

DOI: 10.11779/CJGE202108021

# 酸性水化学溶液侵蚀下不同矿物成分含量灰岩溶解特性及力学特性研究

马 涛<sup>1</sup>, 丁梧秀<sup>\*1, 2</sup>, 王鸿毅<sup>2</sup>, 陈桂香<sup>1</sup>, 陈华军<sup>2</sup>, 闫永艳<sup>3</sup>

(1. 河南工业大学土木工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 洛阳理工学院土木工程学院, 河南 洛阳 471023; 3. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 以灰岩、方解石为研究对象, 配置不同酸性水化学溶液, 对酸性水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件进行溶解动力学试验及力学试验, 获得水化学溶液侵蚀过程中灰岩、方解石试件溶解行为及抗压强度的变化规律, 研究不同矿物成分含量对灰岩溶解特性及强度损伤特性的影响。试验结果表明: ①浸泡灰岩、方解石试件水化学溶液中离子浓度随着浸泡时间的增加呈幂函数上升趋势, 试件在酸性水化学溶液中的溶解过程分为酸岩反应、水解反应两个阶段; ②在酸性水化学溶液侵蚀过程中, 灰岩试件酸岩反应速率小于方解石试件, 但其水解反应速率大于方解石试件, 最终灰岩溶蚀破坏程度大于方解石; ③酸性水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件的力学损伤规律与其溶解动力学行为之间呈现良好的相关性, 灰岩、方解石试件单轴抗压强度随着浸泡时间的增加呈幂函数下降趋势, 酸岩反应阶段, 灰岩强度损伤程度低于方解石, 水解反应阶段, 其强度损伤程度高于方解石。

**关键词:** 化学侵蚀; 矿物成分; 溶解动力学; 抗压强度; 灰岩

中图分类号: TU411 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2021)08-1550-08

作者简介: 马 涛(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事岩石力学方面的研究工作。E-mail: 1213251300@qq.com。

## Dissolution characteristics and mechanical properties of limestone with different mineral composition contents eroded by acid chemical solution

MA Tao<sup>1</sup>, DING Wu-xiu<sup>1, 2</sup>, WANG Hong-yi<sup>2</sup>, CHEN Gui-xiang<sup>1</sup>, CHEN Hua-jun<sup>2</sup>, YAN Yong-yan<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Civil Engineering, Luoyang

Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 3. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou

450001, China)

**Abstract:** In order to investigate the effects of different mineral composition contents on the dissolution characteristics and strength damage characteristics of limestone, the dissolution kinetics and mechanical tests of limestone and calcite specimens eroded by acidic aqueous chemical solution are carried out to obtain the variation laws of dissolution characteristics and strength damage characteristics of limestone and calcite specimens during the erosion process of acidic aqueous chemical solution. The test results show that: (1) The ion concentration in the chemical solution exhibits an increasing of power function trend with the increase of immersion time, and the dissolution process of limestone and calcite specimens in acidic aqueous chemical solution is divided into acid rock reaction and hydrolysis reaction. (2) In the erosion process of acidic aqueous chemical solution, the acid rock reaction rate of limestone specimens is lower than that of calcite ones, while the hydrolysis reaction rate is higher than that of calcite ones, and finally the limestone dissolution damage degree is greater than that of calcite specimens. (3) The mechanical damage laws of limestone and calcite specimens eroded by acidic chemical solution show a good correlation with their dissolution kinetics behavior. The uniaxial compressive strength of limestone and calcite specimens shows a decreasing trend of power function with the increase of immersion time. The strength damage degree of limestone is lower than that of calcite at the acid rock reaction stage, while the strength damage degree of limestone is higher than that of calcite at the hydrolysis reaction stage.

**Key words:** chemical corrosion; mineral composition; dissolution kinetics; compressive strength; limestone

基金项目: 国家自然科学基金项目(51279073)

收稿日期: 2021-01-25

\*通信作者(E-mail:wuxiu-ding@163.com)

## 0 引言

在三峡工程、高放射性核废料的储存、二氧化碳地质封存及地下硐室开挖等岩体工程建设中, 岩体工程的失稳与水化学溶液的侵蚀破坏作用密切相关<sup>[1-5]</sup>, 因而展开水化学溶液侵蚀下岩石损伤机理的研究对岩体工程的稳定性具有重要意义。

水化学溶液对岩石侵蚀破坏作用主要体现在两方面: 一方面为水化学溶液与岩石矿物颗粒间的溶解、溶蚀作用<sup>[6-8]</sup>, 另一方面为水化学溶液与岩石矿物颗粒间的水解作用<sup>[9]</sup>。由于水岩作用的复杂性, 学者们针对水化学溶液侵蚀下岩石强度、变形、破裂过程及损伤机理等方面展开了众多试验研究。丁梧秀等<sup>[10-11]</sup>对不同水化学溶液侵蚀下灰岩力学损伤及化学溶解特性进行了研究, 建立了不同水化学溶液侵蚀作用下灰岩峰值强度的损伤方程及侵蚀溶解动力学方程, 表明溶液化学成分、离子浓度、酸碱度均对灰岩的损伤破坏过程有着重要影响。Yu 等<sup>[12]</sup>基于 SHPB 装置对化学侵蚀后灰岩动态力学特性展开试验研究, 得到了灰岩动态力学特性随时间的变化规律, 并通过 SEM、NMR、XRF 等从微观角度分析灰岩孔隙度、微观形貌及矿物成分等随腐蚀损伤度的变化规律。Li 等<sup>[13]</sup>、Lin 等<sup>[14]</sup>、Zhang 等<sup>[15]</sup>从微-宏观角度分析了化学腐蚀对灰岩、砂岩试件孔隙度、孔隙结构、破裂过程、变形及强度的影响, 表明水化学溶液的侵蚀对岩石的损伤破坏具有重要影响。然而随着研究的不断深入, 学者们发现除水化学溶液侵蚀对岩石的损伤破坏有着重要影响以外, 矿物成分对岩石物理力学特性亦有重要影响<sup>[16-20]</sup>, 特别是在水化学溶液侵蚀岩石过程中, 矿物成分溶解特性各不相同, 岩石侵蚀破坏过程受多种矿物成分的共同影响<sup>[21-24]</sup>。但现在针对水化学侵蚀下不同矿物成分岩石的侵蚀研究尚少, 因而需针对水化学溶液侵蚀下不同矿物成分含量的岩石展开深入研究。

