面容比对酸蚀砂岩溶解特性与力学性能的影响

梁艳玲[1,2]，霍润科[1,2]，宋战平[1,2]，穆彦虎[3]，熊爱华[1,2]，宋子羿[1,2]

(1. 西安建筑科技大学 土木工程学院，陕西 西安　710055；2. 西安建筑科技大学 陕西省岩土与地下空间工程重点实验室，陕西 西安　710055；3. 中国科学院西北生态环境资源研究院 冻土工程国家重点实验室，甘肃 兰州　730050)

摘　要：为研究静态酸−岩反应体系中，面容比对砂岩溶蚀及劣化特性的影响，选择 pH=2、5 的盐酸与硫酸溶液为腐蚀环境，通过改变砂岩表面积以设置不同面容比，研究其对砂岩物理化学及力学性质的影响规律，并通过酸岩反应理论，分析面容比对砂岩腐蚀过程中扩散−溶解机制的影响。研究结果表明：在不同面容比条件下，砂岩质量损失率、总阳离子析出量与腐蚀时间均呈幂函数关系，且面容比与溶解速率常数呈正相关，对反应级数影响较小。不同环境下反应级数均小于 1，砂岩腐蚀速率随时间逐渐减小。在 pH=2、5 的盐酸和 pH=2 硫酸溶液中，不同阳离子析出量 N 呈现 $N(Ca^{2+})>N(Na^{+})>N(Mg^{2+})>N(K^{+})$，在 pH=5 硫酸溶液中，则 $N(Na^{+})>N(Ca^{2+})>N(Mg^{2+})\approx N(K^{+})$。酸岩反应可概括为扩散控制和化学反应控制 2 种机制，控制参数均与面容比呈负相关，与溶液 pH 呈正相关，硫酸溶液中各参数稍大于盐酸溶液中相对应的数值。不同环境下酸岩作用过程均由化学反应主导，且面容比对扩散作用的影响强于化学反应。酸蚀砂岩的力学性能发生劣化，单轴压缩下其破坏过程分为压密、弹性变形、塑性屈服、峰后 4 个阶段，砂岩峰值强度、弹性模量降低，峰值应变增加，脆性减弱，延性增强，面容比越大，其劣化越严重。整体上，溶液 pH 越小，面容比对砂岩溶解特性与力学性能的影响越显著，且盐酸溶液对面容比的敏感程度稍强于硫酸溶液。研究结果可为酸化学环境下岩体工程的安全性评估与灾害防治提供理论参考。

关键词：砂岩；酸腐蚀；面容比；扩散−溶解机制；力学特性

中图分类号：TU458　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253−9993(2023)04−1527−11

Influence of area-to-volume ratios on dissolution characteristics and mechanical properties of acid-corroded sandstone

LIANG Yanling[1,2], HUO Runke[1,2], SONG Zhanping[1,2], MU Yanhu[3], XIONG Aihua[1,2], SONG Ziyi[1,2]

(1. *School of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an*　710055, *China*; 2. *Shaanxi Key Laboratory of Geotechnical and Underground Space Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an*　710055, *China*; 3. *State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou*　730050, *China*)

Abstract: To study the effect of area-to-volume ratio on the dissolution and deterioration characteristics of sandstone in the static acid-rock reaction system, the HCl and H_2SO_4 solutions with pH=2 and 5 are selected as corrosion environments, and the different area-to-volume ratios are set by changing surface areas of sandstone. The effects of area-to-volume ratios

收稿日期：2022−07−06　**修回日期：**2022−09−07　**责任编辑：**钱小静　**DOI：**10.13225/j.cnki.jccs.2022.1016

基金项目：国家自然科学基金资助项目 (41172237, 52178393)；冻土国家重点实验室开放基金资助项目 (SKLFE202107)

作者简介：梁艳玲 (1996—)，女，山西朔州人，博士研究生。E-mail: liangyl@xauat.edu.cn

通讯作者：霍润科 (1963—)，男，陕西西安人，教授，博士生导师，博士。E-mail: huorkdq@xauat.edu.cn

引用格式：梁艳玲，霍润科，宋战平，等. 面容比对酸蚀砂岩溶解特性与力学性能的影响[J]. 煤炭学报，2023，48(4)：1527−1537.

LIANG Yanling, HUO Runke, SONG Zhanping, et al. Influence of area-to-volume ratios on dissolution characteristics and mechanical properties of acid-corroded sandstone[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(4): 1527−1537.

移动阅读

on the physicochemical and mechanical properties of sandstone are studied. According to the acid-rock reaction theory, the effect of the area-to-volume ratio on the diffusion-dissolution mechanism during sandstone corrosion is analyzed. The results show that the sandstone mass loss rate and amount of substance of total cations are all related to the corrosion time as a power function. The area-to-volume is positively correlated with the dissolution rate constant and has little effect on the reaction order. The reaction order is less than one in different environments, indicating that the sandstone corrosion rate decreases gradually with soaking time. In the pH=2、5 HCl solution and pH=2 H_2SO_4 solution, the amount of substance of cation shows $N(Ca^{2+}) > N(Na^+) > N(Mg^{2+}) > N(K^+)$, and in the pH=5 H_2SO_4 solution, it is $N(Na^+) > N(Ca^{2+}) > N(Mg^{2+}) \approx N(K^+)$. The acid-rock reaction can be summarized as two mechanisms: diffusion control and chemical reaction control. The two control parameters are negatively correlated with the area-to-volume ratio and positively with the pH value of solutions. The parameter values in the H_2SO_4 solutions are slightly larger than the corresponding values in the HCl solutions. The interaction between sandstone and acid in different conditions is dominated by the chemical reaction. The area-to-volume ratio significantly influences diffusion more than the chemical reaction. The mechanical properties of sandstone are weakened after acid corrosion. The damage of sandstone under uniaxial compression can be divided into four stages: compaction, elastic deformation, plastic yielding and post-peak. The peak strength and elastic modulus decrease, the peak strain increases, the brittleness declines, and the ductility is enhanced. The larger the area-to-volume ratio, the more severe the sandstone deterioration is. Overall, the smaller the pH value of solutions, the more prominent the effects of the area-to-volume ratio on the dissolution characteristics and mechanical properties of sandstone are, which is more obvious in the HCl solutions than in the H_2SO_4 solutions. The finding can provide theoretical references for the safety assessment and disaster prevention of rock mass engineering under an acidic environment.

