

酸性环境中钙质胶结砂岩的化学损伤模型

A chemical damage model of sandstone in acid environment

李 宁^{1,2}, 朱运明², 张 平², 葛修润³

(1. 中科院寒区旱区环境与工程研究所 冻土工程国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 西安理工大学 岩土工程研究所, 陕西 西安 710048; 3. 上海交通大学 岩土力学与工程研究所, 上海 200030)

摘 要: 针对大部分工程中常见的砂岩最可能、最不利的化学环境——酸性环境中的力学性质的衰变、弱化问题, 对钙质胶结长石砂岩进行了室内不同 pH 值溶液的模拟试验, 对所得到的抗压强度试验及 CT 扫描试验结果进行了分析与总结, 发现砂岩中主要胶结物 CaCO_3 的溶解是岩石强度和变形衰减的主要原因, 在此基础上利用化学动力学理论和损伤力学理论提出了可应用于酸性溶液的岩石化学损伤强度模型, 并用室内实验结果对所提模型进行了检验与验证。

关键词: 酸性环境; 浸蚀; 化学动力学; 化学损伤模型; CT 检测

中图分类号: TU 452

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2003)04-0395-05

作者简介: 李 宁(1959-), 男, 陕西耀县人, 西安理工大学岩土所教授、博导, 1998 年入选中国科学院“百人计划”, 后移至中科院兰州寒区旱区环境与工程研究所冻土工程国家重点实验室工作, 主要从事岩体动力学及环境岩土工程等方面的研究。

LI Ning^{1,2}, ZHU Yur-ming², ZHANG Ping², GE Xiur-un³

(1. State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, CAREERI, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Institute of Geotechnical Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 3. Institute of Geotechnical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Aimed at the degradation of the mechanical properties of the sandstone in the acid environment, the experiments of the feldspathic sandstone samples submerged in various acid solutions with different pH values are carried out. The mechanism of chemical reaction is also revealed with analyzing the results of compression test and CT scanning. The solution of the main cement of rock— CaCO_3 is considered as the reason of the degradation of the strength and deformation properties of the rock. A strength model for chemical damage of rock in the acid solution is then established using theories of chemical kinetics and damage mechanics, and examined using the experiment results.

Key words: acid environment; corrosion; chemical kinetics; chemical damage model; CT scanning

0 引 言*

岩土工程中强度与稳定性的时间效应是一个不容忽视的理论与应用问题, 它直接影响重大岩体工程的服务年限与投资效益。环境化学因素对岩体的长期作用使岩体发生化学变化, 进而影响岩体的力学特性已是一个众人皆知的客观事实。例如: 酸雨、被化学因素污染的地表水和地下水均使岩体发生不同程度的化学变化, 影响岩体各个时期的力学特性; 某些岩类由于环境变化引起的时效膨胀现象已对地下建筑产生严重的影响, 地下隧道数十年后仍可出现变形、断裂等等。Wiederhorn 等^[1]早在 1973 年就研究了 pH 值对玻璃裂隙扩展的影响, Atkinson 等^[2]则通过实验研究了 HCl、NaOH 溶液对石英材料的裂隙扩展速率、应力强度因子和应力强度系数的影响。水化学溶解作用对岩石裂隙扩展的影响也有人进行了研究^[3~6], 还有人^[7~11]对岩石裂隙尖端的 Si—O 键与环境因素的相互作用进行过研究。国内也有少数学者研究过土体(主要是红黏土)胶结物的化学溶蚀及其长期强度与稳定性问题^[12~14], 汤连生等^[15]对水—岩化学作用的力学效应进

行过探索, 冯夏庭、王泳嘉等对化学环境侵蚀下的岩石破裂特性进行了研究^[16,17]。此外, 近年来酸沉降对石质文物, 特别是碳酸岩类石质文物和古迹的破坏愈加重已经引起了学者们的关注^[18,19]。然而, 国内外对岩石化学溶蚀产生的力学效应的化学机理与影响规律的系统研究尚未见报道。本文试图通过模拟试验研究酸性环境中岩石宏观、细观力学性质的变化规律, 并试图对岩石在化学浸蚀下的化学损伤机理进行量化描述, 建立相应的化学损伤模型, 以期对实际工程中的大体积岩体在化学环境中的长期强度问题做出预测。

