

# 酸雨环境下砂岩的物理化学性质变化规律分析

霍润科, 李静, 辛宏伟, 王博

(西安建筑科技大学土木工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 模拟室内加速腐蚀试验, 研究了砂岩腐蚀不同阶段的物理力学性质变化规律及化学腐蚀机理, 用定义的质量损失率、孔隙率和纵波波速来描述砂岩与不同浓度 HCl 溶液反应的快慢程度并相互验证。试验结果表明, 随浸泡时间延续质量损失率、孔隙率及纵波波速的关系呈现出阶段性特征, 第 40 d 时 pH=2、pH=3.5 及 pH=5 的酸溶液中质量损失率分别达到最大值为 0.432%、0.405% 和 0.281%; 在 0~30 d 岩样孔隙产生较明显, 纵波波速变化率也较大, 30 d 之后岩样孔隙率增加缓慢, 随之波速增加也较缓慢最终趋于平稳; 第一阶段 pH=2 溶液中  $\text{Na}^+$  离子溶解速率在初期最大为 264.78 mol/d, pH=3.5 及 pH=5 溶液  $\text{Na}^+$  离子溶解速率在中期达到最大值, 分别为 102.28 mol/d 和 79.67 mol/d, pH=2 的 HCl 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率最大为 489.50 mol/d, 分别是 pH=3.5 及 pH=5 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率的 5 倍和 4 倍。

**关键词:** 砂岩试样; 质量损失率; 孔隙率; 纵波波速;  $\text{Na}^+$  溶解速率;  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率

中图分类号: TU45

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2016)02-0165-06

## Regularity analysis on corrosion progressive and physical-chemical characteristic of sandstone subjected to Acid Rain

HUO Runke, LI Jing, XIN Hongwei, WANG Bo

(School of Civil Engineering, Xi'an Univ.of Arch.&Tech., Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Simulated indoor accelerated corrosion tests to study chemical corrosion and the variation mechanism of physical-mechanical properties of sandstone at different stages. With the mass loss rate, porosity and P-wave velocity to describe reaction velocity in different concentrations of HCl solution and mutual authentication. The test results show that the relationship of the mass loss rate, porosity and P-wave velocity exhibit phase features with the immersion time. In 40 days the mass loss rate of pH=2, pH=3.5 and pH=5 acid solution reaches a maximum to 0.432%, 0.405% and 0.281%; in 0~30 days the porosity of rock sample produces more obvious, changing of P-wave velocity rate is larger, after 30 days the porosity of rock sample increases slowly, P-wave velocity changes slowly and finally tends to smooth; the first stage,  $\text{Na}^+$  dissolution rate of pH=2 solution is up to 264.78 mol / d in the initial,  $\text{Na}^+$  dissolution rate of pH=3.5 and pH=5 solution reaches maximum respectively in the middle, 102.28 mol/d and 79.67 mol/d,  $\text{Ca}^{2+}$  dissolution rate of pH=2 HCl solution is up to 489.50 mol/d, which is 5 times and 4 times in pH=3.5 and pH=5 solution.

**Key words:** sandstone sample; mass loss rate; porosity; P-wave velocity;  $\text{Na}^+$  dissolution rate;  $\text{Ca}^{2+}$  dissolution rate

酸雨是指降水或大气中气体的 PH 值小于界限值 5.6, 并呈现为酸性的环境。它不仅危害人类健康, 腐蚀文物古迹及建筑物, 而且破坏了生态系统, 酸雨如今已成为全球关注的环境问题<sup>[1-2]</sup>。为此, 许多学者从不同层面针对岩石类材料在酸性环境中的影响做了大量的研究。周骏一<sup>[3]</sup>模拟酸雨环境, 研究了酸雨对乐山大佛基岩的影响, 结果表明酸雨对砂岩溶蚀从表面逐渐向内部发展, 而且溶蚀速率越快, 溶蚀危害越大。谢绍东等<sup>[4]</sup>模拟酸雨对砂浆的影响, 发现酸雨对砂浆的影响是由  $\text{H}^+$  侵蚀引起溶解腐蚀和  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀引起膨胀腐蚀, 材料的损坏是  $\text{H}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  共同作用的结果。崔振昂等<sup>[5]</sup>研究了  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子的释放与岩样溶失量的对应关