Key words: sandstone; acid corrosion; area-to-volume ratio; diffusion-dissolution mechanism; mechanical properties

现代工业化的迅速发展,带来的环境污染问题日趋严重,酸雨、酸雾、酸性废液等不断向地下渗透,成为地下水污染的主要原因[1]。岩石作为地下工程建设中广泛使用的天然材料,长期处于复杂的酸腐蚀环境中,使得其物理化学和力学性质受到影响,严重威胁地下结构的安全与稳定。因此,酸腐蚀环境下岩石劣化特性与酸岩作用机理成为环境岩土领域的研究热点。

岩石是长期地质作用下形成的多矿物集合体,其内部含有大量随机分布的微裂隙、孔洞、界面等缺陷,酸腐蚀环境的持续作用导致岩石内部矿物溶解、微观结构损伤、初始缺陷扩展,最终表现为宏观物理力学性能的劣化[2-5]。对此,丁梧秀等[6]、申林芳等[7]研究水化学溶液作用下矿物的溶解行为及岩石的力学损伤特性,建立溶解动力学模型,探讨水岩作用机制及其影响因素,为岩土工程长期稳定性评价提供参考。徐则民等[8]综合前人在硅酸盐矿物溶解动力学方面取得的成果,总结了矿物溶解速率的影响因素,为滑坡灾害的研究提供一定借鉴。陈有亮等[9-10]分析化学溶蚀及冻融循环作用下花岗岩和砂岩的力学特性,并从微观力学和化学机理出发,探究了化学溶蚀和冻融循环对岩石的损伤机理。陈卫昌等[11]模拟酸雨侵蚀石灰岩的室内试验,对比分析酸雨的淋蚀和浸泡作用对石灰岩微观结构的影响,进一步探究了酸雨溶蚀石灰岩机理。HUO 等[12]、LI 等[13]通过室内加速腐蚀试验,研究不同 pH 酸溶液作用下岩石物理化学及力学性质的变化规律,从微细观角度揭示砂岩的腐蚀劣化机制。酸岩反应为复相反应,固相、液相以及固液交界面的性质都会影响反应的进行,研究岩石的腐蚀行为要对酸岩反应过程进行深入研究。据此,TAYLOR 等[14]指出旋转圆盘试验是研究酸岩反应动力学最有效的手段之一。张黎明和任书泉[15]借助旋转圆盘仪模拟试验装置,确定酸岩反应动力学方程,探讨了白云岩与盐酸非均相表面反应机理。刘再华等[16]通过试验研究和理论分析,发现白云岩和灰岩呈现不同的溶解速率控制机理,为揭示自然界白云岩和灰岩岩溶发育的差异提供理论依据。

影响酸岩反应速率的因素复杂多样,各因素间的相互作用使得反应呈现不同的特点。面容比是酸岩系统中岩石的反应面积与参加反应的酸液体积的比值,面容比越大,一定体积的酸液与岩石接触的分子越多,发生反应的机会越大,反应速度就越快[17],所以面容比对酸岩反应的影响不容忽视。然而目前对于面容比影响因素的研究,大多集中在金属腐蚀行为[18-19]和酸岩反应动力学试验方面[20-21],而在岩石的静态侵蚀试验中考虑较少,导致对酸岩反应机理的认识存在一定不足。

笔者以 pH=2、5 的盐酸与硫酸溶液作为腐蚀环

境, 研究不同面容比对砂岩物理化学及力学性质的影响规律, 并基于酸岩反应理论, 分析面容比对酸蚀过程中扩散–溶解机制的影响。研究成果可为酸腐蚀环境下岩体工程稳定性评估和灾害防治提供有价值的参考。

1　试验过程及方法

1.1　试验材料

试验所用试样为取自陕西省某水利工程的砂岩, 该砂岩完整性和均匀性较好, 为保证试验样品的均一性, 岩样均取自同一岩块。经铸体薄片鉴定, 该砂岩学名为青灰色微粒含钙岩屑长石砂岩, 具细砂状不等粒结构, 碎屑粒径为 0.04～0.30 mm, 以 0.05～0.10 mm 为主, 碎屑形状不规则, 以棱角–次棱角状为主, 少量次圆状, 碎屑组分主要为石英、方解石、长石、云母、绿泥石以及硅质岩屑、灰岩岩屑, 具体成分及含量 (体积分数) 如图 1 所示。依据国际岩石力学规定, 将岩样加工成高 100 mm、直径 50 mm 的标准圆柱体, 基本尺寸和加工精度均符合《工程岩体试验方法标准》[22]。试验前对岩样进行波速测试, 剔除差异较大者, 并依据纵波波速对岩样分组, 具体见表 1。考虑到近几年我国酸雨中主要侵蚀性离子有 H^+、Cl^-及 SO_4^{2-}, 且部分地区的降水 pH 在 5 以下[23-24], 因此本试验兼顾溶液酸性强弱, 且便于不同试验组间相互对照, 配置 pH=2、5 的盐酸与硫酸溶液来模拟复杂的酸腐蚀环境。

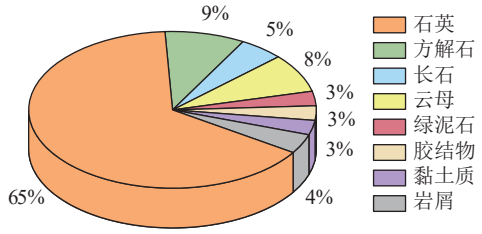


图 1　砂岩岩样矿物成分及体积分数

Fig.1　Mineral composition and content of sandstone samples

表 1　砂岩分组

Table 1　Grouping of sandstone samples

分组编号	浸泡溶液	岩样编号	波速/(m·s^{-1})
1	pH=2、5的HCl溶液	1～60号	2 795～2 876
2	pH=2、5的H_2SO_4溶液	1～120号	2 914～2 973
3	原始岩样	120～126号	2 885～2 902

1.2　试验方案

在室内加速腐蚀试验中, 为分析不同酸岩接触情况对试验结果的影响, 定义面容比为

$$Q = \frac{S}{V} \tag{1}$$

其中, Q 为面容比, cm^{-1}; S 为酸岩接触面积, cm^2; V 为浸泡溶液的体积, mL。为设置不同面容比, 如图 2 所示, 在岩样前后面上等间距交错制备 4 条长 10 mm、宽 1 mm、深 20 mm 的水平裂隙以制备裂隙岩样, 并将完整岩样与裂隙岩样每组各 3 个全浸于 pH=2、5 的盐酸与硫酸溶液中, 如图 3 所示, 溶液的弧形液面与烧杯 (容积为 3 000 mL) 2 400 mL 标线相切, 故试验中面容比设置见表 2。

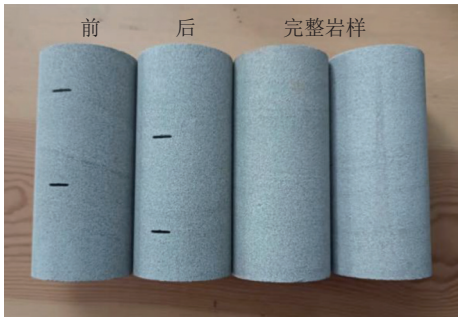


图 2　砂岩试样

Fig.2　Sandstone specimens

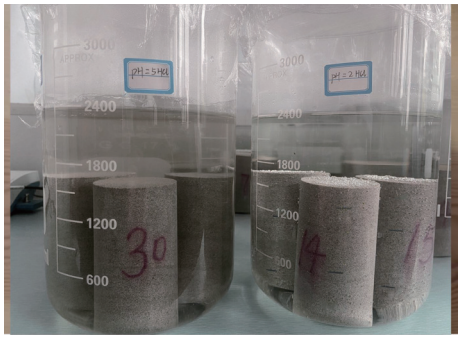


图 3　岩样浸泡

Fig.3　Specimens soaking

表 2　酸岩系统面容比设置

Table 2　Area-to-volume ratios in the acid-rock system

岩样	S/cm^2	V/mL	Q/cm^{-1}
完整岩样	588.75	1 811.25	0.325
裂隙岩样	636.75	1 811.25	0.352

为防止空气中 CO_2 对试验造成干扰, 浸泡过程中用塑料薄膜将烧杯口密封。在浸泡前 5 d 每天监测溶液 pH, 之后调整为每 5 天测试 1 次, 如图 4 所示, 以置于 pH=2 的盐酸溶液中的完整岩样为例, 浸泡时间达 30 d 时, 溶液 pH 几乎稳定, 酸岩反应微弱。结合相关试验研究[25-27], 均表明在 25～30 d 时酸溶液中 H^+浓度趋于稳定, 所以为加快岩样的腐蚀速度, 试验

