca^{2+} 的浓度变化如图 10~12 所示。在所有试验中, 溶液中的 Ca^{2+} 浓度均随着循环时间的增加而增加。试验结束后, 酸雨组的溶液中 Ca^{2+} 浓度范围为 2.15~8.92 mg/L, 蒸馏水中则为 0.05~1.52 mg/L, 可以明显看出石灰岩对酸雨和蒸馏水的响应不同, 即酸雨明显地促进了 Ca^{2+} 的释放。

对比酸雨淋蚀组和浸泡组可以发现, 在循环初期, 两种试验的 Ca^{2+} 浓度较为接近, 而 5 次循环之后, 酸

雨淋蚀组中的 Ca^{2+} 浓度升高速度高于酸雨浸泡组。分析原因认为: ①在循环初期, 酸雨中 H^+ 与石灰岩表面充分接触, 此时淋蚀作用与浸泡作用差别不大; ②随着试验的进行, 酸雨淋蚀作用下不断暴露新鲜面, 酸液与石灰岩的反应更充分, 而酸雨浸泡作用产生的石膏可以减缓酸雨对石灰岩内部的进一步侵蚀; ③除 XT 试样外, 另外两种石灰岩的自由吸水率均小于 2%, 试样在浸泡过程中接触的酸雨量有限, 酸雨溶液在试验过程中仅停留在试样表层; ④随着浸泡时间的增加, 浸泡溶液中所含 Ca^{2+} 浓度逐步达到饱和而减缓溶蚀作用, 直至停止, 从图 10~12 中可以发现, Ca^{2+} 的浓度随着时间呈近对数形增长。试验结束后, 3 种石灰岩的 Ca^{2+} 释放量大小顺序为 $\text{XT} > \text{LM} > \text{HZ}$ 。XT 试样的 Ca^{2+} 溶解量分别是 LM 试样和 HZ 样品的 1.68 倍和 2.86 倍。分析原因认为, XT 试样孔隙率高于 LM 和 HZ 试样, 酸雨在初期就可以充分进入石灰岩内部发生反应, 随着试验的进行, 酸雨吸收量会在原来的基础上呈近似指数规律上升趋势。

图10 LM样品在溶液中释放的 Ca^{2+} 浓度的变化Fig. 10 Variation of Ca^{2+} concentration of LM specimens图11 XT样品在溶液中释放的 Ca^{2+} 浓度的变化Fig. 11 Variation of Ca^{2+} concentration of XT specimens

3.3 H^+ 消耗速率及 pH 值变化

检测 pH 值的变化 (图 13) 并计算 H^+ 的消耗速率 (图 14) 发现, 酸液的 pH 值在试验初期升高较快, 而后期升高速度变慢, 呈近似对数型的变化; 初期 H^+

消耗速率也较高,随着试验的进行 H^+ 的消耗速率逐渐变缓,曲线呈明显的负幂相关的特点。拟合 pH 值、 H^+ 消耗速率和时间的关系,发现 pH 与时间的关系的相关性低于和 H^+ 消耗速率与时间的关系,分析可能的原因认为,酸雨作用下,石灰岩中的 $CaCO_3$ 被溶解, H^+ 的消耗速率是稳定的,相应地,溶液体系中呈弱酸性的 CO_2 含量会增加,而酸液的 pH 值的变化受 $CaCO_3$ 和溶液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的影响, H^+ 的减少和 pH 值的升高并不存在严格的对等关系。