1 化学溶蚀模拟试验及结果

1.1 制样及试验过程

试验砂岩取自陕西耀县, 砂岩为二迭系石千峰组, 细粒砂状结构, 呈灰绿—灰白色。加工砂岩取自同一块岩石。加工后砂岩试样为直径 50 mm, 高 100 mm 的

* 基金项目: 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所知识创新工程项目(CACX210020); 中国科学院知识创新重大项目(KZCX1-SW-04)

收稿日期: 2002-10-09

圆柱体,剔除有缺陷试样,剩余试样通过声波波速测试,对波速离散性较大的再次进行了剔除,选择均一性较好的岩样进行试验。试样端面垂直试样轴线,两端面平整度小于 0.05 mm,符合平整度要求。

岩样为钙质胶结为主的长石砂岩,胶结物中钙质含量为 4%,其他胶结物主要为硅质和泥质,含量为 2%,呈孔隙-接触式胶结。钙质胶结物对酸液较敏感,本文所使用岩样胶结物的主要成分为钙质,这是量化研究其在酸液中的强度特性与变化规律的理想岩样^[20]。将 HCl HCOOH 分别与 NaOH 按不同比例稀释配制成 pH 值为 1, 3, 5, 7 的 4 种溶液以模拟不同酸度的酸性环境。将每组 4 个岩样分别浸入上述 4 种溶液中,隔 5, 9, 14, 21 d 后分别从各溶液中取出一个做常规单轴压缩试验。同时在 pH 值为 1, 5 的两种溶液中各浸入一个岩样,隔 5, 9, 14 d 后取出;将岩样用水冲洗 30 min,在 80 °C 恒温箱内烘 24 h,待其在干燥器中冷却至室温后,然后进行 CT 扫描;每个岩样扫描 3 个层面;每次扫描后重新浸入原溶液,以备下一次试验。试验进行的 20 多天中,室温一直保持在 20 °C 左右(±10 °C),因而温度条件不会对试验精度造成影响。

1.2 酸液中岩石的宏观强度特性

图 1 为不同 pH 值溶液中岩石各阶段的单轴抗压强度与浸蚀时间的关系曲线,图 2 为溶液 pH 值对浸蚀各阶段岩石强度的影响。图 1 表明,岩石强度随浸蚀时间的延长持续降低,其变化趋势近似呈二次曲线关系;岩石强度在降低过程中幅度发生较大变化是因为此时岩石胶结物与颗粒之间发生大面积的脱离接触所致。图 2 表明,在浸蚀相同时间的情况下, H⁺ 浓度越高,岩石强度愈低,这是因为较高浓度的 H⁺ 造成 CaCO₃ 的溶蚀速度加快所致。

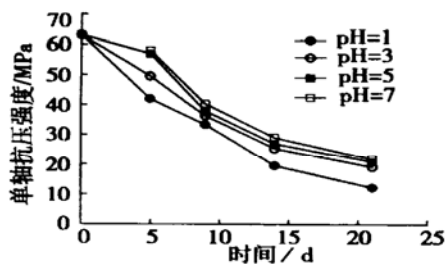


图 1 不同溶液中岩石强度与浸蚀时间的关系曲线

Fig. 1 Strength vs. time curves of rock in different acid solution

1.3 酸液中岩石的宏观破坏模式

(1) 破坏过程

从对未浸蚀岩样加载过程的观察可以看出,当加载到岩样峰值强度的 70%~80% 时,岩样表面出现可见平行压应力方向的裂纹。随着外载的增加,裂纹进一步偏向压应力方向扩展,接着可见岩样周边有片落

