

CO₂ 劣化龙门石窟碳酸盐岩的机理模拟试验研究

方云¹, 黄志义¹, 张新鹏¹, 喻媛¹, 王晓东¹, 范子龙², 杨刚亮²

- (1. 中国地质大学(武汉) 工程学院, 湖北 武汉, 430074;
2. 龙门石窟研究院, 河南 洛阳, 471023)

摘要:为探究 CO₂ 通过凝结水劣化碳酸盐岩体的机理, 选取凝结水病害较典型的龙门石窟潜溪寺, 监测游客数量、CO₂ 质量分数变化、窟内凝结水生成规律和石窟岩体化学成分变化。在室内采用自主研发的模拟劣化试验装置进行 CO₂ 对石窟岩样的劣化作用试验, 定量推算其宏观劣化速率。借助扫描电镜研究碳酸盐岩微观劣化机理。研究表明: 碳酸盐岩质量损失在试验过程中呈指数增长, 灰岩劣化速率约为白云岩劣化速率的 2 倍。当洞窟温度维持在 25℃, 湿度为 85%, 大气 CO₂ 质量分数为 1×10^{-3} 时, 潜溪寺 1 a 凝结水生成量高达 227.87 kg, 100 a 后窟内岩体最高侵蚀深度约为 4.35 cm, 对石窟岩体造成严重破坏。劣化作用受晶体习性了解理面结构控制, 由于晶格能和解理面结构的差异使得灰岩的侵蚀速率大于白云岩的侵蚀速率; 矿物晶间空隙明显扩大, 仅晶体边缘有明显磨圆、蚀边现象, 说明劣化作用基本发生在岩体表层。

关键词: CO₂; 碳酸盐岩; 龙门石窟; 表面劣化

中图分类号: P599

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2015)07-2626-09

Simulation experimental study on CO₂ corroding carbonate in Longmen Grottoes

FANG Yun¹, HUANG Zhiyi¹, ZHANG Xinpeng¹, YU Yuan¹, WANG Xiaodong¹,
FAN Zilong², YANG Gangliang²

- (1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Institute of Longmen Grottoes, Luoyang 471023, China)

Abstract: In order to study the mechanism of CO₂ corrosion through condensed water in Longmen Grottoes, experimental location was set in Qianxi Temple where there existed serious disease of condensed water. The number of visitors, variations of carbon dioxide concentration, the forming rules of condensed water and variations of grotto's chemical composition were monitored in Qianxi Temple. Self-developed simulation equipment for CO₂ corrosion was designed, and the macro solution rate was calculated. With the aid of scanning electron microscopy(SEM), carbonate's microscopic corrosion mechanism was studied. The results show that mass loss of carbonate rock grows exponentially, and limestone's solution rate is about 2 times of dolomite. When the temperature in cave is 25℃, humidity is 85% and CO₂ concentration is 1×10^{-3} , the condensate generation is up to 227.87 kg in Qianxi Temple every year. One hundred years later, the highest erosion depths might reach 4.35 cm. Then deflection is mainly controlled by crystallinity and cleavage structure, because these differences limestone's solution rate is greater than that of the dolomite. What's more, pores between crystal become clear, and only crystal edges have obvious rounding and corrosion, which means solution effect occurs in surface.

Key words: CO₂; carbonate; Longmen Grottoes; surface solution

收稿日期: 2014-09-08; 修回日期: 2014-11-20

基金项目(Foundation item): 国家自然科学基金面上项目(40972183) (Project(40972183) supported by the General Program of the National Natural Science Foundation of China)