过程中每 30 天更换 1 次浸泡溶液，同时测量溶液中阳离子浓度，并将烘干岩样先称重后进行单轴压缩试验，其加载速率为 0.002 mm/s。直至浸泡时间达 150 d 时，无明显气泡、絮状物等现象的产生，且测得的岩样质量变化不大，停止试验。为避免试验误差，每个周期选用 3 个岩样进行平行试验。对应仪器分别为雷磁 PHS-3C 酸度计、792Basic IC 阳离子色谱仪、WGL-30B 型烘箱、JA12002 型号电子天平 (分度值 0.01 g) 及 LETRY 电液伺服岩石压力试验机 (最大荷载为 2 000 kN)。

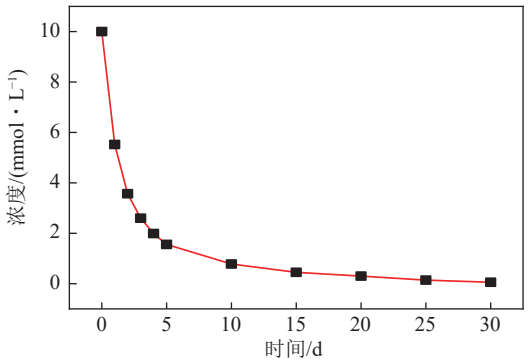


图 4 30 d 内 pH=2 的 HCl 溶液中 H^+浓度随时间的变化关系

Fig.4 H^+ concentration in pH=2 HCl solution versus time during 30 days

2 试验结果与分析

2.1 酸蚀砂岩的质量损失率

在面容比不同的反应体系中，酸岩反应速率存在差异，致使砂岩损伤程度不同。定义砂岩质量损失率 D 为

$$D = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \tag{2}$$

其中，m_0 为砂岩初始质量，g；m_t 为浸泡时间为 t 时砂岩的干质量，g。计算腐蚀不同时间后岩样的质量损失率，其结果如图 5 所示。

对不同面容比条件下酸蚀砂岩质量损失率与时间的关系进行非线性拟合，拟合公式为

$$D = \alpha t^{\beta} \tag{3}$$

其中，α、β 均为拟合常数，具体数值见表 3。

由图 5 与表 3 可知，幂函数 $D=\alpha t^{\beta}$ 可表示酸蚀砂岩质量损失率随腐蚀时间的变化关系，且参数 α 可作为评判不同面容比条件下砂岩腐蚀程度的参考。在相同 pH 的盐酸或硫酸溶液中，面容比越大，α 越大，质量损失率越高，砂岩腐蚀越严重，而参数 β 随面容比的变化没有明显的规律特征，即 β 受面容比的影响较小。由表 3 可知，在 pH=2、5 的盐酸溶液中，当面容比由 0.325 增为 0.352 时，α 分别增加 0.014、0.009，

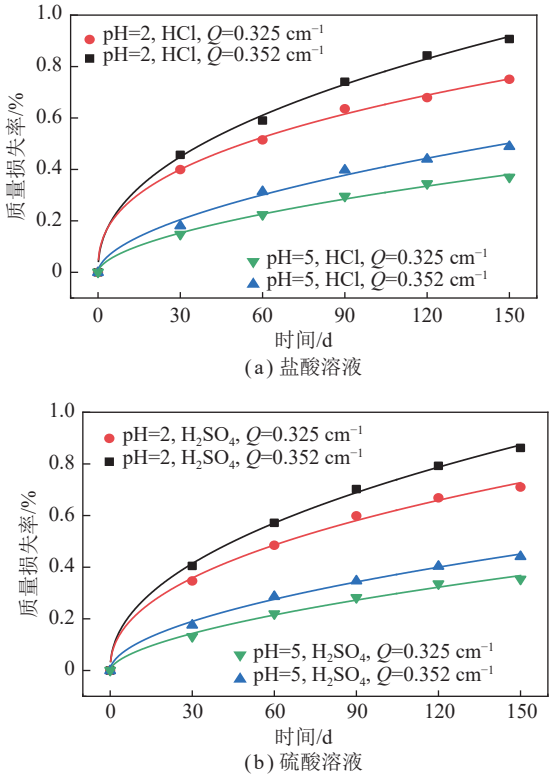


图 5 腐蚀不同时间后砂岩的质量损失率

Fig.5 Mass loss rate of sandstone samples corroded for different time

表 3 质量损失率与腐蚀时间关系式中的拟合参数

Table 3 Fitting parameters in the relation between mass loss rate and corrosion time

酸液	pH	Q/cm^{-1}	α	β	R^2
HCl	2	0.325	0.095	0.422	0.989
		0.352	0.109	0.423	0.991
	5	0.325	0.022	0.576	0.986
		0.352	0.031	0.558	0.970
H_2SO_4	2	0.325	0.078	0.449	0.987
		0.352	0.089	0.464	0.996
	5	0.325	0.023	0.565	0.975
		0.352	0.029	0.566	0.986

同理在 pH=2、5 的硫酸溶液中，α 对应增加 0.011、0.006，即在同种酸溶液中，溶液 pH 越小，面容比对 α 的影响程度越大；相同 pH 情况下，盐酸溶液对面容比的敏感程度稍强于硫酸溶液。此外，在不同环境条件下，均有 $\beta < 1$，表明砂岩的质量损失速率均随腐蚀时间的延长而逐渐减小。

2.2 砂岩腐蚀过程中阳离子析出量

酸岩反应的实质是岩石内部的矿物与酸溶液中的 H^+相互作用，并将反应产物运移到溶液中的过程。砂岩中的矿物如石英 (SiO_2)、钠长石 ($NaAlSi_3O_8$)、钾

长石 ($KAlSi_3O_8$)、钙长石 ($CaAl_2Si_2O_8$)、方解石 ($CaCO_3$)、云母 ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) 以及黏土矿物中的 MgO、K_2O、Na_2O、CaO 等与酸溶液发生的化学反应为

$$NaAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4H_2O \longrightarrow 3H_4SiO_4 + Na^+ + Al^{3+} \quad (4)$$

$$KAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4H_2O \longrightarrow K^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4 \quad (5)$$

$$CaAl_2Si_2O_8 + 8H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 \quad (6)$$

$$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 10H^+ \longrightarrow 3H_4SiO_4 + K^+ + 3Al^{3+} \quad (7)$$