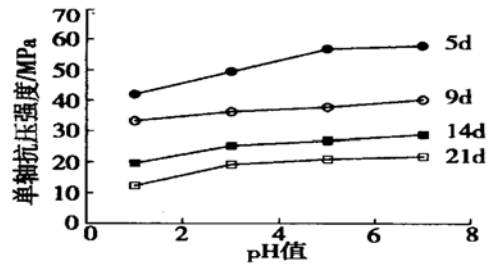


图 2 溶液 pH 值对浸蚀各阶段岩石强度的影响

Fig. 2 Strength vs. pH curves for different corrosion time

现象发生,破坏过程伴随有较大的能量释放,加载结束时发生巨大声响,在一侧有小块崩落。破坏机理为张破裂与挤压破碎共存,其损伤回避强带扩展和弱带优势导向扩展的规律明显。浸蚀 5 d 后,加载时岩样发生缓慢变形,加载一段时间后始见可见裂纹,裂纹仍然平行压应力方向,最后以中部膨胀的形式发生张裂破坏,破坏时声响较小。随着 H⁺ 浓度的增加或时间增长,岩样破坏时应变能的突然释放逐渐减弱。从试验过程的观察可知,浸蚀时间愈长的岩样,从开始出现裂纹至完全破坏的时间愈长。未浸蚀的岩样从裂纹开始出现至破坏几乎是瞬间的事。浸蚀相同时间的情况下, pH 值越小破坏时裂纹分布密度越大,越均匀、区域越大。反之,则密度越小,越不均匀,产生裂纹的区域越小。

(2) 应力应变曲线

从图 3 不同 pH 值溶液中岩石浸蚀各阶段的应力应变曲线可以看出,浸蚀时间越长, pH 值越小的溶液中取出的岩样初始压密段、屈服段越长,弹性阶段越短。这是因为, H⁺ 浓度越高,浸蚀时间越长,化学反应越充分,形成较多的微孔洞,使岩石软化、柔性增强。

(3) 破坏应变

如图 3 所示, pH 值为 1, 3, 7 溶液中的岩样破坏应变开始(5 d 或 9 d)相对于初始状态降低较大,破坏应变增大是柔性增强的一个表现。不同溶液中的岩样破坏应变峰值点出现的时间不一样,溶液的 pH 值越大,岩石破坏应变的峰值出现越滞后。过峰值后,破坏应变尽管有下降的趋势,但其下降速度越来越慢。

(4) 酸液中岩石屈服点割线模量的变化

随着浸蚀时间的延长,所有溶液中试样的变形模量均随时间增长而持续降低,见图 4。浸蚀时间相同时,屈服点割线模量随 pH 值增大而上升,即 H⁺ 浓度越高,其值下降速度越快。浸蚀时间越长,发生突变的区间越靠前,表明了化学作用时间对岩石力学性质的影响。