本文以灰岩、方解石为研究对象, 配置不同的酸性水化学溶液, 研究酸性水化学溶液侵蚀下不同矿物成分含量灰岩的溶解特性及力学损伤特性, 并在此基础上研究灰岩的损伤机理。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验准备

试验采用两种不同矿物成分含量的岩石。一种为取自龙门石窟所在区域东山的灰岩, 另一种为取自石家庄市灵寿县秋山的方解石。本试验中为了方便区分不同矿物成分含量的灰岩, 将方解石含量大于 95% 的灰岩称为方解石。

通过 X 射线衍射试验获得灰岩、方解石矿物成分含量, X 射线衍射结果如图 1 所示; 通过 MDI JADE 软件对 X 射线衍射数据进行分析, 分别获得灰岩、方解石岩样矿物成分及含量, 其矿物成分含量见表 1。

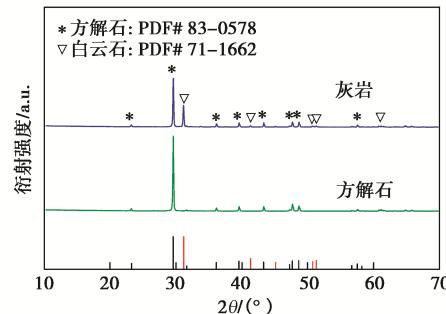


图 1 试样 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of rock samples

表 1 岩石试样矿物成分及含量

Table 1 Mineral composition and content of rock samples (%)

岩石种类	方解石	白云石	其他
灰岩	75.1	22.6	2.3
方解石	97.2	—	2.8

由图 1 及表 1 可知, 灰岩试样中矿物成分主要为方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 和白云石 ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), 其中方解石含量为 75.1%, 白云石为 22.6%; 方解石试样中矿物成分主要为方解石, 其含量为 97.2%。

选取完整性好、无明显缺陷的岩块, 根据《工程岩体试验方法标准: GB/T 50266—2013》<sup>[25]</sup>要求, 通过钻芯、切割、打磨等工序将岩块加工成直径 50 mm, 高 100 mm 的圆柱形标准试件。为提高岩石试样物理力学参数的可对比性, 避免各向异性等因素的影响, 所有岩样均取自于同一岩块, 同时通过测定纵波波速挑选波速相近的岩样作为最终试验试样。

### 1.2 水化学溶液配制

随着洛阳市工业化及城市化的发展, 酸雨现象愈加频繁, 对石质文物的侵蚀破坏作用愈加严重<sup>[26]</sup>。根据洛阳市大气降水监测资料显示, 洛阳市雨水 pH 值为 4.38~7.80。为了加速水化学溶液侵蚀岩石试样的过程, 便于在短时间内研究其损伤特性, 试验中溶液的 pH 主要取 4 和 6。龙门石窟水溶液的离子成分复杂, 主要离子成分为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  等<sup>[10]</sup>。考虑石窟区水溶液的主要离子成分, 配置表 2 所示水化学溶液, 并取蒸馏水作为试验对照组。

### 1.3 试验过程

首先对自然状态下灰岩、方解石试件的密度、相对质量密度、含水率及纵波波速进行测试, 经计算得到其孔隙度, 其物理参数如表 3 所示。然后将灰岩、方解石试件分别浸泡于表 2 所示的水化学溶液中, 各

试件浸泡溶液均为 500 mL。在水化学溶液侵蚀试件过程中, 使用精密酸度计测试仪对水化学溶液 pH 值进行测定, pH 值测定原则为: 第 1 天每隔 1 h 测一次, 第 2 天每隔 2 h 测一次, 待反应稳定后, 每隔 10 d 测定一次。在水化学溶液 pH 值测定期间, 通过 EDTA 滴定法分别对 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 d 水化学溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度进行测试。水化学溶液离子浓度测定完成后, 采用 RMT-301 试验设备分别对自然状态及浸泡时长为 30, 90, 150 d 的灰岩、方解石试件进行单轴压缩试验。

表 2 水化学溶液的配制

Table 2 Artificially made chemical solutions for tests

名称	浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	pH 值
蒸馏水	—	6.6
NaCl 溶液	0.01	4, 6
CaCl <sub>2</sub> 溶液	0.01	6