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow \quad (8)$$

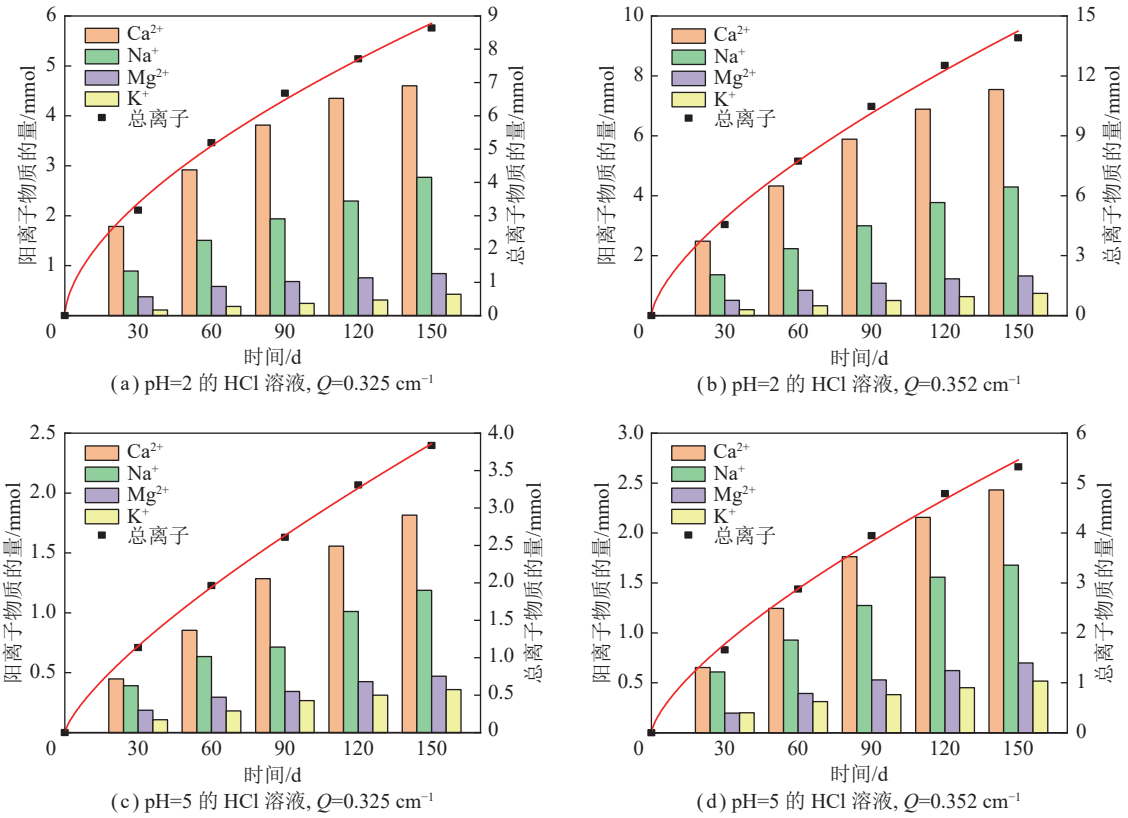
$$Na_2O + 2H^+ \longrightarrow 2Na^+ + H_2O \quad (9)$$

$$K_2O + 2H^+ \longrightarrow 2\,K^+ + H_2O \quad (10)$$

$$CaO + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O \quad (11)$$

$$MgO + 2H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + H_2O \quad (12)$$

随着反应的进行, 砂岩中的矿物不断以离子的形式运移到溶液中, 其积累量随时间呈现出一定的规律性。不同面容比条件下, pH=2、5 的盐酸溶液中阳离子析出量随时间的变化规律如图 6 所示。



(a) pH=2 的 HCl 溶液, Q=0.325 cm^{-1}　(b) pH=2 的 HCl 溶液, Q=0.352 cm^{-1}

(c) pH=5 的 HCl 溶液, Q=0.325 cm^{-1}　(d) pH=5 的 HCl 溶液, Q=0.352 cm^{-1}

图 6　在 HCl 溶液中浸泡不同时间后阳离子物质的量

Fig.6　Amount of substance of cations in HCl solutions at different immersion time

由图 6 可得, 在盐酸溶液中阳离子析出量整体呈现为 $N(Ca^{2+}) > N(Na^+) > N(Mg^{2+}) > N(K^+)$。与 pH=2 的盐酸溶液相比, pH=5 的盐酸溶液中 Ca^{2+}与 Na^+析出量间的差异以及 Mg^{2+}与 K^+析出量间的差异均减小, 原因是当溶液酸性减弱时, 砂岩中黏土矿物 CaO、Na_2O、MgO、K_2O 与水的作用相对增强, Na_2O、K_2O 与水反应生成 Na^+与 K^+, 而 CaO 与 MgO 与水反应生成 $Ca(OH)_2$、$Mg(OH)_2$ 微溶物, 抑制阳离子的析出, 从而使阳离子析出量间的差异减小。

据试验结果, 砂岩在盐酸溶液中的溶解行为遵循如下动力学方程:

$$N_t = kt^n \quad (13)$$

其中, N_t 为浸泡时间为 t 时, Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、K^+的总物质的量, mmol; t 为浸泡时间, d; k 为阳离子溶解速率常数, mmol/d^n; n 为反应级数。在不同面容比影响下, 其拟合常数见表 4。

由式 (13) 可知, 在 pH=2、5 的盐酸溶液中, 总阳离子析出量与浸泡时间呈幂函数关系。分析表 4 中动力学参数可得, 常数 k 可表示面容比对阳离子溶解速率的影响, 面容比越大, k 越大。当面容比由 0.325 增为 0.352 时, 在 pH=2 的盐酸溶液中, k 增加 0.104, 在 pH=5 的盐酸溶液中, k 增加 0.036, 可见溶液 pH 越小, 面容比对砂岩矿物溶解行为的影响越显著。究其原因, 在酸岩系统中, 溶液体积一定时, 面容比越大, 酸岩接触面积越大, H^+与反应界面接触的概率越高, 矿物溶解行为越剧烈, 且溶液 pH 越小, 面容比的影响

表 4 盐酸溶液中阳离子溶解动力学方程拟合参数

Table 4 Fitting parameters for the kinetic equation of cation dissolution in HCl solutions

酸液	Q/cm^{-1}	k	n	R^2
pH=2的HCl溶液	0.325	0.428	0.614	0.992
	0.352	0.532	0.637	0.991
pH=5的HCl溶液	0.325	0.130	0.721	0.998
	0.352	0.166	0.698	0.991

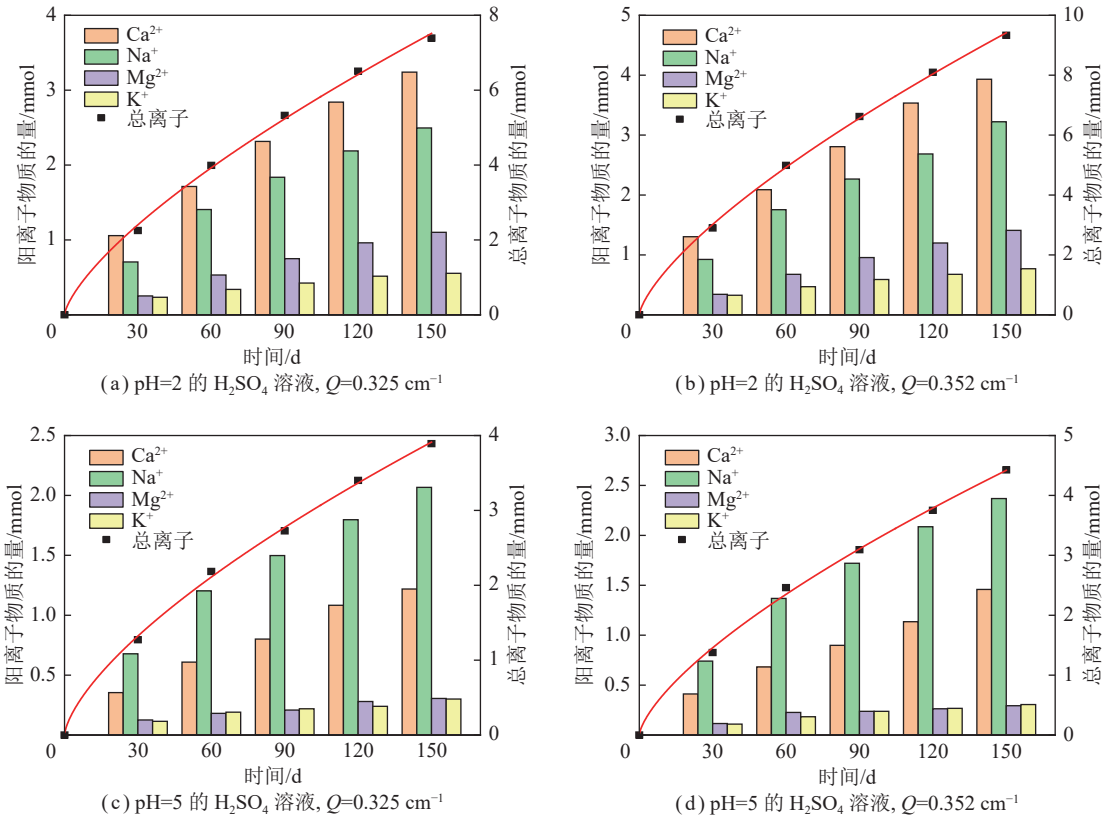
越突出。对比发现，级数 n 不受面容比影响，可表示溶液 pH 对溶解速率的影响，但影响程度相对较小，且均有 $n<1$。