1.4 酸液中砂岩力学性质的细观变化机理

CT 检测技术是固体试件无损探查的得力工具,近年来被广泛应用于岩石力学细观损伤研究领域^[21]。

CT 数越小的区域,表明对 X 射线的吸收越小,图

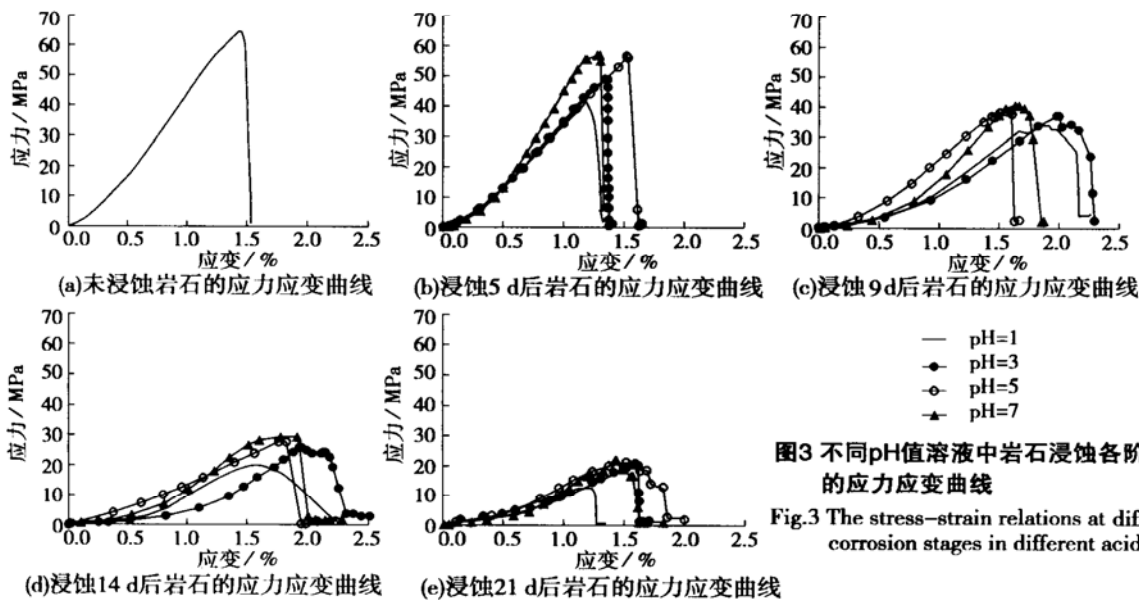


图3 不同pH值溶液中岩石浸蚀各阶段的应力应变曲线
Fig.3 The stress-strain relations at different corrosion stages in different acid solution

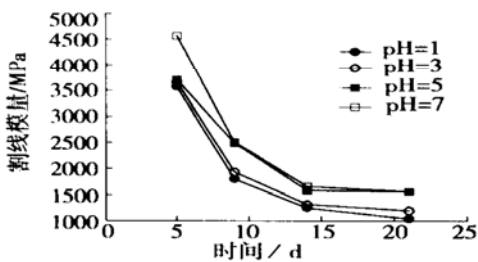


图4 浸蚀时间对屈服点割线模量的影响

Fig.4 The effect of corrosion time on secant modulus at the yielding point

像越暗,说明其密度越小,化学浸蚀越严重,岩石密度越小。从3号样4次扫描的图像可以看出(图5),开始扫描时3个层面的图像中间均有较大的、面积不等的发亮区域。说明岩样整体密度较大且中心部位的密度较边缘大。随着溶液的浸入和化学反应的发生,岩样3个层面CT图像上的发亮区域逐渐消失了,5 d时变为灰色,14 d时3个层面的图像均变为深黑色。

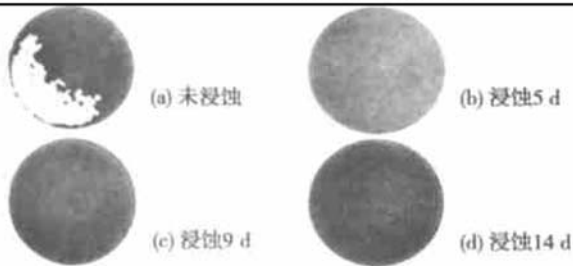


图5 pH值为1的溶液中岩样(3号)4次扫描中间层面的CT图像

Fig.5 CT scanning images of sample No. 3 in the solution with pH of 1 during different stages of corrosion

表1为4次扫描后3号岩样中间层面及端部的CT数。随着浸蚀时间的延长,各层面CT数均值总体上呈下降趋势,表明其中有物质溶解进入溶液,从而使

其密度降低。方差呈持续下降趋势,说明由于化学作用在岩石的整个体积范围内使岩性变得均一,化学作用产生的损伤超过了岩石初始裂纹、空洞等损伤,这两点在CT图像上也有明显的反映。

表1 4次扫描各岩样端部层面的CT数

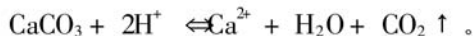
Table 1 CT numbers on the end layer of different samples in the solution with pH of 1 and 5, respectively