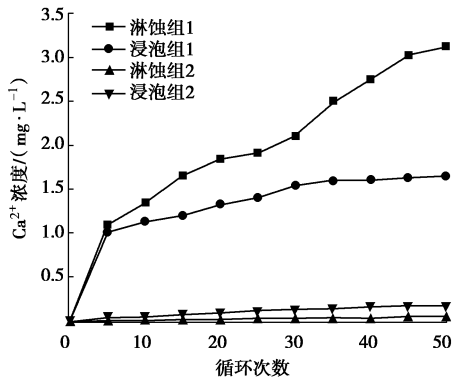


图 12 HZ 样品在溶液中释放的 Ca^{2+} 浓度的变化

Fig. 12 Variation of Ca^{2+} concentration of HZ specimens

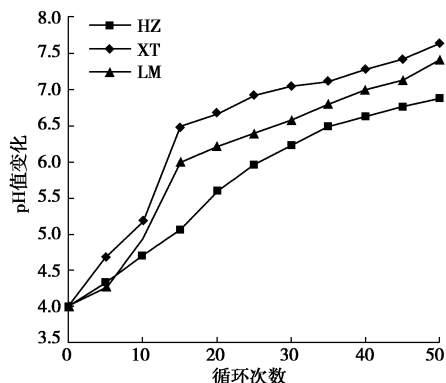


图 13 pH=4 的酸雨淋蚀过程中 pH 值的变化

Fig. 13 Variation of pH value under acid rain erosion

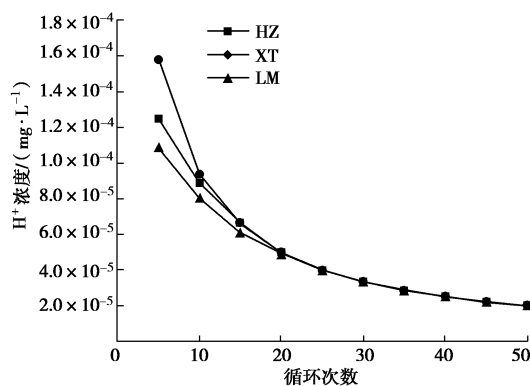


图 14 pH=4 的酸雨的淋蚀过程中 H^+ 消耗速率

Fig. 14 Acid spending rates (H^+) under acid rain erosion

南响堂山石窟灰岩的酸液 pH 值升高最明显,升高量也最大,解释其原因认为,南响堂山石窟灰岩不仅孔隙发育(孔隙率范围为 18.41%~21.52%),而且

含有黏土矿物。孔隙为酸雨的作用提供了通道和空间,而黏土矿物加速了 H^+ 的消耗,因此 H^+ 消耗速率大, pH 值升高较快。

3.4 表面硬度变化

使用里氏硬度计(D型)对试验前后的试样进行表面硬度检测,硬度计量程为 490~830HLD,示值误差为 ± 12 HLD,每个试样表面进行 20 次测试然后求平均值。

酸雨淋蚀组和浸泡组试样的表面硬度变化如图 15, 16, 蒸馏水浸泡和淋蚀试验的试样表面硬度变化微小,因此不做分析。在酸雨作用下,试样的表面强度均下降,酸雨淋蚀作用下的试样表面下降幅度小于酸雨浸泡组试样,这是因为在酸雨浸泡试验中,酸雨与石灰岩表面作用产生的可溶性硫酸盐会附着在试样表面,造成表面疏松,而酸雨淋蚀作用下的石灰岩表面积累的硫酸盐会被剥离至溶液中,新鲜面的暴露使其表面硬度高于酸雨浸泡组的试样。其中,XT 样品在酸雨浸泡和淋蚀作用下表面强度分别下降了 11.54% 和 8.06%,均高于 LM 和 HZ 试样,说明 XT 样品对酸雨响应更敏感。分析原因认为,XT 样品中含有 4.62% 的黏土矿物,且孔隙发育,这也是酸雨作用更充分的原因之一。