在不同面容比条件下，pH=2、5 的硫酸溶液中阳离子析出量随时间的变化规律如图 7 所示。分析图 7 可得，当 pH=2 时，溶液中阳离子物质的量呈现为 $N(Ca^{2+})>N(Na^{+})>N(Mg^{2+})>N(K^{+})$，当 pH=5 时，则 $N(Na^{+})>N(Ca^{2+})>N(Mg^{2+})\approx N(K^{+})$，其主要原因为：溶液 pH 增大时，黏土矿物中金属氧化物与水的作用相对增强，Na_2O、K_2O 与水反应生成 Na^{+}与 K^{+}，而 CaO 与 MgO 与水反应生成 $Ca(OH)_2$、$Mg(OH)_2$ 微溶物，抑制阳离子的析出。同时 SO_4^{2-}与 Ca^{2+}结合生成难溶物 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ 覆盖于反应界面，抑制酸岩反应的进行，进一步使溶液中 Ca^{2+}浓度降低。综合 2 者作用，溶液 pH 增为 5 时，呈现为 $N(Na^{+})>N(Ca^{2+})>N(Mg^{2+})\approx N(K^{+})$。

据试验结果，砂岩在硫酸溶液中的溶解行为亦可用方程 (13) 表示，对应参数见表 5。分析得，在硫酸溶液中，面容比对级数 n 没有影响，对常数 k 的影响规律与盐酸溶液一致，当面容比由 0.325 增为 0.352 时，在 pH=2 的硫酸溶液中，k 增加 0.056，而在 pH=5 的硫酸溶液中，k 增加 0.016。与盐酸溶液中的 k 增量相比较，发现盐酸溶液中面容比对砂岩侵蚀溶解行为的影响较硫酸溶液更显著。其主要原因为：在硫酸溶液中，面容比增大时，H^{+}、SO_4^{2-}与反应界面接触的概率均增加，H^{+}可促进酸岩反应的进行，SO_4^{2-}与 Ca^{2+}生成难溶物对反应产生抑制作用。而在盐酸溶液中，并无抑制作用的离子存在，因此盐酸溶液对面容比的敏感稍程度强于盐酸溶液。

2.3 砂岩腐蚀过程中扩散−溶解分析

酸岩反应系统中存在固液反应界面，将岩样分为残物层与未反应区，整个反应过程可以概括为液体边界层扩散、界面化学反应、固体产物层扩散 3 个步骤[28]，液体边界层扩散与固体产物层扩散分别是反应物与生成物在浓度梯度作用下的扩散运动，而界面化学反应是岩石中固相矿物的溶解反应，因此酸岩反应



(a) pH=2 的 H_2SO_4 溶液，Q=0.325 cm^{-1}　(b) pH=2 的 H_2SO_4 溶液，Q=0.352 cm^{-1}

(c) pH=5 的 H_2SO_4 溶液，Q=0.325 cm^{-1}　(d) pH=5 的 H_2SO_4 溶液，Q=0.352 cm^{-1}

图 7 在 H_2SO_4 溶液中浸泡不同时间后阳离子物质的量

Fig.7 Amount of substance of cations in H_2SO_4 solutions at different immersion time

表 5　硫酸溶液中阳离子溶解动力学方程拟合参数

Table 5　Fitting parameters for the kinetic equation of cation dissolution in H_2SO_4 solutions

酸液	Q/cm^{-1}	k	n	R^2
pH=2的H_2SO_4溶液	0.325	0.216	0.708	0.995
	0.352	0.272	0.707	0.998
pH=5的H_2SO_4溶液	0.325	0.124	0.694	0.996
	0.352	0.140	0.689	0.995

可概括为扩散控制和化学反应控制 2 种机制, 且速度较慢者起控制作用。由于每个容器中的岩样之间保持一定间隙, 且溶液流动性与均质性良好, 故不考虑岩样间相近面以及裂隙面对试验结果的影响, 不同界面的扩散系数取同一常数, 反应系数同理。鉴于之前的研究[29], 在不同环境条件下, 酸岩反应过程可表示为

$$t = K_r(1-D)^{-1/2} + K_d\ln^2(1-D)^{1/2} \tag{14}$$

式中, K_r 为界面化学反应对酸岩反应的贡献率; K_d 为扩散作用对酸岩反应的贡献率。

令 $x=(1-D)^{-1/2}$、$y=\ln^2(1-D)^{1/2}$、$z=t$, 将 2.1 节中不同环境条件下砂岩质量损失率与对应时间依次带入其中, 得到砂岩腐蚀过程中界面化学反应和扩散作用分别与浸泡时间之间的关系及其在不同平面上的投影, 如图 8 所示。观察图 8 的三维曲线及其在 XOY 面上的投影, 可以发现, 在 pH=2、5 的盐酸和硫酸溶液中, 曲线均倾向于 X 轴一侧, 即在整个试验过程中, 酸岩反应由界面化学反应控制, 且在不同的环境条件下影响程度存在差异。

采用式 (14) 对酸蚀砂岩浸泡时间与质量损失率之间的关系进行非线性拟合, 发现其拟合度为 0.903～0.991, 可见式 (14) 可以较好的表示砂岩在腐蚀过程中的扩散与溶解机制, 具体参数见表 6。同时对式中 2 项分别与 t 进行相关性分析, 相关系数用 γ_r 和 γ_d 表示。对比发现, 在不同腐蚀条件下均有 $\gamma_r > \gamma_d$, 表明界面化学反应对酸岩反应的贡献大于扩散作用, 验证了整个酸岩反应过程由化学反应主导。

进一步分析发现, 当面容比由 0.325 变为 0.352 时, γ_r 与 γ_d 均呈增大趋势, 在 pH=2、5 的盐酸溶液中, γ_r 与 γ_d 分别增加 0.014、0.009 与 0.029、0.018; 在 pH=2、5 的硫酸溶液中, γ_r 与 γ_d 分别增加 0.011、0.007 与 0.019、0.013。即在不同环境中, γ_d 变化均大于 γ_r, 面容比对扩散作用的影响强于化学反应, 且 pH=2 较 pH=5 的酸溶液体系差异更显著, 尤其在盐酸