表 3 试件基本物理参数

Table 3 Basic physical parameters of specimens

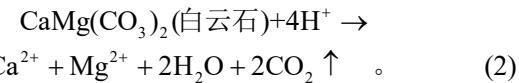
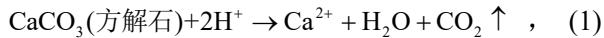
岩石种类	质量/g	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	相对质量密度	含水率/%	孔隙度/%	纵波波速/(m·s <sup>-1</sup> )
灰岩	511.571	2.717	2.727	0.021	0.35	5181
方解石	510.123	2.680	2.746	0.008	2.40	5067

## 2 化学测试结果及分析

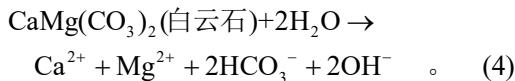
### 2.1 水化学溶液 pH 值变化规律及分析

图 2 为水化学溶液 pH 值随时间的变化规律, 图中数据点为 pH 测试试验所得结果。可以看出, 在水化学溶液侵蚀灰岩、方解石试件过程中, 水化学溶液 pH 值均呈现为先迅速上升, 达到峰值后平稳下降最终逐渐趋于稳定的变化趋势。

灰岩、方解石试件刚刚浸泡在 pH=4 的 NaCl 溶液时, 试件矿物成分与水化学溶液中 H<sup>+</sup>迅速反应, 矿物成分不断被侵蚀破坏, 水化学溶液中 H<sup>+</sup>迅速被消耗, 导致水化学溶液 pH 值迅速增加, 其化学反应方程式为



浸泡 1 d 后, 水化学溶液 pH 值开始下降, 这是由于 H<sup>+</sup>侵蚀岩石试件过程中生成的 CO<sub>2</sub> 不断溶于水, 生成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 导致水化学溶液 pH 持续下降; 浸泡 25~30 d 后, 随着 CO<sub>2</sub> 逐渐被消耗殆尽, 水化学溶液 pH 值逐渐趋于稳定, 试件的矿物成分与水化学溶液进行水解反应, 水解反应过程中不断生成 OH<sup>-</sup>, 导致水化学溶液最终呈现为碱性, 其化学反应方程为



在研究范围内, pH=6 的 NaCl 溶液、蒸馏水侵蚀试件过程中, 溶液 pH 值亦呈现出相同的变化趋势; pH=6 CaCl<sub>2</sub> 溶液由于同离子效应抑制溶液侵蚀破坏岩石速率, 其 pH 值增加趋势较为缓慢。

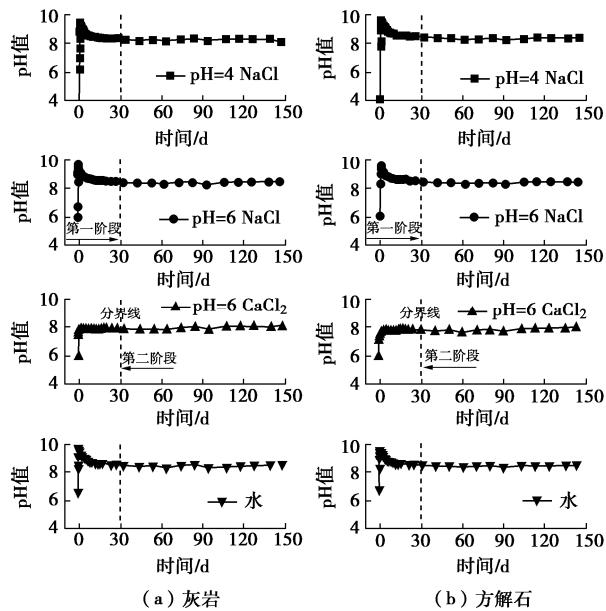


图 2 水化学溶液 pH 值与侵蚀时间关系图

Fig. 2 Relationship between pH value and erosion time for specimens eroded by chemical solution

### 2.2 水化学溶液离子浓度变化规律

表 4, 5 分别为灰岩、方解石试件在不同水化学溶液侵蚀不同时间下溶液  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度测试结果。

表 4 浸泡灰岩试件不同时间下水化学溶液  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度Table 4 Concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in chemical solution of soaked limestone specimens at different time

离子种类	浸泡时长/d	离子浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )			
		pH=4 NaCl	pH=6 NaCl	pH=6 CaCl <sub>2</sub>	蒸馏水
$\text{Ca}^{2+}$	10	0.2767	0.2029	0.0516	0.2011
	20	0.5065	0.3628	0.0573	0.3240
	30	0.6673	0.5227	0.0619	0.3978
	60	0.9163	0.7871	0.0690	0.6447
	90	0.9701	0.8485	0.0757	0.7348
	120	1.0159	0.8839	0.0765	0.7886
	150	1.0592	0.9260	0.0782	0.8455
$\text{Mg}^{2+}$	10	0.0553	0.0369	0.0017	0.0321
	20	0.0892	0.0594	0.0018	0.0534
	30	0.1015	0.0813	0.0018	0.0640
	60	0.1391	0.1194	0.0021	0.1038
	90	0.1472	0.1312	0.0024	0.1173
	120	0.1566	0.1369	0.0024	0.1243
	150	0.1682	0.1401	0.0024	0.1361

表 5 浸泡方解石试件不同时间下水化学溶液  $\text{Ca}^{2+}$  浓度

Table 5 Concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  in chemical solution of soaked calcite specimens at different time