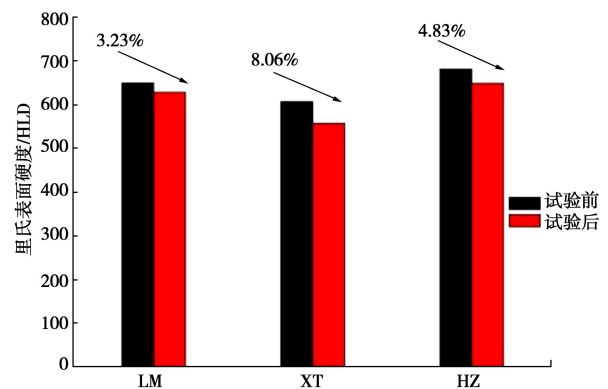


图 15 酸雨淋蚀组样品前后的表面硬度变化

Fig. 15 Variation of surface hardness of erosion specimens

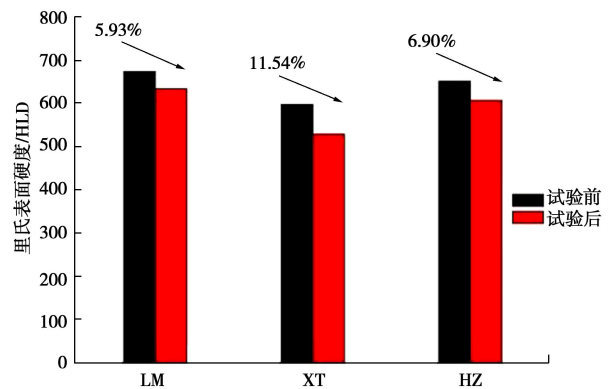


图 16 酸雨浸泡组样品前后的表面硬度变化

Fig. 16 Variation of surface hardness of immersion specimens

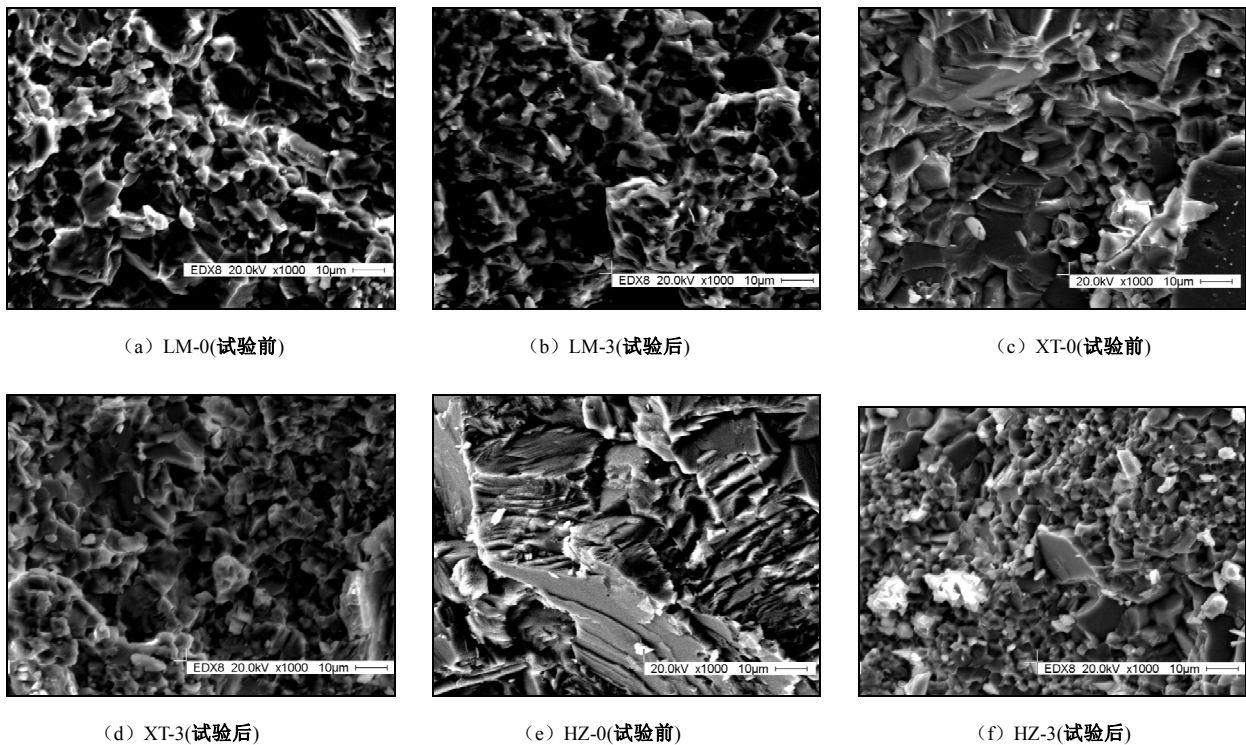


图 17 样品在酸雨淋蚀试验前后的扫描电镜图像

Fig. 17 SEM images observed before and after erosion tests

3.5 扫描电镜观测

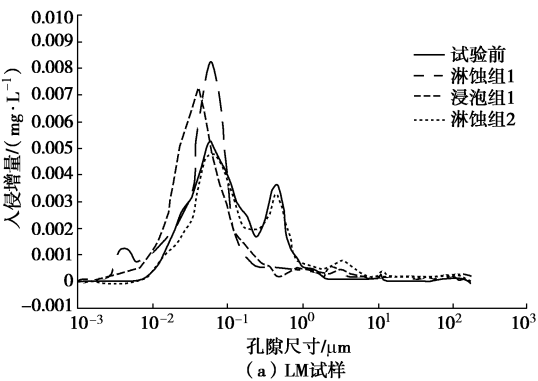
试验前后分别对酸雨淋蚀试样的表层（0.5~1.0 cm）进行扫描电镜观察。试样的溶解-结晶特点如图 17 所示。可以发现，方解石晶体均被不同程度地溶解，其中 XT 试样和 HZ 试样的变化较明显（图 17（d）、（f）），LM 试样的微观结构变化较小，但仍然可以观察到被磨圆的棱角（图 17（b））。在 XT 试样和 HZ 试样中可在孔隙中观察到石膏晶体（约为 5 μm），而在 LM 试样中观察到的石膏晶体约为 1 μm，且石膏晶体并未形成覆盖层。表面形态和孔隙特征也发生了变化，如 XT 试样新增的溶孔（图 17（d）），HZ 试样表面块体的溶蚀（图 17（f））。