系, 研究认为溶蚀过程中, 矿物成分复杂的碳酸盐岩比成分较单一的碳酸盐岩溶蚀速率更快一些。罗孝俊等<sup>[6-8]</sup>从岩石溶解反应的机理及离子形态在溶液中分布的热力学角度出发, 论述了 pH 值对岩样在流体中溶解度的影响, 石英在中性溶液中的溶解作用比在酸性溶液中强, 而长石则正好相反, 斜长石中的钙组分最先溶解, 其次才是钠长石组分的溶解。汤连生<sup>[9]</sup>从化学成分分析理论和能量观点的角度出发, 分析了不同阶段溶液与岩石反应的溶解作用与沉淀作用、吸附作用与氧化还原作用, 认为水化学作用在岩石的腐蚀过程中, 使岩石的内聚能不断减少, 最终达到岩石最低的能量状态。邓华锋<sup>[10]</sup>等研究了饱水度对砂岩纵波波速及强度的影响, 得

出纵波波速与饱水度具有明显的非线性关系。霍润科<sup>[11]</sup>模拟强酸环境下砂岩的加速腐蚀过程,分析其物理化学及力学特性,建立宏细观腐蚀模型。综上所述,目前岩石宏细观损伤及裂隙演化规律研究取得了较大进展,而对溶液中化学成分的实时跟踪和监测所做的工作相对较少,酸性溶液腐蚀的不同现象对岩石物理力学性质的影响的研究目前正在探索之中。为此,论文选取水利土木工程中经常遇到的砂岩,配制不同浓度的HCl溶液,通过浸泡不同阶段溶液中离子浓度变化的实时监测和分析,得到了砂岩的质量损失率和纵波速度变化率随浸泡时间的变化关系,并分析了不同浸泡时段溶液浓度及其溶液中各阳离子成分的变化,其目的是为酸雨环境作用下岩石物理化学性质分析提供依据和借鉴。

## 1 试验条件及测试

### 1.1 试件的制备与测试

试验所用砂岩岩样取自陕西某水利工程,试验选取了七组岩样,每一组试样由同一层岩块切割加工而成,试样尺寸为50 mm×100 mm的圆柱体。

砂岩岩样为深灰色微粒含钙岩屑长石砂岩,岩石矿物成分主要为石英、长石、方解石、云母、绿泥石以及硅质岩屑、灰岩岩屑,碎屑粒径为0.04~0.3 mm,其中以0.05~0.1 mm为主。碎屑以棱角—次棱角状为主,少量呈次圆状。石英呈细粒不规则粒状,部分石英可见波状消光现象;长石主要为斜长石,聚片双晶较明显;云母主要为黑云母,呈长条形、不规则弯曲状穿插于碎屑粒间;绿泥石多呈细长条状、短片状。填隙物主要为粘土质杂基及方解石、硅质、铁质、绿泥石胶结物,颗粒之间以颗粒支撑为主,呈点状或线状接触,以孔隙式胶结为主。主要矿物成分含量为:石英65%,长石5%,方解石9%,岩屑4%,其他矿物8%,绿泥石1%,粘土质4%,硅质和铁质胶结物3%。

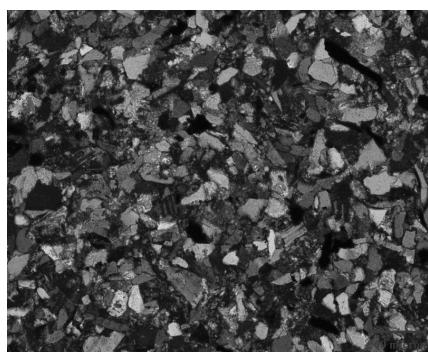


图1 砂岩试样微观显示图及实验选用的砂岩试样图  
Fig.1 Sandstone samples Microscopic and selected in experimental

试验前,对砂岩试样的物理力学指标进行测试。砂岩的密度为2.45~2.48 g/cm<sup>3</sup>,孔隙率为1.52%~1.68%,试样质量为476.6~483.1 g,波速为2 467~3 000 m/s。

### 1.2 酸性溶液配制及试验过程

通过对我国一些主要城市的降水成分分析结果可知,酸雨主要由煤烟型污染引起,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>是阴离子中的主要成分,故试验中所采用的酸性溶液为不同浓度的HCl溶液:pH=2(强酸)、pH=3.5(中酸)和pH=5(弱酸)进行模拟。