通信作者: 方云, 教授, 从事岩土工程和岩土文物保护研究; E-mail: fangyun1955@sina.com

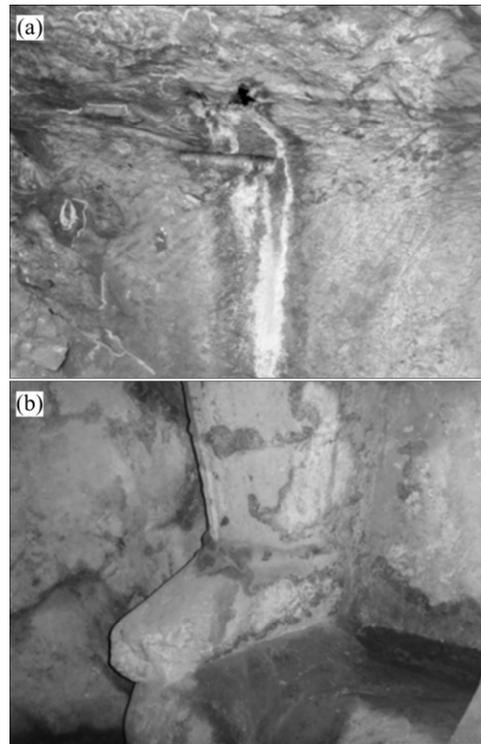
龙门石窟位于河南省洛阳市,2000年被联合国教科文组织列入《世界文化遗产名录》,是我国石窟文化中的瑰宝^[1]。近年来由于气候环境恶化,使得石窟文物表层受侵蚀作用严重,而石质文物的表面信息往往是考古鉴定其时代历史价值的重要依据^[2-3]。酸性气体对于材料的腐蚀主要以雨水或凝结水为中介,从20世纪80年代开始多国学者对酸性气体侵蚀作用进行了综合研究。Kim等^[4]对东北亚(中、日、韩)由于空气污染造成建筑材料(铜、青铜、大理石及钢材)腐蚀进行了长期研究,研究表明遭腐蚀的强度从大至小的顺序为:钢材、大理石、青铜、铜。Vallet等^[5]采用氧与硫同位素对石质文物表面形成的黑色起壳(主要成分为CaSO₄)的来源进行了研究,证明了黑色硬壳主要是由于大气污染所致;Sikiotis等^[6]采用室内测试和现场监测的方法对由于硝酸作用引起Penetic大理石的破坏进行了研究,发现除了H₂SO₄外,HNO₃也是造成该地区大理岩破坏的主要原因。关于CO₂加剧凝结水对碳酸盐岩的劣化损伤作用的研究成果很少,目前基本处于现象描述阶段,并不能揭示其作用机理。我国许多大型石窟都面临着环境恶化及游客剧增的冲击,但关于凝结水对石窟岩体表面的劣化机理研究目前较少。而已有的化学作用对岩石强度影响的研究主要是将岩石作为建筑材料,并将其置于化学溶液中进行反应,这类研究并不能解释大气(CO₂)-凝结水-碳酸盐岩这一存在着强烈能量和物质交换的劣化损伤过程的机理。本文作者通过现场监测游客数量、CO₂质量分数、凝结水生成规律,结合自行研制CO₂-凝结水-碳酸盐岩三相耦合室内试验装置系统,重点模拟CO₂气体加剧凝结水对龙门石窟赋存岩体的劣化过程,并对劣化作用进行定量评价和分析。

1 环境条件

岩体表面温度低于露点温度,是水汽在岩体表面累积形成凝结水的主要原因^[7]。据龙门石窟研究院提供的气候资料:龙门石窟所在地属于典型温带大陆性季风气候,窟内相对湿度为80%~100%,温度为24~28℃,岩壁温度为23~26℃,岩壁温度与空气温度的差值为2~3℃。夏季平均湿度高达90%,全年平均湿度约为66.5%,为凝结水形成提供了有利气候条件。

龙门石窟潜溪寺洞窟进深大,兼有窟檐,窟内外的气温差导致该洞窟凝结水较严重,同时石窟开凿岩体为寒武纪白云岩和灰岩,该类岩石对酸侵蚀非常敏

感。侵蚀病害如图1所示。现场病害调查发现洞窟内已形成较多大小不同的溶孔、溶隙或溶槽(图1(a)),破坏了岩体和雕刻品的完整性;碳酸钙沉积物附着于各立壁造像及雕刻上(图1(b)),破坏其美观与历史价值。该类病害在奉先寺、潜溪寺、万佛洞等大型石窟内部普遍存在。