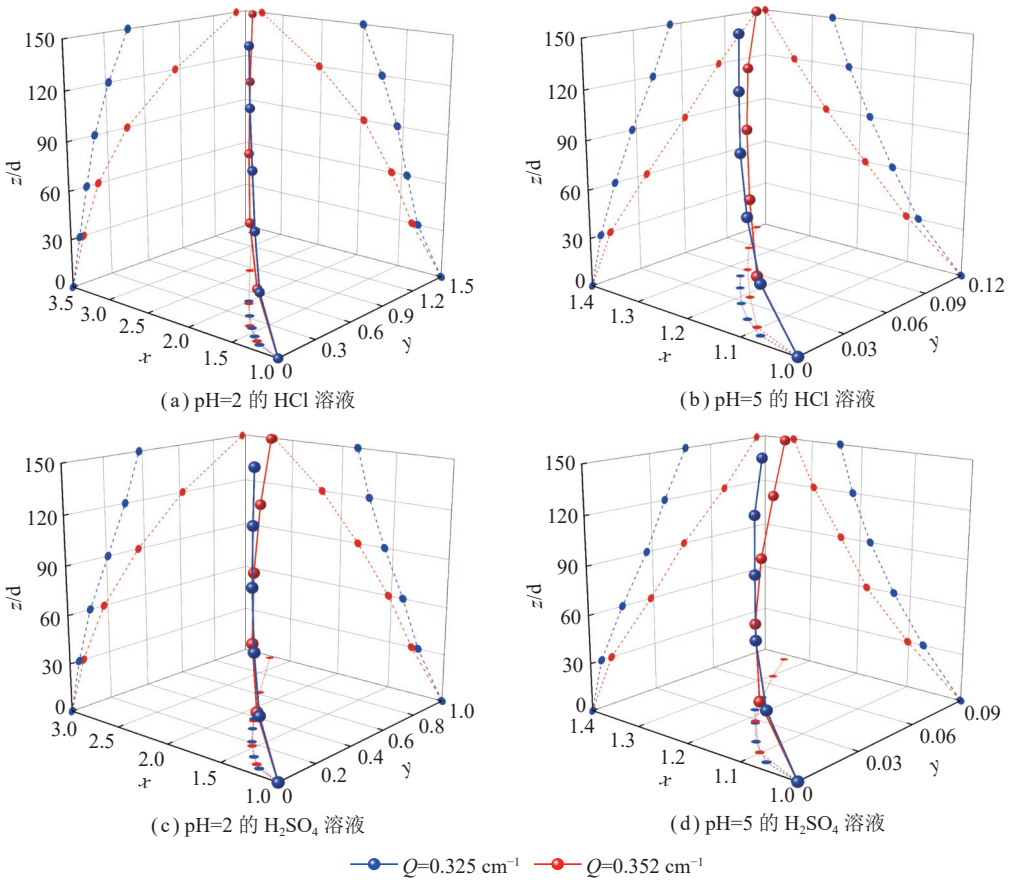


图 8　反应动力学参数曲线

Fig.8　Curves of kinetics parameters

表 6 酸岩反应动力学模型回归参数

Table 6 Regression parameters of the acid-rock reaction kinetic model

酸液	pH	Q/cm^{-1}	K_r	K_d	γ_r	γ_d	R^2
HCl	2	0.325	10.52	366.16	0.979	0.952	0.903
		0.352	9.91	287.82	0.993	0.981	0.974
	5	0.325	11.09	2 458.45	0.975	0.964	0.984
		0.352	10.80	2 030.64	0.984	0.982	0.985
H_2SO_4	2	0.325	10.98	397.75	0.978	0.956	0.986
		0.352	10.26	299.16	0.989	0.975	0.931
	5	0.325	12.26	2 524.06	0.980	0.971	0.978
		0.352	11.65	2 055.47	0.987	0.984	0.991

溶液中，即溶液 pH 越小，面容比对砂岩扩散−溶解机制的影响越突出。分析表中参数 K_r、K_d，发现其均与溶液 pH 呈正相关，与面容比呈负相关，且在相同 pH 与面容比情况下，硫酸溶液中 K_r、K_d 稍大于盐酸溶液中相对应的数值。在 pH=2、5 的盐酸与硫酸溶液中，当面容比由 0.325 增为 0.352 时，K_r 分别减为原来的 0.94、0.97 与 0.93、0.95 倍，K_d 分别减为原来的 0.79、0.83 与 0.75、0.81 倍，进一步验证了面容比对扩散作用的影响强于化学反应。

2.4 酸蚀砂岩的力学特性

酸腐蚀环境下，砂岩力学特性劣化是其内部矿物溶解、微观结构损伤的宏观表现。浸泡时间对砂岩力学特性与溶解行为的影响呈现相同的规律。限于篇幅，笔者以 30、150 d 为例，研究面容比对砂岩力学性能的影响，单轴压缩下其应力−应变曲线如图 9 所示。

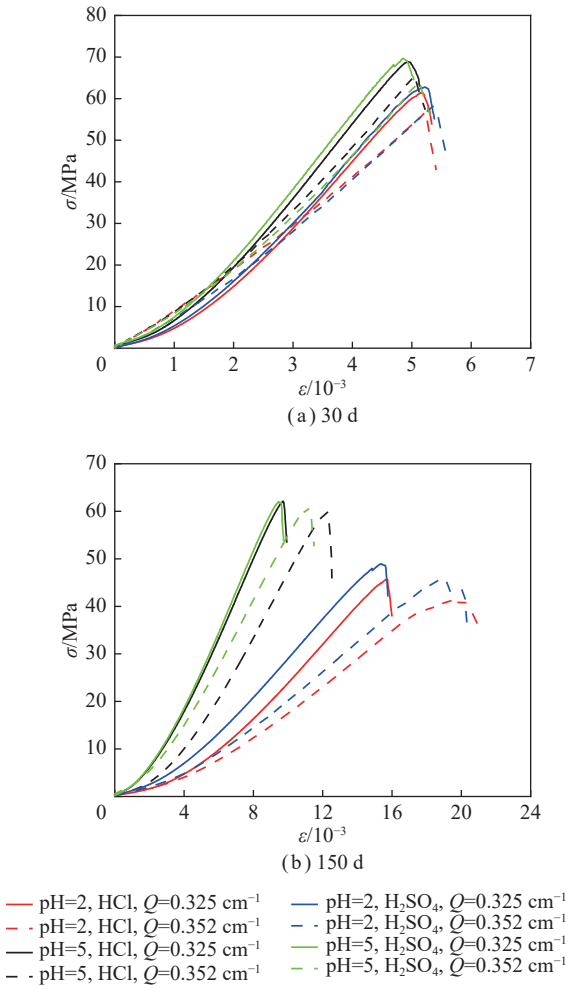


图 9 酸腐蚀砂岩的应力−应变曲线

Fig.9 Stress-strain curves of acid-corroded sandstone

由图 9 可以看出，在同种酸液中，随着面容比增大和溶液 pH 降低，砂岩的应力−应变曲线不断地向右下方移动，且浸泡时间越长趋势越明显，即酸蚀砂岩力学性能发生一定程度的劣化，其效果与溶液酸性、面容比、腐蚀时间呈正相关。相同条件下，盐酸溶液的腐蚀效果稍强于硫酸溶液。分析图 9 可知，酸蚀砂岩破坏过程可分为以下 4 个阶段[10]：