试验前测定试样的原始质量、体积及纵波波速,根据试样的密度及纵波波速把试样分为七组,分别放入制配好的七组酸性溶液中。每天测定HCl溶液的pH值,每隔10 d测其酸性溶液中阳离子的浓度,每隔10 d测定每组试样的纵波波速。为加快腐蚀速度,每隔30 d更换一次酸性溶液。溶液pH值的测试选用上海仪电科学公司生产的雷磁pHS-3C酸度计,溶液中阳离子浓度测定采用瑞士万通792 basic IC—阳离子色谱仪,纵波波速测试采用RSM-SY5声波检测仪,换能器频率50 kHz,实验数据由数字信号记录处理仪记录。

## 2 酸性环境下砂岩腐蚀的物理性质试验分析

### 2.1 受酸腐蚀砂岩试样质量随时间的变化关系

岩石是由多种矿物晶粒、孔隙和胶结物组成的天然集合体,含有不同阶次随机分布的微观孔隙和裂隙,随着浸泡腐蚀试验的进行,不同浓度HCl溶液中砂岩试样的质量会发生变化,变化曲线如图2。

为了了解砂岩试样在不同浓度酸性溶液中的损失量,定义了反应质量损失的物理量—质量损失率,质量损失率A为浸泡时段结束时,试样腐蚀后的质量损失量与初始质量的比值。

$$A = \frac{M_{n0} - M_{nt}}{M_{n0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $M_{n0}$  为原始试样烘干质量(g);  $M_{nt}$  为试样  $t$  时刻的烘干质量(g).

由图 2 可以看出: 随着时间的增加, 不同浓度的 HCl 溶液中试样质量损失率变化规律基本一致. 0~30 d 质量损失率随时间逐渐增加, 渗透化学反应发生在岩样表层, 以扩散作用为主, 第 30 天时 pH=2 的 HCl 溶液中质量损失率最大为 0.351%. 30~60 d 质量损失率随时间延续出现先增后减的情况, 第 40 天时 pH=2、pH=3.5 及 pH=5 的 HCl 溶液中质量损失率分别达到最大值为 0.432%、0.405% 及 0.281%, 而后在 40~50 d 基本保持不变, 50 d 以后呈现减小的趋势; 60~90 d 质量损失率出现先减后增的情况, 随着渗透路径的加长, 酸性介质充满孔隙后继续向岩样内部渗透, 第 70 d 时 pH=2 的溶液中质量损失率出现最小值为 0.317%, 同理 pH=3.5 和 pH=5 质量损失率最小值分别为 0.254% 和 0.165%, 70~90 d 质量损失率变化最大的是 pH=3.5 由 0.254% 增加到 0.38%, 变化最小为 pH=5 由 0.165% 增加到 0.253%, 此时渗透速度较快, 溶液逐渐向岩样内部更深层面渗透.

90 d 内质量变化率最大的是 pH=2 的 HCl 溶液中浸泡的试样, 氢离子浓度越大, 矿物溶解越多, 岩样损失率逐渐增加. 随着时间的延续, 不同浓度的 HCl 溶液在腐蚀第二阶段(40~70 d)质量损失率均减小, 到 70 d 达到最小值, 其原因是随着 HCl 溶液与砂岩试样化学反应的进行, 产生越来越多的胶结物, 吸附在试样的内部, 并随着渗透路径加长、化学反应速度减慢, 岩样内部矿物溶出速率减小, 此外化学反应产生的阳离子及胶体堵塞了部分孔隙. 70 d 之后, 质量损失率又开始增大, 说明化学反应具有明显的阶段性特征, 分别受到扩散作用和化学反应作用的控制, 而且两种作用可以互为转化.