(a) 溶孔; (b) 溶蚀堆积物

图1 侵蚀病害

Fig. 1 Corrosion deposit and grooves

另外,龙门石窟景区游客数量近几年不断增长,游客近距离参观呼出的CO₂和水汽显著恶化了洞窟内部空气质量,此负面效应一直持续到现在。

2 现场监测

对龙门石窟潜溪寺游客数量、凝结水生成量、CO₂质量分数等环境参数进行现场检测,监测点选在凝结水较严重同时游客数量众多的潜溪寺内。

2.1 游客数量

现场统计龙门石窟游客数量最多的7月和8月每日的游客数量,并分析其每日、每周和每月的变化规律。

1 d内游客数量变化较明显,上午时段(8:00—11:00)游客数量众多,是游客数量高峰期;中午时段

(11:00—15:00)进入石窟的游客则稀少,一般只有几百人;下午时段(15:00—17:00)游客数量又有1次小高峰,17:00以后游客稀少,基本没有游客进入。另外,在这2个月的每周游客数量进行统计发现在周一至周五游客数量基本稳定在4千人左右,周六和周日有较大幅度增长,在6~8千人范围之内。收集到龙门石窟2009年和2010年2个完整年度的游客数量资料,发现在这2年日均游客数量的周分布也有同样的规律(图2)。2009年和2010年每周游客数量变化均值如图2所示。

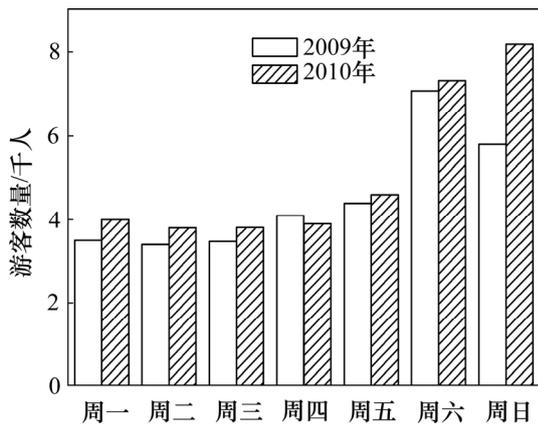


图2 2009年和2010年每周游客数量变化均值

Fig.2 Average numbers of visitors in 2009 and 2010

2.2 CO₂质量分数

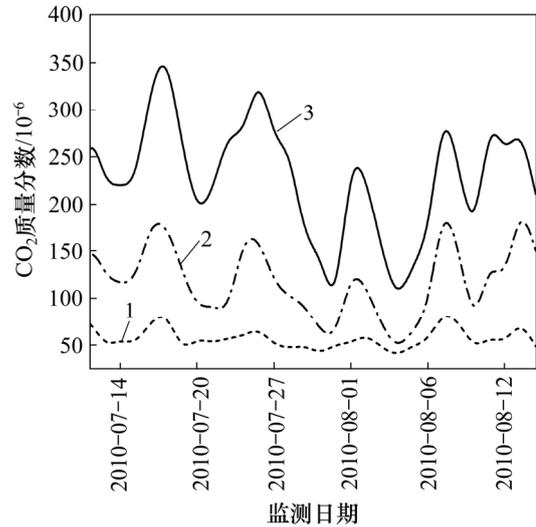
CO₂质量分数选用美国 Telaire-7001 型便携式 CO₂/温度检测仪监测。正式检测前,首先将仪器安置在距离游客逗留参观处较近的潜溪寺石窟门口,验证仪器的灵敏度和精度以满足监测要求。长期监测地点选在潜溪寺凝结水富集的窟壁处,测试游客对空气中 CO₂ 质量分数的影响。在检测时同步记录游客数量变化和 CO₂ 检测仪读数的动态变化。设定数据采集的采样间隔为 10 min,自动记录采集数据。