离子种类	浸泡时长/d	离子浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )			
		pH=4 NaCl	pH=6 NaCl	pH=6 CaCl <sub>2</sub>	蒸馏水
$\text{Ca}^{2+}$	10	0.3035	0.2275	0.0541	0.2460
	20	0.5273	0.4612	0.0586	0.2767
	30	0.6210	0.5534	0.0610	0.4243
	60	0.8148	0.7133	0.0649	0.5165
	90	0.8608	0.7440	0.0664	0.6272
	120	0.8983	0.7694	0.0679	0.6456
	150	0.9169	0.7934	0.0686	0.7071

注: 方解石试件矿物成分中不含白云石, 溶解过程中未产生  $\text{Mg}^{2+}$ 。

根据表 4, 5 的测试结果, 分别建立灰岩、方解石试件在不同水化学溶液侵蚀下溶解动力学方程:

$$C_t = 1 - e^{-0.85a^2 \left(\frac{t}{30}\right)^a}, \quad (5)$$

$$C_t = 1 - e^{-1.26a \left(\frac{t}{30}\right)^a}. \quad (6)$$

式中  $C_t$  为不同时间下溶液中钙离子浓度 (mmol/L);  $a$  为水化学溶液侵蚀溶解速率常数;  $t$  为水化学溶液对试件的侵蚀时间 (d)。

表 6 给出了灰岩、方解石试件在不同水化学溶液侵蚀溶解速率相关系数。其中,  $a$  值反映不同水化学溶液侵蚀下试件的溶解速率, 试件在水化学溶液中溶解速率与  $a$  值呈正相关关系。可以看出, 浸泡试件水化学溶液中离子浓度随着浸泡时间的增加均呈幂函数上升趋势。

表 6 试件在不同水化学溶液中溶解速率常数及相关系数

Table 6 Dissolution rate constants and correlation coefficients of specimens eroded by chemical solutions

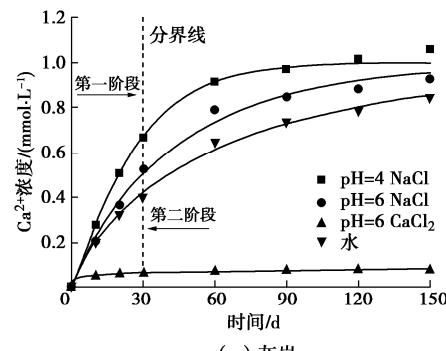
水化学溶液	灰岩		方解石	
	$a$	$R^2$	$a$	$R^2$
pH=4 NaCl	1.1442	0.9960	0.7308	0.9931
pH=6 NaCl	0.9115	0.9929	0.5703	0.9719
pH=6 CaCl <sub>2</sub>	0.2619	0.9548	0.0503	0.9909
蒸馏水	0.7972	0.9968	0.4405	0.9675

### 2.3 水化学溶液离子浓度变化规律分析

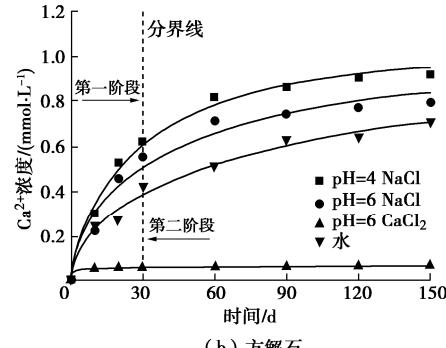
图 3 为不同水化学溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度随时间的变化规律。图 3 中数据点为离子浓度测试试验所得结果, 曲线分别为式 (5), (6) 拟合所得。可以看出, 不同水化学溶液侵蚀下溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加趋势各不相同。其中, pH=4 时 NaCl 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加最快, 当侵蚀时间为 30, 90, 150 d 时, 浸泡灰岩试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度分别增加了 0.6673, 0.3028, 0.0891 mmol/L; pH=6 时 aCl<sub>2</sub> 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加最慢, 当侵蚀时间为 30, 90, 150 d 时, 浸泡灰岩试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度分别增加了 0.0631, 0.0126, 0.0025 mmol/L; 其他水化学溶液侵蚀下灰岩试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度介于

两者之间。在研究范围内, 当溶液浓度、pH 值均相同时, 灰岩试件在 NaCl 溶液中的溶解速率最大, 蒸馏水次之, CaCl<sub>2</sub> 最弱; 当化学成分相同时, 灰岩试件溶解速率随溶液酸性增加而增加。方解石试件在水化学溶液中的溶解特性亦呈现相同变化规律。

由图 3 还可以看出, 酸性水化学溶液侵蚀过程中, 水化学溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加的速率在逐渐减小。其中, 灰岩试件在 pH=4 时 NaCl 溶液侵蚀 0~30 d 中, 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度每 30 d 上升量值为 0.6673 mmol/L; 在 30~150 d 中, 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度每 30 d 上升速量值为 0.0980 mmol/L。对比可知, 0~30 d 内灰岩试件的溶解速率要远远大于 30~150 d 内的溶解速率。基于 2.1 节灰岩、方解石试件在酸性水化学溶液侵蚀下溶液 pH 值变化规律及 2.3 节试件溶解速率变化规律, 试件在酸性水化学溶液中溶解破坏过程分为两个阶段: 第一阶段 (0~30 d) 为酸岩反应阶段, 酸性水化学溶液中  $\text{H}^+$  与灰岩、方解石试件快速反应; 第二阶段 (30~150 d) 为水解反应阶段, 水化学溶液中蒸馏水与灰岩、方解石试件间的溶蚀反应。



(a) 灰岩



(b) 方解石

图 3 水化学溶液  $\text{Ca}^{2+}$  浓度与侵蚀时间关系图

Fig. 3 Relationship between concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and erosion time for specimens eroded by chemical solution