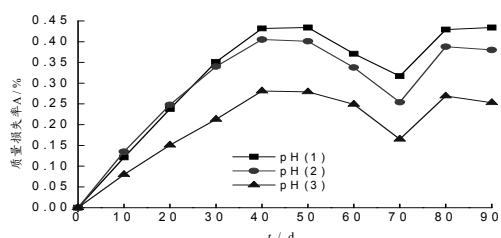


图 2 砂岩试样质量损失率随浸泡时间变化关系

Fig.2 Mass loss rate changing of sandstone samples with immersion time

## 2.2 受酸腐蚀砂岩试样孔隙率随浸泡时间的变化关系

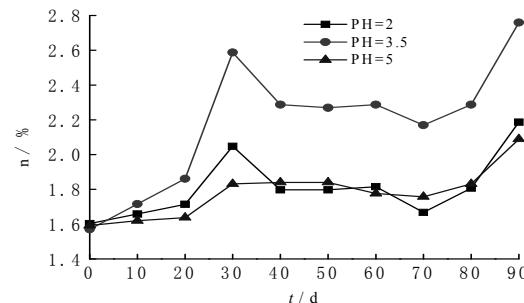


图 3 砂岩试样的孔隙率随浸泡时间的变化关系

Fig.3 Porosity changing of sandstone samples with immersion time

图 3 为砂岩试样孔隙率随浸泡时间变化关系:

1~10 d 试样表面气泡数量开始由增加变为逐渐减少, 第 10 天开始瓶底逐渐出现微细小颗粒及白色絮状沉淀物, 且沉淀物含量逐渐增加. 由图 3 可以看出 0~30 d 内砂岩试样的孔隙率随浸泡时间延续而增加, 化学反应首先在岩样表层发生, 扩散起主导作用, 30 d 时, pH=3.5 的 HCl 溶液中试样的孔隙率为 2.59%, pH=2 孔隙率为 2.05%, pH=5 孔隙率最小为 1.83%; 30~60 d 砂岩的孔隙率呈现减小趋势, 在 60~90 d 内砂岩试样孔隙率增加较快, pH=3.5 孔隙率达到 2.76%, pH=2 孔隙率为 2.19%, pH=5 孔隙率为 2.09%. pH=3.5 的 HCl 溶液在试验过程中产生的微细小颗粒及絮状沉淀物含量最多, 故砂岩孔隙率变化最大, 其质量损失率变化也最大.

砂岩试样在不同浓度的 HCl 溶液的浸泡过程中, 其孔隙率均呈现出先增大后减小又增大的趋势. 由于砂岩岩样在浸泡的 0~30 d, 化学反应在试样的表层进行, 扩散作用起主导作用, 试样的矿物成分与 HCl 溶液产生剧烈的化学的反应, 在试样的内部形成大量的溶洞和孔隙, 导致其孔隙率增大; 随着反应的进行, 在 30~60 d 溶液首先充填孔隙, 孔隙充填后再进一步向岩样内部渗透, 且渗透路径加长, 化学反应产生的胶结物停留在试样内部, 试样的孔隙率表现出减小的现象; 60~90 d 内试样孔隙率增加较快, 腐蚀受到化学动力学控制, 在试样内部形成大量的溶洞和孔隙. 可以明显地看出, 在整个浸泡阶段砂岩试样的孔隙率呈现出明显的阶段性.

## 2.3 酸腐蚀砂岩试样波速随腐蚀时间的变化关系

声波在岩石中的传播速度是一种能较好反映岩石综合性的信息载体, 声波速度与地层岩性、岩石内部结构、埋深和地质年代都有密切关系, 因

此,通过测试不同浸泡阶段砂岩试样的波速变化,可以反映试样受酸腐蚀程度,进而验证了受酸腐蚀砂岩的阶段性特征。

不同浓度HCl溶液中浸泡砂岩试样纵波波速与浸泡时间曲线如图4所示:在pH=2的HCl溶液中,试样的初始波速为2 545 m/s,由图4可以看出纵波波速变化呈递增的趋势,20~30 d 波速增长最快,增长率为6.56%,30 d 之后波速增长趋势较平缓,30~60 d 波速增长率为3.69%,60 d 时波速达到最大值2 947 m/s,这是由于1~30 d 酸溶液浓度变化较大,试样与HCl溶液反应较剧烈,砂岩试样内部孔隙增大,波速增加相对较快;而30 d 之后溶液浓度变化较小,化学反应速度减慢,且随着渗径的加长,孔隙率增加缓慢,故波速增加相对变缓。

而在pH=3.5的HCl溶液中,砂岩岩样初始波速为2 643 m/s,0~30 d 波速增长率为10.52%,30 d 时波速达到2 921 m/s;30 d 之后波速缓慢增加,第40d时波速最先达到最大值3 000 m/s.pH=5的HCl溶液初始浓度较低,0~30 d 波速增长率为4.99%,随着浸泡时间增加,30~60 d 波速增长率为8.11%,60 d 时纵波波速达到3 000 m/s,比初始波速增加了13.51%。