根据现场的监测数据,在受到游客影响的情况下,洞窟内 CO₂ 质量分数可高达 8.35×10^{-4} ,远远高于大气中 CO₂ 的平均质量分数 $3.00 \times 10^{-4} \sim 4.00 \times 10^{-4}$ [8],也远高于没有游客时洞窟内 CO₂ 质量分数平均值 (4.20×10^{-4})。增加的 CO₂ 极大的改变了洞窟内的空气环境,对凝结水中的气相(CO₂)—液相(H₂O)—固相(CaCO₃)三相体系的动态平衡岩溶动力系统产生影响,对碳酸盐岩壁的侵蚀破坏产生积极作用。

2.3 CO₂质量分数与游客数量的关系

对比龙门石窟 7—8 月份的每日游客数量与洞窟环境中 CO₂ 质量分数的变化规律。图 3 所示为潜溪寺 CO₂ 质量分数与游客数量变化曲线。从图 3 可知:洞

窟 CO₂ 质量分数的日变化规律很强。1 d 中,上午和下午出现 2 次峰值,CO₂ 峰值质量分数高达 835×10^{-6} ,远高于窟外平均值,其他时间的 CO₂ 质量分数值基本稳定。此变化规律与游客数量变化规律基本吻合。



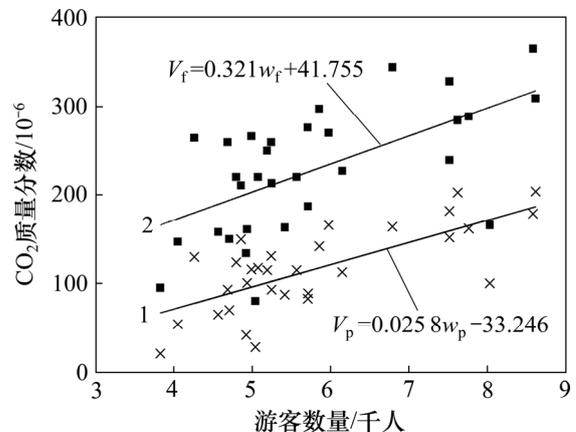
1—游客数量;2—CO₂平均质量分数;3—CO₂峰值质量分数

图3 潜溪寺 CO₂ 质量分数与游客数量变化曲线

Fig.3 Curves of CO₂ concentration and visitors in Qianxi temple

洞窟内 CO₂ 质量分数随着游客数量增加而增加,虽然有一定离散性,但是两者总体上呈一定线性对应关系。图 4 所示为游客数量与 CO₂ 质量分数拟合图。对 CO₂ 质量分数变化与游客数量间的相关性进行回归分析,适当修正后得游客数量与 CO₂ 平均质量分数的拟合公式:

$$V_p = 0.321w_p + 41.755 \quad (1)$$



1—CO₂均值质量分数;2—CO₂峰值质量分数

图4 游客数量与 CO₂ 质量分数拟合图

Fig.4 Fitting analysis diagram about visitors and

CO₂ mass fraction

游客数量与 CO₂ 峰值质量分数间拟合公式为

$$V_f = 0.0258w_f - 33.246 \quad (2)$$

式中: V_p 和 V_f 分别为均值和峰值游客数量, 人; w_p 和 w_f 分别为 CO₂ 气体的均值和峰值质量分数, 10^{-6} 。

3 模拟 CO₂ 劣化试验

模拟试验在室内进行, 试验装置为自主研制的 CO₂-凝结水-碳酸盐岩石三相耦合作用模拟系统, 如图 5 所示。模拟系统分为 3 部分: 反应系统, 监测系统和数据处理系统。