扫描次序	3号样(pH=1)		28号样(pH=5)	
	MH	SD	MH	SD
第1次(未浸蚀)	2009.6	75.00	1947.0	67.69
第2次(浸蚀5 d)	1981.0	64.26	1942.3	55.85
第3次(浸蚀9 d)	1966.7	50.58	1938.2	46.59
第4次(浸蚀14 d)	1956.6	45.13	1936.2	40.07

注:扫描截面积 $S = 15.0 \text{ cm}^2$; MH代表CT数均值; SD代表CT数方差

2 岩石力学性质劣化的化学作用机理

由切片观察可知,本文试验所使用的岩样为钙质胶结的长石砂岩,孔隙率较大,胶结物中硅质、泥质较少。且硅质胶结物主要以 SiO_2 的形式存在,在酸中不溶蚀。在环境中没有 H_2SO_4 等使 CaCO_3 产生新的沉淀的酸的情况下,岩石强度的降低主要是由于 CaCO_3 在酸的作用下溶蚀,即



要对岩石强度进行预测,就必须知道 CaCO_3 的消耗速率。这是一个化学反应速度问题,此反应的化学反应速度方程为

$$v = \frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = k[\text{CaCO}_3]^x[\text{H}^+]^y$$

由于 CaCO_3 是微溶于水的(常温下大约为 14 mg/L),在一般的地下水及本文所述的试验中,溶液中的

CaCO_3 与 H^+ 反应后,岩石中的 CaCO_3 会源源不断的溶于水,使水中的 CaCO_3 始终处于饱和状态,这样上述反应就变成了假 Y 级反应,反应速率表示为

$$v = K' [\text{H}^+]^{\gamma} \tag{1}$$

配制两种 $[\text{H}^+]$ 已知的缓冲溶液,将 CaCO_3 浸入其中,隔一段时间测出溶液中 Ca^{2+} 的增加速率即 CaCO_3 的溶蚀速率。 $[\text{H}^+]$ 和时间 t 已知,这样就可求出以上 K', γ 两个参数。 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的测定采用 EDTA 滴定方法。每种溶液中每隔一个小时测定一次,一共测 3 次,实验结果取其平均值, $K' = 2.98 \times 10^{-3}$, $\gamma = 0.11$ 。

3 化学损伤模型

将岩石划分为可溶相、不可溶相和气相 3 个部分,如图 6。



图 6 假想的岩石三相关系图

Fig. 6 The ideal material distribution of the rock sample

单轴压缩时,假设①气相(孔隙)没有承载能力,②可溶物与不可溶物在岩样中均匀分布。本文根据胶结物的有效承载面积定义的损伤变量为

$$D = \frac{\Delta S^d}{(S^d)_0} = \left| \frac{\Delta r^d}{(r^d)_0} \right|^2 = \left| \frac{\Delta V^d}{(V^d)_0} \right|^{2/3} = \left| \frac{\Delta \omega^d}{(\omega^d)_0} \right|^{2/3} = \left| 1 - \frac{\omega^d}{(\omega^d)_0} \right|^{2/3} \tag{2}$$

式中 $(S^d)_0, (r^d)_0, (V^d)_0$ 分别为初始时刻岩样可溶胶结物有效承载面积、承载面半径、承载体体积; $\Delta S^d, \Delta r^d,$

ΔV^d 分别为溶液与岩样可溶胶结物作用后,岩样可溶胶结物有效承载面积、承载面半径、承载体体积的变化; ω^d 为任意时刻可溶胶结物的摩尔数; $(\omega^d)_0$ 为初始时刻的可溶胶结物摩尔数。任意时刻岩石的损伤变形模量为

$$\tilde{E} = \tilde{E}_d + E_s = E_d(1 - D) + E_s \tag{3}$$

式中 $\tilde{E}_d$ 为任意溶蚀时刻可溶胶结物的面积等效变形模量; E_d 为初始时刻可溶胶结物的面积等效变形模量; E_s 为可溶胶结物溶尽时岩样的面积等效变形模量。