图 4 为灰岩、方解石试件在 pH=4 的 NaCl 溶液侵蚀下离子浓度随时间变化规律。由图 4 可知, 灰岩、方解石试件在 pH=4 的 NaCl 溶液侵蚀第一阶段前中期, 灰岩试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度上升速率低于方解石试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度上升速率。其中, 在 pH=4 时 NaCl

溶液侵蚀时间为 10, 20 d 时, 浸泡灰岩试件溶液  $\text{Ca}^{2+}$  浓度每 10 d 上升速量值分别为 0.2767, 0.2533 mmol/L; 浸泡方解石试件溶液  $\text{Ca}^{2+}$  浓度每 10d 上升量值分别为 0.3035, 0.2636 mmol/L。对比可知, 灰岩试件在酸性水化学溶液中溶解速率低于方解石试件溶解速率。随着溶液中  $\text{H}^+$  消耗, 在第一阶段后期与第二阶段中, 灰岩试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度上升速率逐渐高于方解石试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度上升速率。在 pH=4 NaCl 溶液侵蚀时间为 30, 90, 150 d 时, 浸泡灰岩试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度每 10 d 上升量值分别为 0.2224, 0.1078, 0.0706 mmol/L; 浸泡方解石试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度每 10 d 上升量值分别为 0.2070, 0.0956, 0.0611 mmol/L。对比可知, 灰岩试件水解反应速率高于方解石试件。

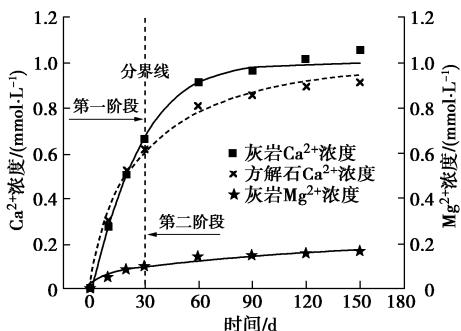


图 4 灰岩、方解石试件在 pH=4 时 NaCl 溶液中离子浓度与侵蚀时间关系

Fig. 4 Relationship between ion concentration and erosion time for different rock specimens eroded by chemical solution

对比分析表 4, 5 中灰岩、方解石试件在不同水化学溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度可得, 最终的灰岩试件浸泡溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度均大于方解石试件。这是由于在水化学溶液侵蚀第二阶段中, 灰岩试件与蒸馏水间水解反应速率大于方解石试件所导致的。

## 2.4 水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石溶解破坏机理

灰岩试件的酸岩反应速率小于方解石试件主要与其矿物成分有关。灰岩试件中主要矿物成分为方解石和白云石, 方解石试件中矿物成分主要为方解石。从晶体化学的角度来分析, 方解石与白云石晶体结构相似, 不同之处在于方解石晶体结构中半数  $\text{Ca}^{2+}$  空间位置在白云石中被  $\text{Mg}^{2+}$  所占据, 其晶体结构如图 5 所示。

方解石与白云石晶体中离子电荷相同, 但白云石的离子半径却小于方解石, 根据 Born-Landé 方程

$$E = \frac{N_A M z^+ z^- q_e^2}{4\pi\epsilon_0\gamma_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (7)$$

可知, 晶格能与离子电荷成正比, 与离子半径成反比, 因而白云石的晶格能大于方解石。矿物成分晶格能越大, 其晶体稳定性越高, 离子键越强, 与酸性水化学溶液的反应速率越慢。所以方解石晶体的溶解速率要

大于白云石晶体, 灰岩试件在酸性水化学溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加速率低于方解石试件溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加速率, 其化学反应方程见式 (1), (2)。

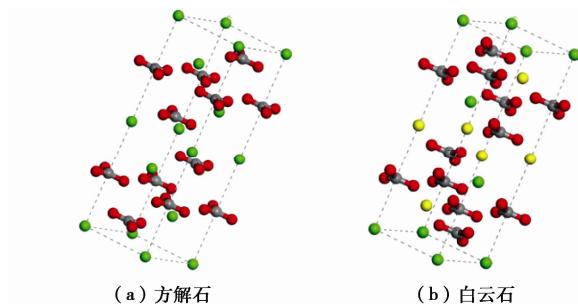


图 5 单胞晶体结构模型

Fig. 5 Model for crystal structure

灰岩试件水解反应速率大于方解石试件亦与矿物成分有关。灰岩试件与蒸馏水进行水解反应过程中, 灰岩试件矿物成分中白云石晶体的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  脱离原来晶体中位置转移进入水溶液, 溶液中溶解的  $\text{Mg}^{2+}$  所带来的盐效应加速了灰岩试件中方解石溶解速率; 而方解石试件中矿物成分主要为方解石, 其溶蚀过程中仅有  $\text{Ca}^{2+}$  溶蚀进入水溶液, 因而不存在溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  所带来的盐效应, 所以方解石试件的水解反应速度要小于灰岩。白云石、方解石水解反应方程见式 (3), (4)。

## 3 力学试验结果及分析

### 3.1 水化学溶液侵蚀下试件强度损伤规律

对自然状态下及浸泡 30, 90, 150 d 的灰岩、方解石试件进行单轴压缩试验。自然状态下灰岩、方解石试件的抗压强度分别为 124.796, 78.701 MPa, 不同水化学溶液侵蚀不同时间下灰岩、方解石试件的抗压强度如表 7 所示。