3.6 孔隙变化

试验前的 LM 和 HZ 试样的孔隙率范围在 0.5%~1.0%之间，而 XT 试样的孔隙率范围为 19%~23%（表 7）。图 18 为 3 种试样在不同试验条件下的孔隙尺寸分布情况，其中蒸馏水组的试样与试验前的试样孔隙特征差别不大，因此不做讨论。LM 试样的孔隙尺寸集中分布为 0.01~1 μm（图 18（a））。酸雨淋蚀和浸泡后试样的孔隙率均呈不同程度的增加，分别增加了 66%和 28%。酸雨淋蚀组和浸泡组的试样中 0.01~0.1 μm 左右的孔隙明显增加，而 0.1~1 μm 的孔隙减少，不同之处在于酸雨浸泡组试样中小孔隙增加较多，而酸雨淋蚀组试样中大孔隙增加较多。

分析原因认为，酸雨淋蚀作用会带走试样附着的

硫酸盐，而酸雨浸泡产生的部分硫酸盐会填充孔隙。XT 试样的孔隙尺寸分布在 0.1~1 μm 之间和 1~100 μm 之间（图 18（b））。在酸雨淋蚀和浸泡试验后，试样的孔隙率均增加，其中 1 μm 左右和 10 μm 左右的孔隙增加显著，但是酸雨淋蚀作用引起的孔隙扩张更明显，分析可能的原因认为酸雨作用下，试样原有的孔隙被不同程度地扩大，而酸雨浸泡产生的硫酸盐未被冲刷带走。HZ 试样的孔隙特征呈双峰分布（图 18（c）），孔隙尺寸主要分布在 0.1 μm 左右和 1 μm 左右。试验前后试样的孔隙率及孔隙分布特征变化微小，小于 0.01 μm 的孔隙增加。对于 0.01~1 μm 的孔隙，在酸雨淋蚀作用下，试样的孔隙数量会稍有降低，而在酸雨浸泡作用下，试样的孔隙数量会升高，这可能是 HZ 试样的方解石结晶较好（图 17（e）），试样吸水性较差造成的。