(1) 压密阶段。轴向应力随轴向应变非线性增长，曲线呈缓坡下凹型，这主要是外力作用下酸蚀砂岩中孔隙微裂隙的压密与闭合所致。砂岩腐蚀越严重，曲线下凹现象越明显，且压密阶段相对越长。

(2) 弹性变形阶段。轴向应力随轴向应变线性增加，其斜率近似认为砂岩试样的平均弹性模量 E。随着砂岩腐蚀程度的增加，弹性阶段相对变短，弹性模量 E 逐渐减小，具体见表 7。

(3) 塑性屈服阶段。可分为裂纹稳定扩展和裂纹不稳定扩展 2 个阶段。前一阶段中，由于微裂隙的萌生与发展，砂岩由弹性变形转化为弹塑性变形，裂隙变形发展比较缓慢，呈现一定的流变现象。后一阶段中，由于孔隙微裂隙的贯通，砂岩进入明显的塑性屈服状态，出现扩容现象，产生较大的塑性变形，并逐渐接近峰值应力。

(4) 峰后阶段。由于试验所选砂岩脆性较强，当达到峰值应力后，岩样剧烈扩容，被挤压成相互脱离的块体而完全破坏，强度迅速降低直至丧失。随着腐蚀程度的增加，砂岩峰值应力 σ_c 逐渐降低，峰值应变 ε_c 逐渐增大，砂岩的延性逐渐明显。

分析表 7 可知，不同化学环境下，面容比对砂岩力学性能影响显著。当浸泡液为 pH=2 的盐酸溶液，浸泡时间为 30 d，面容比为 0.325、0.352 时，砂岩峰值强度分别降低 30.396%、34.637%，弹性模量分别降低 47.303%、52.211%，峰值应变分别增长为原来的 1.278、1.299 倍；当浸泡时间增为 150 d 时，峰值强度分别降低 45.879%、52.845%，弹性模量分别降低 83.993%、

表 7　酸蚀砂岩的力学参数

Table 7　Mechanical parameters of acid-corroded sandstone

化学溶液	时间/d	Q/cm^{-1}	σ_c/MPa	$\left(\frac{\sigma_0-\sigma_c}{\sigma_0}\times100\right)$/%	ε_c /10^{-3}	$\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_0}$	E/GPa	$\left(\frac{E_0-E}{E_0}\times100\right)$/%
pH=2的HCl溶液	30	0.325	61.425	30.396	5.152	1.278	14.656	47.303
		0.352	57.682	34.637	5.236	1.299	13.291	52.211
	150	0.325	47.761	45.879	15.681	3.891	4.452	83.993
		0.352	41.614	52.845	19.592	4.861	2.027	92.712
pH=5的HCl溶液	30	0.325	68.892	21.935	4.937	1.225	18.826	32.310
		0.352	65.552	25.720	5.038	1.250	14.114	49.252
	150	0.325	62.027	29.714	9.716	2.411	8.545	69.275
		0.352	59.853	32.178	12.324	3.058	6.807	75.524
pH=2的H_2SO_4溶液	30	0.325	62.775	28.867	5.225	1.297	16.425	40.943
		0.352	58.146	34.112	5.373	1.333	13.896	50.036
	150	0.325	48.90	44.589	15.337	3.806	4.689	83.140
		0.352	45.71	48.204	18.821	4.670	2.924	89.487
pH=5的H_2SO_4溶液	30	0.325	69.63	21.099	4.855	1.205	21.026	24.400
		0.352	64.04	27.433	5.119	1.270	15.966	42.593
	150	0.325	62.13	29.722	9.462	2.347	9.585	65.536
		0.352	60.55	31.388	11.078	2.749	6.622	76.190

注：σ_0、ε_c和E_0分别为天然砂岩岩样的抗压强度、峰值应变和弹性模量。

92.712%, 峰值应变增长为 3.891、4.861 倍。对比发现, 面容比越大, 砂岩力学性能劣化越严重, 且作用时间越长, 效果越明显。当浸泡液为 pH=5 的盐酸溶液, 浸泡时间为 150 d, 面容比为 0.325、0.352 时, 砂岩峰值强度分别降低 29.714%、32.178%, 弹性模量分别降低 69.275%、75.524%, 峰值应变分别增长为 2.411、3.058 倍, 其差值均低于相同情况下 pH=2 的盐酸溶液中相对应的差值, 即溶液酸性越强, 面容比对砂岩力学性能的影响越突出。当浸泡溶液为 pH=2 的硫酸溶液, 浸泡时间为 150 d, 面容比为 0.325、0.352 时, 砂岩峰值强度分别降低 44.589%、48.204%, 弹性模量分别降低 83.140%、89.487%, 峰值应变分别增长为 3.806、4.670 倍, 其数值与前后差值均低于相同情况下盐酸溶液相对应的值, 验证了前述中盐酸溶液对面容比的敏感程度稍强于硫酸溶液。

3　结　　论

(1) 酸蚀砂岩质量损失率、总阳离子析出量与腐蚀时间均呈幂函数关系, 面容比对反应速率常数影响较大, 且呈现正相关, 对反应级数影响较小, 且不同环境下反应级数均小于 1, 砂岩腐蚀速率随时间逐渐减小。在 pH=2、5 的盐酸和 pH=2 的硫酸溶液中, 阳离子物质的量呈现 $N(Ca^{2+})>N(Na^{+})>N(Mg^{2+})>N(K^{+})$, 在 pH=5 的硫酸溶液中, 则 $N(Na^{+})>N(Ca^{2+})>N(Mg^{2+})\approx N(K^{+})$。

(2) 酸岩反应可概括为扩散控制和化学反应控制 2 种机制, 其控制参数均与面容比呈负相关, 与溶液 pH 呈正相关, 且硫酸溶液中各参数的数值稍大于盐酸溶液中相对应的数值。砂岩与酸的作用过程均由化学反应主导, 面容比对扩散作用的影响强于化学反应。溶液酸性越强, 面容比对砂岩扩散–溶解机制的影响越突出。

(3) 酸蚀砂岩的力学性能发生不同程度的劣化, 单轴压缩下其破坏过程分为压密、弹性变形、塑性屈服、峰后 4 个阶段, 砂岩峰值强度、弹性模量降低, 峰值应变增加, 脆性减弱, 延性增强。面容比越大, 砂岩劣化越严重, 且溶液 pH 越小, 腐蚀时间越长, 面容比的影响越突出。

整体上, 溶液 pH 越小, 面容比对砂岩物理、化学及力学性质的影响越明显, 且盐酸溶液对面容比的敏感程度稍强于硫酸溶液。

参考文献(References):

[1] 朱春鹏, 刘汉龙. 污染土的工程性质研究进展[J]. 岩土力学, 2007, 28(3): 625−630.
ZHU Chunpeng, LIU Hanlong. Research progress on engineering properties of contaminated soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2007, 28(3): 625−630.

[2] CAI Y Y, YU J, FU G F, et al. Experimental investigation on the relevance of mechanical properties and porosity of sandstone after hydrochemical erosion[J]. Journal of Mountain Science, 2016, 13(11): 2053−2068.

[3] CROIZÉ D, BJØRLYKKE K, JAHREN J, et al. Experimental mechanical and chemical compaction of carbonate sand[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2010, 115(B11): 1−17.

[4] 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.

[5] 苗胜军, 蔡美峰, 冀东, 等. 酸性化学溶液作用下花岗岩损伤时效特征与机理[J]. 煤炭学报, 2016, 41(5): 1137−1144.
MIAO Shengjun, CAI Meifeng, JI Dong, et al. Aging features and mechanism of Granite's damage under the action of acidic chemical solutions[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(5): 1137−1144.