表 7 不同水化学溶液侵蚀不同时间下试件抗压强度

Table 7 Uniaxial compressive strengths of specimens eroded by different chemical solutions at different time

水化学 溶液	抗压强度/MPa					
	灰岩			方解石		
	30 d	90 d	150 d	30 d	90 d	150 d
pH=4NaCl	115.179	105.558	96.197	71.766	65.988	63.234
pH=6NaCl	118.298	109.685	101.486	72.371	68.317	65.942
pH=6CaCl <sub>2</sub>	120.425	113.333	106.683	75.343	73.580	72.756
蒸馏水	119.437	112.985	104.194	76.974	72.576	71.325

由表 7 可知, 在不同化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件抗压强度均有不同程度的下降。根据表 7 的试验结果, 基于自然状态下灰岩、方解石试件的抗压强度, 分别建立水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件抗压强度随时间变化的损伤方程:

$$\sigma_t = \sigma_0 - bt^{0.6962}, \quad (8)$$

$$\sigma_t = \sigma_0 - bt^{0.5943}, \quad (9)$$

式中  $\sigma_t$  为化学侵蚀不同时间后试件的抗压强度 (MPa);  $\sigma_0$  为自然状态下试件的抗压强度 (MPa);  $b$  为水化学溶液对试件强度侵蚀破坏系数;  $t$  为水化学溶液对试件的侵蚀时间 (d)。

表 8 水化学溶液侵蚀下试件强度损伤相关系数

Table 8 Correlation coefficients of strength damage of specimens under chemical solution erosion

水化学 溶液	灰岩		方解石	
	$b$	$R^2$	$b$	$R^2$
pH=4NaCl	0.8649	0.9987	0.8275	0.9887
pH=6NaCl	0.6890	0.9943	0.6874	0.9785
pH=6CaCl <sub>2</sub>	0.5275	0.9858	0.3312	0.9461
蒸馏水	0.5859	0.9768	0.3777	0.9550

表 8 为灰岩、方解石试件在不同水化学溶液侵蚀下其强度损伤的相关系数。其中,  $b$  值反映不同水化学溶液对试件侵蚀损伤破坏程度, 水化学溶液对试件的损伤破坏程度随着  $b$  值增大而增大。还可以看出, 水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件抗压强度随着浸泡时间的增加呈幂函数下降趋势。

### 3.2 不同水化学溶液对试件强度的影响及分析

图 6 为不同水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件单轴抗压强度随浸泡时长增加的劣化规律。图 6 中数据点为单轴压缩试验所得, 曲线分别由式 (8), (9) 拟合所得。可以看出, 不同水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件单轴抗压强度下降程度各不相同。

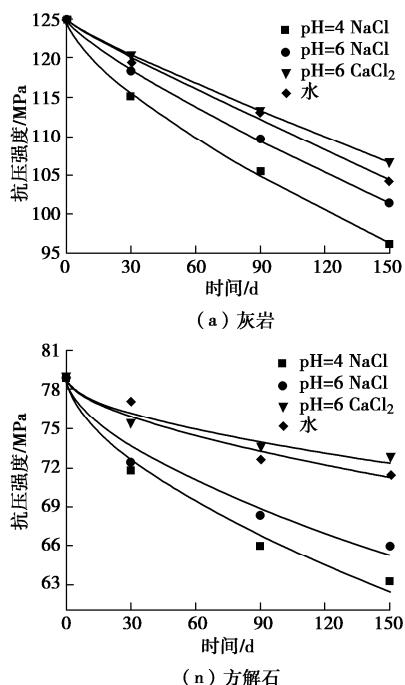


图 6 水化学溶液侵蚀下试件抗压强度与侵蚀时间关系

Fig. 6 Relationship between uniaxial compressive strength and erosion time for specimens eroded by chemical solution

其中, pH=4 的 NaCl 溶液中灰岩试件抗压强度下降最快, 当侵蚀时间为 30, 90, 150 d 时, 灰岩试件抗压强度分别降低了 7.71%, 15.42%, 22.92%; pH=6 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液中灰岩试件抗压强度下降最慢, 当侵蚀时间为 30, 90, 150 d 时, 灰岩试件抗压强度分别降低了 3.50%, 9.19%, 14.51%; 其他水化学溶液侵蚀下灰岩试件抗压强度均介于两者之间。方解石试件在水化学溶液侵蚀下抗压强度亦呈现相同的劣化规律。

从图 6 还可以看出, 在酸性水化学溶液及蒸馏水的侵蚀破坏下, 灰岩试件抗压强度劣化程度要高于方解石试件。在 pH=4 的 NaCl 溶液、pH=6 的 NaCl 溶液、pH=6 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液及蒸馏水侵蚀 150 d 时, 灰岩试件的抗压强度分别降低了 22.92%, 18.68%, 14.51%, 16.51%; 对应水化学溶液侵蚀 150 d 方解石试件的抗压强度分别降低了 19.65%, 16.21%, 7.55%, 9.37%。由此可知, 在酸性水化学溶液及蒸馏水的侵蚀破坏下, 灰岩试件最终损伤破坏程度均大于方解石试件。这是因为灰岩试件在水化学溶液侵蚀过程中其水解反应速率强于方解石试件, 灰岩内部矿物晶体结构遭受破坏的程度较方解石试件更高, 因而其强度劣化更严重。