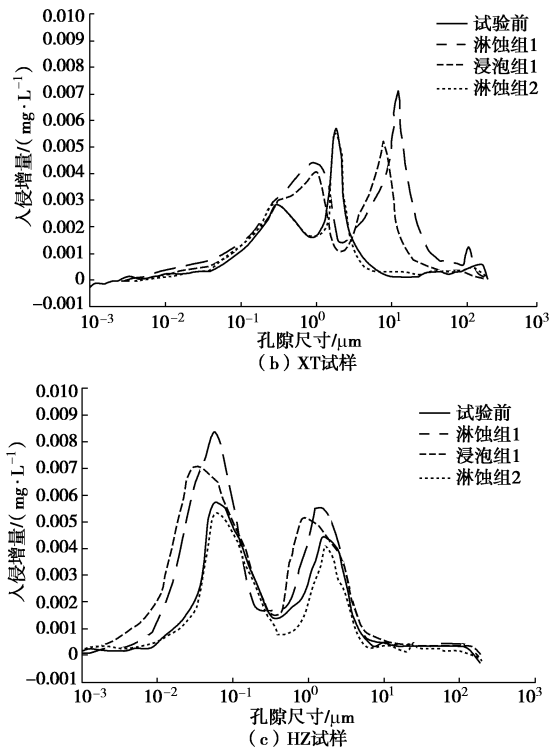


图 18 压汞试验得到的孔隙半径与汞入汞增量的关系

Fig. 18 Relationship between incremental mercury intrusion and pore size

4 讨 论

4.1 淋蚀和浸泡的影响

在 4 组方案中, 酸雨淋蚀作用对试样的破坏最强烈。具体表现为, 酸雨淋蚀作用下试样最终的质量损失率、 Ca^{2+} 流失量以及孔隙率升高量均大于酸雨浸泡组试样, 在微观结构的改变方面, 酸雨淋蚀作用下的孔隙扩张程度也大于酸雨浸泡作用, 在 pH 为 6.20 的蒸馏水试验中, 也可发现类似的规律。为了定量区别酸雨的淋蚀作用和浸泡作用, 以试样的质量损失率为因变量, 分析试样的质量损失与酸雨循环次数的关系 (图 19, 20)。前 10 次循环内, 酸雨淋蚀组和浸泡组的试样质量损失率差别较小, 因此, 可以推断, 酸雨的冲刷物理作用是石灰岩加速破坏的原因之一。分析 3 种样品在不同酸液下的浸泡和淋蚀作用下的拟合结果, 可以发现, 淋蚀作用引起试样质量损失率高于浸泡作用。统计得到淋蚀作用引起的质量损失是浸泡作用引起的质量损失的 1.05~1.48 倍; 酸雨作用下试样的质量损失率高于蒸馏水引起的质量损失率, 且差别 10 倍以上。因此, 酸雨酸度是引起石灰岩溶蚀的主要因素, 而酸雨的物理冲刷会加快石灰岩的溶蚀过程。

矿物组成酸雨特点是石灰岩溶蚀的化学基础。在酸雨破坏石灰岩的过程中主要的化学反应为碳酸盐的溶解。组成碳酸盐岩的矿物一般为方解石(CaCO_3)和白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)。而在物理作用下, 酸雨溶解

的碳酸盐会被及时带走石灰岩表面, 造成新的接触面继续与酸雨作用, 加速了石灰岩内部的化学腐蚀。另外, 在酸雨入渗过程中, 石灰岩中毛细孔中会产生毛细压力, 加速了微孔隙和微裂纹的扩张。由 Yang-Laplace 方程, $\Delta p = 2\gamma H$, 即毛细应力是由液体表面张力系数 γ 和液面的平均曲率 H 决定的, 而液面的平均曲率 H 与孔径 R 存在负相关关系^[30], 因此, 微裂隙的孔径越小, 毛细应力越大, 这对酸雨入渗石灰岩内部并腐蚀提供了物理动力。因此, 在长期酸雨环境下, 石灰岩与酸雨之间的物理化学作用相互促进, 加速石灰岩的破坏。