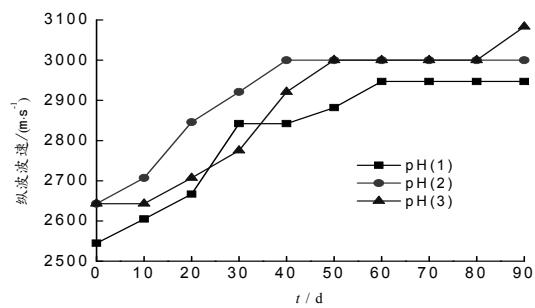


图4 浸泡砂岩试样纵波波速变化

Fig.4 P-wave velocity changing of sandstone specimen soaked

#### 2.4 受酸腐蚀砂岩试样质量、孔隙率及波速变化关系分析

浸泡砂岩的纵波波速与孔隙率有一定的对应关系,如图5所示。随着孔隙率的变化,波速的变化呈有交错的现象,但总体上表现出随着孔隙率的增加,砂岩的纵波波速逐渐增加的趋势。在pH=2的HCl溶液中,砂岩试样孔隙率变化范围为1.6%~2.2%,对应纵波波速的变化为2 550~2 950 m/s,孔隙率变化小于pH=3.5的HCl溶液中的岩样,是因为其化学反应较剧烈,产生的胶结物较多,而且30 d 和60 d 时分别更换溶液,酸性溶液必须首先充填腐蚀区的孔隙后才能继续渗入更深层面,化学反应方能进行,此外化学反应产生的阳离子及胶

体有可能堵塞部分孔隙。在pH=3.5的HCl溶液中,随着浸泡时间的延续,砂岩试样孔隙率从1.6%增加到2.8%,浸泡岩样纵波波速增加,且变化较分散。pH=5的HCl溶液中,砂岩试样孔隙率变化范围为1.6%~2.0%,故0~90 d 内纵波波速变化范围也较集中,是由于酸性溶液浓度较低,化学反应进行较缓慢。

在pH=2、pH=3.5和pH=5的HCl溶液中,随着孔隙率的增加,砂岩试样的纵波波速均呈现出增大趋势,是由于砂岩在HCl溶液的浸泡过程中,酸液进入试样内部,与砂岩矿物成分发生化学反应,致使其溶解,孔隙率增大,使纵波波速降低。同时由于化学反应产生的胶结物,堵塞了部分孔隙,并随着浸泡时间的延续,砂岩中的孔隙逐渐被酸液和部分反应的生成物填充至饱和,使孔隙的刚度增大,引起试样纵波波速的增加,从而使砂岩试样的纵波波速表现出增大的趋势。

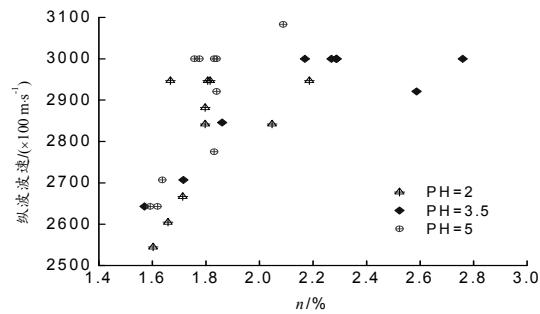


图5 浸泡砂岩试样纵波波速与孔隙率变化关系

Fig.5. The relationship between P-wave velocity and porosity of sandstone specimen soaked

pH=2 和 pH=3.5 的 HCl 溶液中,初始浸泡时0~30 d,砂岩试样的质量损失较大,而且岩样孔隙产生也较明显,纵波波速变化率也较大,是由于初始砂岩岩样与盐酸溶液的化学反应显著,初始岩样表面有许多气泡,到10 d 左右时气泡逐渐消失,随之逐渐溶出细小砂粒沉淀物。30~60 d 内岩样质量损失率减小,孔隙率增加缓慢,随之波速增加也较缓慢,化学反应有一定的滞缓。60 d 之后质量损失量增加,但波速变化趋于平缓。pH=5 的盐酸溶液中,砂岩试样的孔隙率随质量损失在缓慢增加,纵波速率也逐渐增加,由于化学反应进行的缓慢,纵波速率增加也较缓慢。