### 3.3 水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石强度损伤机理

图 7 为酸性水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件抗压强度劣化趋势与溶液中离子浓度变化规律间对应关系。由图可知, 水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件力学特性劣化规律与其化学溶解行为呈现出良好的相关性, 灰岩、方解石试件抗压强度随着溶液离子浓度增加而逐渐降低。

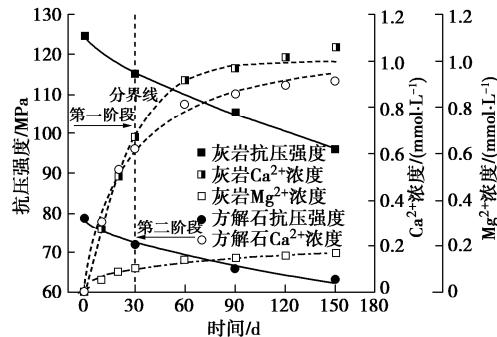


图 7 酸性水化学侵蚀下试件抗压强度与溶液离子浓度关系

Fig. 7 Relationship between ion concentration and compressive strength for specimens eroded by chemical solution

在 pH=4 的 NaCl 溶液侵蚀试件第一阶段中 (0~30 d), 灰岩、方解石试件浸泡溶液中 Ca<sup>2+</sup> 浓度每 30 d 上升量值分别为 0.6673, 0.6210 mmol/L, 灰岩、方解石试件每 30 d 抗压强度平均下降幅度分别为 7.71%, 8.81%; 在溶液侵蚀的第二阶段中 (30~150 d), 灰岩、方解石试件浸泡溶液中 Ca<sup>2+</sup> 浓度每 30 d 上升量值分别

为 0.0980, 0.0740 mmol/L, 灰岩、方解石试件每 30 d 抗压强度平均下降幅度分别为 4.12%, 2.97%。可以看出, 第一阶段浸泡灰岩、方解石试件溶液中离子浓度上升速率、强度损伤程度均大于第二阶段。这是由于在酸性水化学溶液侵蚀过程中, 灰岩、方解石试件酸岩反应速率大于其水解反应速率, 试件中矿物晶体结构损伤破坏速率随侵蚀阶段的进行而逐渐降低, 其力学损伤程度亦随之下降。

从图 7 还可以看出, 第一阶段前中期浸泡灰岩溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度上升速率小于方解石试件, 随着水解反应的进行, 第二阶段中灰岩溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度上升速率大于方解石试件。综上所述, 酸性水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石力学特性劣化与其化学溶解特性息息相关, 其力学损伤规律与溶解动力学行为之间呈现良好的相关性。

## 4 结 论

为研究酸性水化学溶液侵蚀下不同矿物成分含量灰岩的溶解特性及力学损伤特性, 配置了不同酸性水化学溶液, 对灰岩、方解石试样展开侵蚀试验, 通过对酸性水化学溶液侵蚀下不同时间灰岩、方解石试件进行溶解动力学试验及力学试验, 得到以下 5 点结论。

(1) 基于灰岩、方解石试件在酸性水化学溶液侵蚀下溶液 pH 值及其溶解速率变化规律, 试件在酸性水化学溶液中的溶解过程分为两个阶段: 第一阶段 (0~30 d), 酸岩反应阶段; 第二阶段 (30~150 d), 水解反应阶段。

(2) 不同矿物成分含量对灰岩溶解特性有着重要影响。在酸性水化学溶液侵蚀过程中, 灰岩的酸岩反应速率小于方解石, 但其水解反应速率大于方解石, 最终灰岩溶解破坏程度大于方解石。

(3) 酸性水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件的力学损伤规律与其溶解动力学行为之间呈现良好的相关性。酸性水化学溶液侵蚀过程中, 酸岩反应阶段灰岩试件强度损伤程度低于方解石试件, 随着水解反应的进行, 灰岩试件最终的强度损伤程度均大于方解石试件。

(4) 在对酸性水化学溶液中离子浓度和时间关系研究的基础上, 建立了灰岩、方解石试件的溶解动力学方程。浸泡试件水化学溶液中离子浓度随着浸泡时间的增加呈幂函数上升趋势。

(5) 根据试验结果, 建立了酸性水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石的强度损伤方程。不同水化学溶液侵蚀下灰岩、方解石试件抗压强度随着浸泡时间的增加呈幂函数下降趋势。