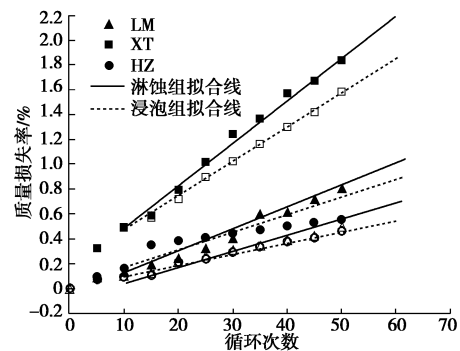


图 19 质量损失率随循环次数的变化

Fig. 19 Change of weight loss rates with cycles under acid rain

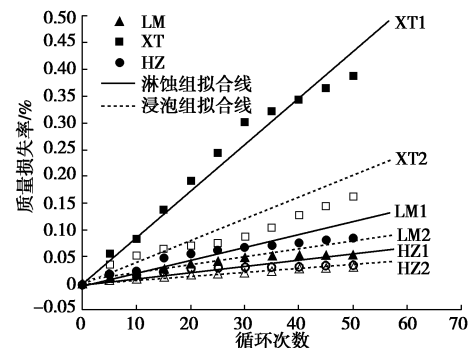


图 20 质量损失率随循环次数的变化

Fig. 20 Change of weight loss rates with cycles under water

4.2 孔隙特征的影响

孔隙结构发育时, 岩石的渗透性增强, 有利于酸雨进入岩石内部发生反应。LM 试样和 HZ 试样的孔隙率均小于 1%, 而 XT 试样的孔隙率约为 20%, 自由吸水率高达 4.7%, 由此可推断 XT 石灰岩的开孔孔隙率较大, 易于吸水, 因此, 酸雨对其破坏程度最大。

LM 试样的孔隙率虽然低于 HZ 试样, 但是 LM 试样中大于 $1\ \mu\text{m}$ 的孔隙含量高于 HZ 试样, 因此, 在相同试验条件下, LM 试样中较大的孔隙可以提供酸雨流通的通道, 使酸雨的作用更充分。所以, 这也是 LM 试样的质量损失率、钙离子流失量高于 HZ 试样的原因之一。对于小孔隙及裂隙 ($<0.01\ \mu\text{m}$), 酸雨溶

蚀产生的石膏晶体会填充或附着在微孔隙中,而较大孔隙中,由于酸雨的流通,石膏晶体会被逐渐剥离试样表面。

所以,孔隙率和孔隙尺寸特征对酸雨侵蚀石灰岩的过程有强烈的影响。高孔隙率利于酸雨的流通,会加速石灰岩的破坏;而孔隙率一定的情况下,孔隙尺寸越大,酸雨作用的时间和程度会越充分,也会促进石灰岩的破坏。

5 结 语

酸雨的淋蚀作用会溶解石灰岩中的碳酸盐并剥离岩石表面,造成新鲜岩石继续与酸雨作用,加速了石灰岩的质量损失和 Ca^{2+} 的释放,同时试样的表面硬度和表层微观结构发生相应的改变。但是,部分酸雨-石灰岩产物会填充石灰岩内的微孔隙和微裂隙,可以有效减缓小孔隙尺寸的破坏,因此,孔隙特征对酸雨侵蚀石灰岩的过程有重要影响,孔隙率越高,酸雨越容易进入岩石内部并造成破坏,而孔隙率一定的情况下,孔隙尺寸越大,酸雨作用的时间和程度会越充分,会促进石灰岩的破坏。另外,3种石灰岩在相同的试验条件下,南响堂山石窟灰岩的抗酸雨侵蚀能力最弱。

通过本次试验研究,对石灰岩在硫酸型酸雨的侵蚀规律有了深入的认识,但是本次试验是以人为加速酸雨溶蚀过程为基础的,实际的溶蚀时间更长,溶蚀作用更强,因此,鉴于本文试验时间较短的缺憾,拟在后续研究中继续开展长时间尺度的研究,并将本文的研究成果和方法继续运用到不同类型的酸雨和不同类型的岩石中。

参考文献:

- [1] 王子娟, 刘新荣, 傅 旻, 等. 酸性环境干湿循环作用对泥质砂岩力学参数的劣化研究[J]. 岩土工程学报, 2016, **38**(6): 1152 - 1159. (WANG Zi-juan, LIU Xin-rong, FU Yan, et al. Deterioration of mechanical parameters of argillaceous sandstone under wetting-drying cycles in acidic environment[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **38**(6): 1152 - 1159. (in Chinese))
- [2] 李 宁, 朱运明, 张 平, 等. 酸性环境中钙质胶结砂岩的化学损伤模型[J]. 岩土工程学报, 2003, **25**(4): 395 - 399. (LI Ning, ZHU Yun-ming, ZHANG Ping, et al. A chemical damage model of sandstone in acid environment[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2003, **25**(4): 395 - 399. (in Chinese))
- [3] 姚华彦, 冯夏庭, 崔 强, 等. 化学侵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. (in Chinese))
- [4] 边归国, 马 荣. 大气环境污染对文物古迹的影响[J]. 环境科学研究, 1998, **11**(5): 22 - 25. (BIAN Gui-guo, MA Rong. Relic corrosion by air pollution[J]. Research of Environmental Sciences, 1998, **11**(5): 22 - 25. (in Chinese))
- [5] 孙明虎, 李鹏辉, 张志珍, 等. 酸雨对泰山古碑石刻侵蚀的模拟研究[J]. 环境科学与技术, 2010, **33**(10): 19 - 22. (SUN Ming-hu, LI Peng-hui, ZHANG Zhi-zhen, et al. Deterioration of historic carved stone at mount tai by simulated acid rain[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **33**(10): 19 - 22. (in Chinese))
- [6] 于 爽, 何师意, 杨 慧, 等. 酸雨对广西典型碳酸盐岩地区碳源效应研究[J]. 地球与环境, 2012, **40**(1): 44 - 49. (YU Shi, HE Shi-yi, YANG Hui, et al. Research on carbon source effect caused by acid rain in typical carbonate area in Guangxi[J]. Earth and Environment, 2012, **40**(1): 44 - 49. (in Chinese))
- [7] 陈建平, 杨超杰. 龙门石窟莲花洞清除溶蚀物新获[J]. 中原文物, 2003(5): 79 - 81. (CHEN Jian-ping, YANG Chao-jie. New dissolution in lotus cave of Longmen Grotto[J]. Cultural Relics of Central China, 2003(5): 79 - 81. (in Chinese))
- [8] 方 云, 顾成权, 严绍军, 等. 河南洛阳龙门石窟溶蚀病害机理的研究[J]. 现代地质, 2003, **17**(4): 479 - 482. (FANG Yun, GU Cheng-quan, YAN Shao-jun, et al. The researches on the mechanism of the karst disease in Longmen Grotto[J]. Genscience, 2003, **17** (4): 479 - 482. (in Chinese))
- [9] 李宏松. 石质文物岩石材料劣化特征及评价方法[M]. 北京: 文物出版社, 2014: 72 - 73. (LI Hong-song. A study on features of stone deterioration in stone monuments and their assessment methods[M]. Beijing: Cultural Relics Publishing House, 2014: 72 - 73. (in Chinese))
- [10] VALLET J M, GOSSELIN C, BROMBLET P, et al. Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes: first results of the Bourges cathedral (France)[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, **88**(1): 358 - 362.
- [11] 张秉坚, 尹海燕, 铁景沪. 石质文物表面防护中的问题和新材料[J]. 文物保护与考古科学, 2000, **12**(2): 1 - 4. (ZHANG Bing-jian, YIN Hai-yan, TIE Jing-hu. The problems and new materials in the surface of surfaces of stone relic's protection[J]. Science of Conservation and Archaeology, 2000, **12**(2): 1 - 4. (in Chinese))
- [12] 蓝俊康. 模拟酸雨对灰岩的侵蚀性研究[J]. 桂林理工大学学报, 1997, **17**(2): 164 - 168. (LAN Jun-kang. Research on