### 3 酸性环境下砂岩化学溶解及腐蚀机理分析

#### 3.1 酸性环境下溶液PH值随时间变化关系

砂岩遇到酸性溶液会发生化学反应,故采用三

种不同浓度的 HCl 溶液, 模拟酸雨腐蚀过程, 得到不同浸泡时段的氢离子变化如图 6 所示。

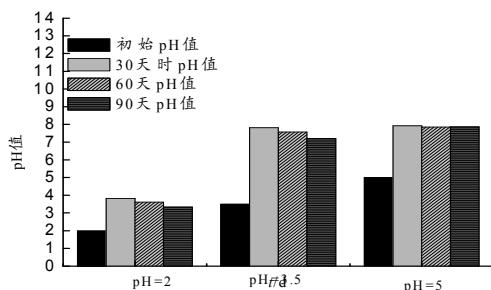


图 6 不同浓度 HCl 溶液 0~90 d 氢离子浓度变化  
Fig.6 0~90 days hydrogen ion concentration changing in different concentrations of HCl solution

由图中可以看出 pH=2 的 HCl 溶液, 0~30、30~60、60~90 d pH 值变化范围分别在 2.00~3.82、2.00~3.61、2.00~3.33, 每个阶段结束时溶液仍为酸性环境。pH=3.5 的 HCl 溶液, 30d 时溶液 pH=7.81 呈弱碱性, 60d 时溶液 pH=7.57 亦呈弱碱性, 90 d 时溶液 pH=7.2 呈中性。pH=2 和 pH=3.5 的 HCl 溶液在 0~30 d 及 30~60 d 化学反应较为剧烈, 岩样表面有许多气泡且有许多微细颗粒物溶出, 60~90 d 由于渗透路径加长, 溶解产生的胶结物阻隔酸性溶液向岩样更深层面渗入, 故化学反应的进行出现延缓现象。pH=5 的 HCl 溶液 30 d、60 d、90 d 时 pH 值分别为 7.92、7.85、7.86, 最终都呈现弱碱性, 由于溶液自身氢离子浓度低, 化学反应进行较缓慢。

### 3.2 阳离子浓度随时间变化关系

图 7-8 分别为不同浓度 HCl 溶液和不同浸泡时段溶液溶出  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度曲线。

为了定量分析每 d 溶液中阳离子的溶出速度, 因此定义了阳离子的溶解速率:

$$v' = \frac{C_t - C_0}{\Delta t} \quad (2)$$

式中:  $C_0$  为阳离子的初始浓度(mol/mL);  $C_t$  为  $t$  时刻阳离子所对应的浓度(mol/mL);  $\Delta t$  为腐蚀反应前后对应的时段(d)。

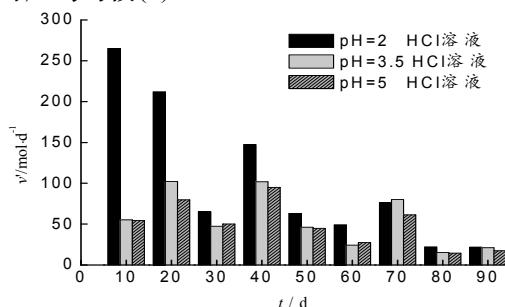


图 7  $\text{Na}^+$  溶解速率变化曲线  
Fig.7  $\text{Na}^+$  dissolution rate curve

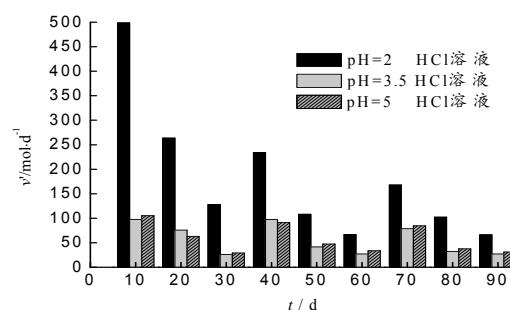
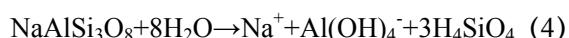
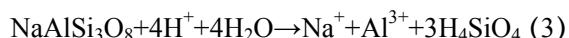


图 8  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率变化曲线  
Fig.8  $\text{Ca}^{2+}$  dissolution rate curve