ω^d 可通过化学动力学方程式(1)得到,即

$$\omega^d = (\omega^d)_0 - vt \tag{4}$$

将式(4)代入式(2)即可求出任意时刻的损伤变量,同时可推导出损伤演化方程为

$$D = \frac{dD}{dt} = \frac{d \left| 1 - \frac{\omega^d}{(\omega^d)_0} \right|^{2/3}}{dt} = \frac{2}{3} \left| \frac{k' [\text{H}^+]^{\gamma}}{(\omega^d)_0} \right|^{2/3} \cdot t^{-1/3} \tag{5}$$

4 损伤模型的试验验证

4.1 损伤变形模量

浸蚀 14 d 时,岩样中的 CaCO_3 完全溶尽,可以认为此时岩石的变形模量即为 E_s 。由此可以计算未浸蚀岩样的 E_d 值。再联立公式(1)~(4)可计算出任意溶蚀时刻岩样的 $\tilde{E}, \tilde{E}$ 的计算值与实验值示于表 2。

4.2 单轴抗压强度

由实验可得试样在化学溶液中浸蚀不同时间后取出测得的单轴抗压强度值,列于表 3 的“实验值”栏下;同时,由化学反应速度方程可计算出不同溶蚀时间岩样胶结物溶蚀量(损伤变量 D),再根据 $\tilde{\sigma}_c = (\sigma_c)_s + (1 - D)(\sigma_c)_d$ 计算出本文化学损伤模型预测的强度值,列于表 3 中“计算值”栏。

表 2 化学损伤变形模量 $\tilde{E}$ 与实验值的比较

Table 2 Comparison of tested results and calculated values of chemical damage deformation modulus MPa

时间 /d	pH= 1		pH= 3		pH= 5		pH= 7	
	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
5	2807.2	3574.6	3157.9	3678.7	3570.6	3715.9	3787.8	4569.7
9	2059.4	1806.9	2580.7	1838.3	3192.0	2494.9	3527.1	2517.4
14	1421.3	1255.8	1972.5	1327.8	2788.6	1590.9	3238.5	1668.2
21	1137.4	1048.3	1255.8	1207.9	2304.6	1564.6	2891.0	1568.7

表 3 化学损伤模型的单轴抗压强度与实验值的比较

Table 2 Comparison of tested results and calculated values of uniaxial compressive strengthes MPa

时间 /d	pH= 1		pH= 3		pH= 5		pH= 7	
	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
5	40.7	42.1	45.8	49.6	51.8	57.0	55.0	58.1
9	29.9	33.4	37.5	36.4	46.3	38.0	51.2	40.4
14	21.4	19.7	28.6	25.5	40.5	27.1	47.0	29.1
21	13.2	12.4	18.2	19.4	33.4	21.1	42.0	22.0

由实验值与所提模型的计算值对比可知,对以化学浸蚀(化学反应方程为主的,即 pH 值为 1, 3)的情况,本文所提的化学损伤模型具有较好的预测精度与可靠度,而对于 pH 值为 5, 7 的“水化”作用的情况,本文所提模型与实际尚有较大出入,这主要是岩样中的另一部分硅质、泥质胶结物对 pH 值的变化不敏感,而本文的模型适合于对 pH 值敏感的以钙质胶结为主的岩样。当然,对于以“水化”为主的“非化学损伤”的机理还需进一步补充研究。

5 结 论

本文通过模拟试验分析了砂岩样可溶胶结物 CaCO_3 在酸液作用下的消耗速率与试样宏观力学性质变化之间的内在联系与机理,进而首次提出了一个能定量描述岩石溶蚀过程的化学-力学损伤模型,并应用实验结果对本文的化学-力学损伤模型进行了验证。从试验与理论模型的对比分析可见:

(1) 对于以可溶的钙质胶结为主的砂岩在较浓酸液中的试验结果与理论模型预测结果吻合较好;

(2) 对于 pH 值为 5, 7 的“水化”环境,理论模型预测结果由于无法考虑“水化”作用过低地预测了“水化”引起的岩样强度降低;