## 参考文献:

- [1] 宋战平, 程 昽, 杨腾添, 等. 渗透压作用对灰岩孔隙结构演化规律影响的试验研究[J]. 岩土力学, 2019, **40**(12): 4607~4619, 4463. (SONG Zhan-ping, CHENG Yun, YANG Teng-tian, et al. Experimental study of the influence of osmotic pressure on pore structure evolution in limestone[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(12): 4607~4619, 4463. (in Chinese))
- [2] 黄波林, 殷跃平, 张枝华, 等. 三峡工程库区岩溶岸坡消落带岩体劣化特征研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2019, **38**(9): 1786~1796. (HUANG Bo-lin, YIN Yue-ping, ZHANG Zhi-hua, et al. Study on deterioration characteristics of shallow rock mass in water level fluctuation zone of karst bank slopes in Three Gorges Reservoir area[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2019, **38**(9): 1786~1796. (in Chinese))
- [3] PAN Y, WU G, ZHAO Z M, et al. Analysis of rock slope stability under rainfall conditions considering the water-induced weakening of rock[J]. Computers and Geotechnics, 2020, **128**: 103806.
- [4] LUO S L, JIN X G, HUANG D. Long-term coupled effects of hydrological factors on kinematic responses of a reactivated landslide in the Three Gorges Reservoir[J]. Engineering Geology, 2019, **261**: 105271.
- [5] WANG J, ZHANG Y, QIN Z, et al. Analysis method of water inrush for tunnels with damaged water-resisting rock mass based on finite element method-smooth particle hydrodynamics coupling[J]. Computers and Geotechnics, 2020, **126**: 103725.
- [6] 李光雷,蔚立元,苏海健,等. 化学腐蚀灰岩 SHPB 冲击力学性能研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2018, **37**(9): 2075~2083. (LI Guang-lei, WEI Li-yuan, SU Hai-jian, et al. Dynamic properties of corroded limestone based on SHPB[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2018, **37**(9): 2075~2083. (in Chinese))
- [7] HYUNSANG Y, YOUNGMIN K, WONSUK L, et al. Dynamic corroded limestone properties of based on SHPE[J]. Journal of Petroleum Ence and Engineering, 2018, **168**: 478~494.
- [8] FANG X Y, XU J Y, WANG P X. Compressive failure characteristics of yellow sandstone subjected to the coupling effects of chemical corrosion and repeated freezing and thawing[J]. Engineering Geology, 2018, **233**: 160~171.
- [9] 张站群,蔚立元,李光雷,等. 化学腐蚀后灰岩动态拉伸力

- 学特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, **42**(6): 1151 - 1158. (ZHANG Zhan-qun, YU Li-yuan, LI Guang-lei, et al. Experimental research on dynamic tensile mechanics of limestone after chemical corrosion[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, **42**(6): 1151 - 1158. (in Chinese))
- [10] 丁梧秀, 陈建平, 徐 桃, 等. 化学溶液侵蚀下灰岩的力学及化学溶解特性研究[J]. 岩土力学, 2015, **36**(7): 1825 - 1830. (DING Wu-xiu, CHEN Jian-ping, XU Tao, et al. Mechanical and chemical characteristics of limestone during chemical erosion[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, **36**(7): 1825 - 1830. (in Chinese))
- [11] 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, **34**(5): 979 - 985. (DING Wu-xiu, XU Tao, WANG Hong-yi, et al. Experimental study on mechanical properties of limestone under chemical solution and freezing-thawing process[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, **34**(5): 979 - 985. (in Chinese))
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] LIN Y, ZHOU K P, GAO R G, et al. Influence of chemical corrosion on pore structure and mechanical properties of sandstone[J]. Geofluids, 2019: 1 - 15.
- [15] ZHANG J, DENG H W, TAHERI A, et al. Degradation of physical and mechanical properties of sandstone subjected to freeze-thaw cycles and chemical erosion[J]. Cold Regions Science and Technology, 2018, **155**: 37 - 46.
- [16] LI H M, LI H G, WANG K L, et al. Effect of rock composition microstructure and pore characteristics on its rock mechanics properties[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, **28**(2): 303 - 308.
- [17] 吴永胜, 谭忠盛, 余贤斌, 等. 龙门山北段千枚岩强度及变形特性对比试验研究[J]. 岩土工程学报, 2017, **39**(6): 1106 - 1114. (WU Yong-sheng, TAN Zhong-sheng, YU Xian-bin, et al. Comparative tests on strength and deformation of phyllite of northern tunnels of Longmen Mountains[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, **39**(6): 1106 - 1114. (in Chinese))
- [18] LI Q, LI J P, DUAN L C, et al. Prediction of rock abrasivity and hardness from mineral composition[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2021, **140**(2): 104658.
- [19] LI M, GUO Y H, WANG H C, et al. Effects of mineral composition on the fracture propagation of tight sandstones in the Zizhou area, east Ordos Basin, China[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, **78**: 103334.
- [20] ZHANG W Q, LÜ C. Effects of mineral content on limestone properties with exposure to different temperatures[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, **188**: 106941.
- [21] 陈如冰, 罗明明, 罗朝晖, 等. 三峡地区碳酸盐岩化学组分与溶蚀速率的响应关系[J]. 中国岩溶, 2019, **38**(2): 258 - 264. (CHEN Ru-bing, LUO Ming-ming, LUO Zhao-hui, et al. Response relationship between chemical composition and dissolution rate of carbonate rocks in the Three Gorges area[J]. Carsologica Sinica, 2019, **38**(2): 258 - 264. (in Chinese))
- [22] LIU Y Q, SUN C, XIONG Y, et al. Kinetics study of surface reaction between acid and sandstone based on the rotation disk instrument[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2020, **55**(6): 765 - 777.
- [23] MARIENI C, MATTER J M, TEAGLE D A H. Experimental study on mafic rock dissolution rates within CO<sub>2</sub>-seawater-rock systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, **272**: 259 - 275.
- [24] IVANISHIN I B, NASR-EL-DIN H A. Effect of calcium content on the dissolution rate of Dolomites in HCl acid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, **202**: 108463.
- [25] 工程岩体试验方法标准: GB/T 50266—2013[S]. 2013. (Engineering Rock Mass Test Method Standard: GB/T 50266 —2013[S]. 2013. (in Chinese))
- [26] 王金华, 陈嘉琦. 我国石窟寺保护现状及发展探析[J]. 东南文化, 2018(1): 6 - 14, 127. (WANG Jin-hua, CHEN Jia-qi. Current stalls and future development of cave temples protection in China[J]. Southeast Culture, 2018(1): 6 - 14, 127. (in Chinese))