由图可看出  $\text{Na}^+$  溶解速率 0~30 d 内 PH=2 的 HCl 溶液中溶解速率在第 10 天时最大为 264.78 mol/d, pH=3.5 的盐酸溶液中第 20d 溶解速率最大为 102.28 mol/d, pH=5 的盐酸溶液中溶解速率也是在第 20 天达到最大值 79.67 mol/d. 在 40~60 d 内, pH=2、pH=3.5 及 pH=5 的 HCl 溶液溶解速率变化都呈现减小的趋势, 变化范围分别为 147.17~48.77 mol/d、101.96~24.28 mol/d 和 95~27.46 mol/d. 60~90 d 内溶解速率在 80d 时减小到最小值, pH=2 的 HCl 溶液中溶解速率 21.96 mol/d, pH=3.5 的溶解速率 15.22 mol/d, pH=5 的溶解速率 14.46 mol/d.

溶液中  $\text{Na}^+$  主要来自钠长石的溶解, 浸泡的初期溶液为酸性, 化学反应如(3)式, 浸泡后期 pH=3.5 和 pH=5 的 HCl 溶液逐渐变成中性或弱碱性, 反应见式(4)。

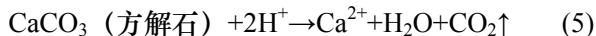


pH=2 的 HCl 溶液中, 0~10 d 内化学反应较快, pH=3.5 及 pH=5 的 HCl 溶液中氢离子浓度相对较小, 化学反应逐渐积累, 在 20 d 时  $\text{Na}^+$  溶解速率达到最大值, 之后  $\text{Na}^+$  离子溶解速率减小。

图 8 描述了  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率, 从图中可以看出三种不同浓度 HCl 溶液在 0~30 d、30~60 d 和 60~90 d 内的先增加再减小的变化趋势较一致, pH=2、pH=3.5 及 pH=5 的 HCl 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率均在第 10 d 时达到最大值, 分别为 489.50 mol/d、97.75 mol/d 及 104.88 mol/d. 总是在每个阶段初期  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率最大, 之后逐渐减小. pH=2 的 HCl 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率最大, 分别是 pH=3.5 及 pH=5 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率的 5 倍和 4 倍。

砂岩试样矿物成分含量较多的为方解石, 方解石主要成分为  $\text{CaCO}_3$ , 方解石只在酸性环境下存在溶解反应, 化学式如(5)式, 但在反应后期 pH=3.5 和 pH=5 的酸溶液大多呈弱碱性到中性, 故在试样

浸泡后期  $\text{Ca}^{2+}$  溶出量较小。



化学反应初期, pH=2 的 HCl 溶液氢离子浓度较大, 氢离子溶解腐蚀使岩样析出碱性阳离子, 且溶解速率较快。但随着腐蚀时间延续, 溶解反应使溶液中氢离子浓度减小, pH=2、pH=3.5 及 pH=5 的 HCl 溶液 pH 值均增加, 阳离子溶解速率也随之减小。

## 4 结论

本文主要通过对砂岩在酸性溶液中腐蚀现象的观察及试验数据分析, 得到砂岩试样的质量损失率、孔隙率、纵波波速及  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率的变化规律。

(1) 砂岩的物理性质在受酸腐蚀过程中呈现明显的阶段性特征, 0~30 d 砂岩试样的质量损失较大, 第 40 天时 pH=2、pH=3.5 及 pH=5 的酸溶液中质量损失率分别达到最大值为 0.432%、0.405% 和 0.281%, 30~60 d 岩样质量损失率减小, 70~90 d 砂岩试样的质量损失增加。

(2) 在 0~30 d 岩样孔隙产生较明显, 纵波波速变化率也较大。30~60 d 岩样孔隙率增加缓慢, 随之波速增加也较缓慢。70~90 d 砂岩试样孔隙随之增加, 但纵波波速变化趋于平稳。

(3) 第一阶段 pH=2 溶液中  $\text{Na}^+$  离子溶解速率在初期最大为 264.78 mol/d, pH=3.5 及 pH=5 溶液  $\text{Na}^+$  离子溶解速率在中期达到最大值, 分别为 102.28 mol/d 和 79.67 mol/d, 且  $\text{Na}^+$  离子溶解速率在第 80d 时达到最小值。pH=2 的 HCl 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率最大为 489.50 mol/d, 分别是 pH=3.5 及 pH=5 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  溶解速率的 5 倍和 4 倍。