[6] 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 Wuxiu, CHEN Jianping, XU Tao, et al. Mechanical and chemical characteristics of limestone during chemical erosion[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(7): 1825−1830.

[7] 申林方, 冯夏庭, 潘鹏志, 等. 应力作用下岩石的化学动力学溶解机制研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(5): 1320−1326.
SHEN Linfang, FENG Xiating, PAN Pengzhi, et al. Chemical kinetics dissolution mechanism of rock under stress[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(5): 1320−1326.

[8] 徐则民, 黄润秋, 唐正光. 硅酸盐矿物溶解动力学及其对滑坡研究的意义[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(9): 1479−1491.
XU Zemin, HUANG Runqiu, TANG Zhengguang. Kinetics of silicate mineral dissolution and its implications for landslide studies[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(9): 1479−1491.

[9] 陈有亮, 王朋, 张学伟, 等. 花岗岩在化学溶蚀和冻融循环后的力学性能试验研究[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(12): 2226−2235.
CHEN Youliang, WANG Peng, ZHANG Xuewei, et al. Experimental research on mechanical properties of granite in chemical dissolution under freeze-thaw cycles[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(12): 2226−2235.

[10] 廖浩浩, 陈有亮, 李诗铭, 等. 化学溶蚀及冻融循环作用下砂岩的力学特性研究[J]. 防灾减灾工程学报, 2020, 40(6): 1009−1017.
LIAO Haohao, CHEN Youliang, LI Shiming, et al. Mechanical properties of sandstone under freeze-thaw cycling and chemical corrosion[J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2020, 40(6): 1009−1017.

[11] 陈卫昌, 李黎, 邵明申, 等. 酸雨作用下碳酸盐岩类文物的溶蚀过程与机理[J]. 岩土工程学报, 2017, 39(11): 2058−2067.
CHEN Weichang, LI Li, SHAO Mingshen, et al. Experimental study on carbonate dissolution and erosion effect under attack of simulated sulphuric acid rain[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, 39(11): 2058−2067.

[12] HUO R K, LIANG Y L, LI S G, et al. The damage mechanism and deterioration characteristics of acid-corroded sandstone: an experimental study[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2022, 15(6): 1−18.

[13] LI S G, HUO R K, YOSHIAKI F, et al. Effect of acid-temperature-pressure on the damage characteristics of sandstone[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2019, 122: 104079.

[14] TAYLOR K C, NASRELDIN H A. Measurement of acid reaction rates with the rotating disk apparatus[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2009, 48(6): 66−70.

[15] 张黎明, 任书泉. 白云岩与盐酸非均相表面反应动力学研究[J]. 油田化学, 1994(1): 32−38.
ZHANG Liming, REN Shuquan. A konetic study of heterogeneous surface reaction between hydrochloric acid and dolomite[J]. Oilfield Chemistry, 1994(1): 32−38.

[16] 刘再华, DREYBRODT W, 李华举. 灰岩和白云岩溶解速率控制机理的比较[J]. 地球科学−中国地质大学学报, 2006, 31(3): 131−136.
LIU Zaihua, DREYBRODT W, LI Huaju. Comparison of dissolution rate-determining mechanisms between limestone and dolomite[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2006, 31(3): 131−136.

[17] 李颖川. 采油工程[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002.

[18] 陈超, 朱立群, 李卫平, 等. 三种不同面容比模拟积水溶液环境中300 M钢的腐蚀行为[J]. 航空学报, 2014, 35(4): 1149−1156.
CHEN Chao, ZHU Liqun, LI Weiping, et al. Corrosion behavior of 300 M steel in three arearto-volume ratio simulated water environments[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(4): 1149−1156.

[19] 姚炳臣, 李长俊, 贾文龙, 等. 面容比对L245M钢在模拟含CO_2管道积水环境中点蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(6): 25–29.
YAO Bingchen, LI Changjun, JIA Wenlong, et al. Effect of area-to-volume ratio on pitting corrosion behavior of L245M steel in simulated water accumulation environment containing CO_2 in pipeline[J]. Corrosion & Protection, 2020, 41(6): 25–29.

[20] 齐宁, 孙逊, 樊家铖, 等. 酸岩反应动力学关键问题及其进展[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(7): 1−6.
QI Ning, SUN Xun, FAN Jiacheng, et al. The key problem and progress of acid-rock reaction dynamics[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(7): 1−6.

[21] 李莹, 卢渊, 伊向艺, 等. 碳酸盐岩储层不同酸液体系酸岩反应动力学实验研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(33): 9010−9013.
LI Ying, LU Yuan, YI Xiangyi, et al. Experimental study of reaction kinetics about acid-rock of carbonate reservoirs in different acid systems[J]. Science Technology and Engineering, 2012, 12(33): 9010−9013.

[22] 中国电力企业联合会. 工程岩体试验方法标准: GB/T 50266—2013[S]. 北京: 中国计划出版社, 2013: 15-16.

[23] 2021年中国生态环境状况公报(摘录)[J]. 环境保护, 2022, 50(12): 61–74.
China Ecological Environment Status Bulletin, 2021(Excerpt) [J]. Environmental Protection, 2022, 50(12): 61–74.

[24] 肖桂元, 陈学军, 韦昌富, 等. 酸雨作用下红黏土渗透性影响机制及压实度控制[J]. 岩石力学与工程学报, 2016, 35(S1):

3283−3290.
XIAO Guiyuan, CHEN Xuejun, WEI Changfu, et al. Mechanism of permeability and control of compaction for red clay under the influence of acid rain[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2016, 35(S1): 3283−3290.

[25] 韩铁林, 陈蕴生, 师俊平, 等. 水化学腐蚀对砂岩力学特性影响的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2013, 32(S2): 3064−3072.
HAN Tielin, CHEN Yunsheng, SHI Junping, et al. Experimental study of mechanical characteristics of sandstone subjected to hydrochemical erosion[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2013, 32(S2): 3064−3072.

[26] 王艳磊, 唐建新, 江君, 等. 水–岩化学作用下灰砂岩的力学特性与参数损伤效应[J]. 煤炭学报, 2017, 42(1): 227−235.
WANG Yanlei, TANG Jianxin, JIANG Jun, et al. Mechanical properties and parameter damage effect of malmstone under chemical corrosion of water-rock interaction[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(1): 227−235.

[27] 王伟, 刘桃根, 李雪浩, 等. 化学腐蚀下花岗岩三轴压缩力学特性试验[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(10): 3801−3807.
WANG Wei, LIU Taogen, LI Xuehao, et al. Mechanical behaviour of granite in triaxial compression under chemical corrosion[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2015, 46(10): 3801−3807.

[28] 吴爱祥, 胡凯建, 王贻明, 等. 含碳酸盐脉石氧化铜矿的酸浸动力学[J]. 工程科学学报, 2016, 38(6): 760−766.
WU Aixiang, HU Kaijian, WANG Yiming, et al. Leaching kinetic of copper oxide ore containing carbonate gangue in the acid condition[J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(6): 760−766.

[29] 霍润科, 熊爱华, 李曙光, 等. 受酸腐蚀砂岩的物理化学性质及反应动力学模型研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2020, 36(5): 893−902.
HUO Runke, XIONG Aihua, LI Shuguang, et al. Physico-chemical properties and a reaction kinetic model of acid-corroded sandstone[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University(Natural Science), 2020, 36(5): 893−902.