- limestone erosion effect by simulated acid rain[J]. Journal of guilin institute of technology, 1997, **17**(2): 164 - 168. (in Chinese))
- [13] 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. (in Chinese))
- [14] 丁梧秀, 徐桃, 王鸿毅, 等. 水化学溶液及冻融耦合作用下灰岩力学特性试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2015, **5**(34): 979 - 985. (DING Wu-xiu, XU Tao, WANG Hong-yi, et al. Experimental study of mechanical property of limestone under coupled chemical solution and freezing-thawing process[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, **5**(34): 979 - 985. (in Chinese))
- [15] 高道德. 黔南岩溶研究[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1986. (GAO Dao-de. Karst research in south Guizhou provinc[M]. Guiyang: Guizhou people's Publishing House, 1986. (in Chinese))
- [16] 简文星, 唐辉明, 刘佑荣, 等. 平寨坝址左岸岩溶发育规律及其对建坝条件的影响[J]. 工程地质学报, 2004, **12**(4): 373 - 379. (JIAN Wen-xing, TANG Hui-ming, LIU You-rong, et al. Karst development at the left bank of the pingzhai dam site and its influenceson consturction of the dam[J]. Journal of Engineering Geology, 2004, **12**(4): 373 - 379. (in Chinese))
- [17] 何文秀. 美姑河坪头水电站厂址区白云岩砂化成因及其对工程影响研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2008. (HE Wen-xiu. Study of genetic mechanism about dolomite sandification in the site area of Pingtou hydroelectric station of Meigu river and its influence on the project[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008. (in Chinese))
- [18] 王涛, 李强, 王增银. 碳酸盐岩微生物溶蚀作用特征及意义[J]. 水文地质工程地质, 2007, **34**(3): 6 - 9. (WANG Tao, LI Qiang, WANG Zeng-yin. Characteristics and significance of microorganism erosion on carbonate rocks[J]. Hydro Geology & Engineering Geology, 2007, **34**(3): 6 - 9. (in Chinese))
- [19] 王第连, 钱小鄂, 唐民一, 等. 柳州白云岩微溶蚀特征[J]. 贵州科学, 1992, **10**(2): 8 - 16. (WANG Di-lian, QIAN Xiao-e, TANG Min-yi. The microcorrosion features of Liuzhou dolomite[J]. Guizhou Science, 1992, **10**(2): 8 - 16. (in Chinese))
- [20] 翁金桃. 桂林岩溶与碳酸盐岩[M]. 重庆: 重庆出版社, 1987. (WENG Jin-tao. Karst and carbonate rocks in Guilin[M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1987. (in Chinese))
- [21] 于爽, 严毅萍, 张春来, 等. 酸雨对碳酸盐岩溶蚀速率影响的试验研究[J]. 桂林理工大学学报, 2011, **31**(4): 539 - 543. (YU Shi, YAN Yi-ping, et al. Experimental study on carbonate dissolution rate influenced by acid rain[J]. Journal of guilin institute of technology, 2011, **31**(4): 539 - 543. (in Chinese))
- [22] BAUER M E, BURK T E, EK A R, et al. Satellite inventory of Minnesota forest resources[J]. Photogrammetric Engineering & Remote Sensing, 1994, **60**(3): 287 - 298.
- [23] TOUIR J, SOUSSI M, TROUDI H. Polyphased dolomitization of a shoal-rimmed carbonate platform: Example from the middle Turonian Bireno dolomites of central Tunisia[J]. Cretaceous Research, 2009, **30**(3): 785 - 804.
- [24] BISCHOFF J L, JULIAR R, SHANKS W C, et al. Karstification without carbonic acid: bedrock dissolution by gypsumdriven dedolomitization[J]. Geology, 1994, **22**(11): 995 - 998.
- [25] 赵鸣, 吴广芬, 李刚. 污泥资源化利用的途径与分析[J]. 环境科学与技术, 2005, **28**(2): 92 - 93. (ZHAO Ming, WU Guang-fen, LI Gang. Analysis of sludge resource reuse[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **28**(2): 92 - 93. (in Chinese))
- [26] MCGREEVY J P, SMITH B J. The possible role of clay minerals in salt weathering[J]. Catena, 1984, **11**(2/3): 169 - 175.
- [27] SEBASTIÁN E, CULTRONE G, BENAVENTE D, et al. Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain)[J]. Journal of Cultural Heritage, 2008, **9**(1): 66 - 76.
- [28] WANG T J, JIN L S, LI Z K, et al. Modeling study on acid rain and recommended emission control strategies in China[J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**: 4467 - 4477.
- [29] LOKMAN T. Laboratory experiments of the investigation of the effects of sulphuric acid on the deterioration of carbonate stones and surface corrosion[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1999, **114**: 1 - 12.
- [30] 罗宏杰, 刘溶, 黄晓. 石质文物保护用有机硅材料的防开裂问题研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, **31**(11): 1 - 8. (LUO Hong-jie, LIU Rong, HUANG Xiao. Progress in research of crack-free organosilane consolidants for stone conservation[J]. Materials China, 2012, **31**(11): 1 - 8. (in Chinese))