(3) 试样中含有对酸性不敏感的硅质胶结、泥质胶结物越多,本理论模型与实际的出入越大。

本文试验研究过程中曾受到中科院兰州寒区旱区环境与工程研究所冻土工程国家重点实验室蒲毅彬高工、廖全荣高工、赵淑萍工程师的大力协助,与中科院武汉岩土所冯夏庭研究员的几次讨论也给笔者不少启迪,特此致谢。

参考文献:

- [1] Wiederhorn S M, Johnson H. Effect of electrolyte pH on crack propagation in glass[J]. J Am Ceram Soc, 1973, **56**: 192- 197.
- [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] Bulau J R, Tittmann B R, Abdel- Gawad M, et al. The role of aqueous fluids in the internal friction of rock[J]. J Geophys Res, 1984, **89**(B6): 4207- 4212.
- [4] Simmons C J, Freiman S W. Effect of corrosion processes on subcritical crack growth in glass[J]. J Am Ceram Soc, 1981, **64**: 683- 686.
- [5] Swoboda- colberg N G, Drever. Mineral dissolution rates in plot - scale field and laboratory experiments[J]. Chemical Geology, 1993, **105**: 51- 69.
- [6] Michalske T A, Freiman S W. A molecular interpretation of stress corrosion in silica[J]. Nature, 1982, **295**: 511- 512.
- [7] Atkinson B K. A Fracture mechanics study of subcritical tensile cracking of quartz in wet environments[J]. Pure Appl Geophys, 1979, **117**: 1011- 1024.
- [8] Matin R J. Time-dependent crack growth in quartz and its application to the creep of rocks[J]. J Geophys Res, 1972, **77**: 1405 - 1419.
- [9] Atkinson B K. Subcritical crack growth in geological materials [J]. J Geophys Res, 1984, **89**(B6): 4077- 4144.
- [10] Charles R J. Static fatigue of glass[J]. J Appl Phys, 1958, **29**: 1549- 1560.
- [11] Freiman S W. Effects of chemical environments on slow crack growth in glasses and ceramics[J]. J Geophys Res, 1984, **89**(B6): 4072- 4076.
- [12] 孙重初. 酸液对红黏土物理力学性质的影响[J]. 岩土工程学报, 1989, **11**(4): 89- 93.
- [13] 程昌炳, 徐昌伟, 孔令伟, 等. 天然针铁矿胶结土样与盐酸反应的化学动力学及其力学特性预报[J]. 岩土工程学报, 1995, **17**(3): 44- 50.
- [14] 孔令伟, 罗鸿禧, 袁建新. 红黏土有效胶结特征的初步研究 [J]. 岩土工程学报, 1995, **17**(5): 42- 47.
- [15] 汤连生, 王思敬. 水- 岩化学作用对岩体变形破坏力学效应研究进展[J]. 地球科学进展, 1999, **14**(5): 433- 439.
- [16] 冯夏庭, 赖户政宏. 化学环境侵蚀下的岩石破裂特性——第一部分: 试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2000, **19**(4): 403- 407.
- [17] 王泳嘉, 冯夏庭. 化学环境侵蚀下的岩石破裂特性——第二部分: 时间分形分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2000, **19**(5): 551- 556.
- [18] 张秉坚, 尹海燕, 陈德余, 等. 一种生物无机材料——石质古迹上天然草酸钙保护膜的研究[J]. 无机材料学报, 2001, **16**(4): 752- 756.
- [19] 谢绍东, 周 定, 岳奇贤, 等. 模拟酸雨对砂浆的强度、物相和孔结构影响的研究[J]. 环境科学学报, 1997, **17**(1): 25- 31.
- [20] 朱寿增, 周健红. 酸雨对土体工程性质的影响[A]. 第八届土力学及岩土工程学术会议论文集[C]. 北京: 万国学术出版社, 1999. 185- 188.
- [21] 杨更社, 张长庆. 岩体损伤及检测[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998.