(4) 随着时间的延续, pH=2 的 HCl 溶液最终变成中酸性溶液, pH=3.5 的 HCl 溶液  $\text{H}^+$  浓度变化范围最大, 溶液最终呈现为弱碱性或中性环境, pH=5 的 HCl 溶液经过反应后成为弱碱性溶液。

## 参考文献 References

- [1] 张新民,柴发合,王淑兰,等.中国酸雨研究现状[J].环境科学研究,2010,23(5):527-532.  
ZHANG Xinmin, CHAI Fahe, WANG Shulan, et al. Acid rain Situation of Chinese [J]. Environmental Science, 2010,23 (5): 527-532.
- [2] 何燧源.环境化学[M].上海:华东理工大学出版社, 2002.  
HE Suiyuan, Environmental Chemistry [M]. Shanghai: East China University Press, 2002.
- [3] 周骏一.模拟酸雨对乐山大佛基岩影响及其防治对策[J].地质灾害与环境保护, 2005, 16(1): 79-84.  
ZHOU Junyi. Effect of simulated acid rain and countermeasures Leshan Giant Buddha bedrock [J] Geological Hazards and Environment, 2005,16 (1): 79-84.
- [4] 谢绍东,周定,岳奇贤,等.模拟酸雨对砂浆的强度物相和孔隙结构影响的研究[J].1997, 17 (1): 25-31.  
XIE Shaodong, ZHOU Ding, YUE Qixian, et al. Effect of simulated acid rain phase and pore structure of mortar strength of the material [J]. 1997,17 (1): 25-31.
- [5] 崔振昂,鲍征宇,张天付,等.埋藏条件下碳酸盐溶解动力学实验研究[J].石油天然气学报, 2007, 29(3):204-207.  
CUI Zhenang, Bao Zhengyu, ZHANG Tianfu, et al. Experimental study of carbonate dissolution kinetics under burial conditions [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2007,29 (3): 204-207.
- [6] 罗孝俊,杨卫东,李荣西,等.PH 值对长石溶解度及次生孔隙发育的影响[J].矿物岩石地球化学通报, 2001, 20 (2): 103-107.  
LUO Xiaojun, YANG Weidong, LI Rongxi, et al. Effect of PH value of feldspar and secondary porosity of solubility[J] Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2001,20 (2): 103-107.
- [7] 张永旺,曾溅辉,张善文,等.长石溶解模拟试验研究综述[J].地质科技情报, 2009, 28 (1): 31-37.  
ZHANG Yongwang, ZENG Jianhui, ZHANG Shanwen, et al. Summary of tests on a dissolution of feldspar dissolved[J]. Geological Science and Technology Information, 2009,28 (1): 31-37.
- [8] 赖兴运,于炳松,陈军元,等.碎屑岩骨架颗粒溶解的热力学条件及其在克拉 2 气田的应用[J].中国科学: D 辑, 2004, 34 (1): 45-53.  
LAI Xingyun, YUN Bingsong, CHEN Junyuan, et al. Clastic matrix particle dissolution and thermodynamic conditions in Kela 2 Gas Field [J]. Science in China: Series D, 2004,34 (1): 45-53.
- [9] 汤连生,王思敬.岩石水化学损伤的机理及量化方法探讨[J].岩石力学与工程学报,2002,21(3):314-319.  
TANG Liangsheng, WANG Sijing. Mechanism of water chemistry of rock damage and quantitative methods [J]. Rock Mechanics and Engineering, 2002,21(3): 314-319.
- [10] 邓华锋,原先凡,李建林.饱和度对砂岩纵波波速及强度影响的试验研究[J].岩石力学与工程学报,2013,32(8):1625-1631.  
DENG Huafeng, YUAN Xianfan, LI Jianlin. Experimental research on influence of saturation degree on sandstone longitudinal wave velocity and strength[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2013,32(8):1625-1631.
- [11] 霍润科.酸性环境下砂岩、砂岩材料的受酸腐蚀过程及其基本特性劣化规律的试验研究[D].西安:西安理工大学, 2006.  
HUO Runke. Experimental study on sandstone by acid etching process and the basic laws of property degradation of sandstone material under acidic environments[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2006.

(编辑 沈波)