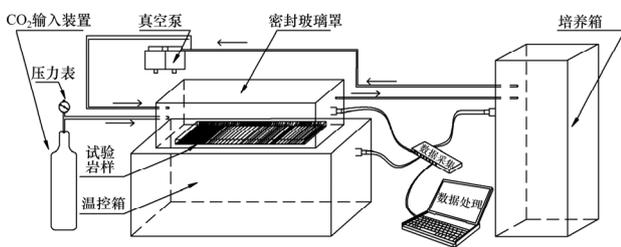


图 5 劣化试验系统示意图

Fig. 5 Schematic diagram of degradation system

反应系统为试验装置的核心部分, 包括培养箱、温控箱、提供循环动力的真空泵和 CO₂ 气体输入装置。其中, 环境培养箱为购置的 1 台国产可实现程序控制的恒温恒湿箱, 该系统可根据设定自动保持恒定的温度和湿度环境。通过连接的循环管路和真空泵, 向反应的密封玻璃罩输入恒温恒湿的空气, 为系统模拟龙门石窟不同季节的环境温度和湿度, 促使凝结水的生成和持续。监测系统利用温湿度探头和 CO₂ 采集仪进行动态监测, 保持与龙门石窟实际环境条件一致; 数据处理系统采用澳大利亚产 DT85G 型数据采集仪连接计算机实现数据自动采集、传输和处理。

3.1 试验样品及参数

试验样品取自龙门石窟巨厚层状灰岩和白云岩, 灰岩矿物组成(质量分数)为: 方解石 90%, 白云石 7%, 石英 3%; 白云岩矿物组成(质量分数)主要为: 白云石 87%, 方解石 9%; 石英 4%。共分 3 组, 规格参数如表 1 所示, 为了对比研究不同表面粗糙度对劣化作用的影响, 选择 H2 组进行人为打磨, 其粗糙度根据巴顿研究的粗糙度系数 JRC 体系(1977)评定为 2 级^[9]。

试验环境参数参照现场监测数据, 将环境培养箱的温度设置为 45℃, 相对湿度设置为 85%, 温控箱

的温度设置为 10℃, 制冷模式。这样可以保证密封箱

表 1 岩样规格参数

Table 1 Sample specification

编号	长度/mm	宽度/cm	高度/cm	备注
H1	150.7	116.8	7.6	灰岩, 光滑表面
H2	150.1	115.7	7.3	灰岩, 粗糙表面
B1	150.3	116.5	7.4	白云岩, 光滑表面

内的温度为 23~25℃。相对湿度为 80%~95%, 岩样表面温度为 19~22℃, 与现场的凝结水生成环境条件基本相似。通入 CO₂ 质量分数控制在 1×10^{-3} 左右, 略高于游客高峰期(8.35×10^{-4})。

3.2 试验步骤

试验全程监测和记录箱体内的温湿度和岩块温度。利用 CO₂ 检测仪自带的数据采集系统对箱体内的 CO₂ 气体质量分数进行实时检测和记录。

试验步骤如下:

1) 控制空气温湿度和岩样温度, 使岩样表面生成凝结水, 然后向箱体内通入 CO₂ 气体, 同时观测 CO₂ 检测仪的读数, 当达到预设的质量分数时, 停止通气。保持 CO₂ 气体质量分数稳定在某一预定值, 试验进行 12 h 左右。

2) 待 CO₂ 劣化作用完成后停止试验, 采集岩块表面的凝结水检测其电导率和 pH。风干岩样表面凝结水, 完成 1 次单元试验。

3) 重复上述步骤, 反复进行 20 次循环后收集足够的凝结水进行水质分析, 测定岩样的质量和孔隙率, 进行扫描电镜观察。此时为 1 个综合循环。

4) 单元试验和综合试验合为 1 次循环劣化试验。共进行 23 次综合循环后结束。

3.3 结果分析

3.3.1 微观劣化作用观察

碳酸盐岩受 CO₂ 劣化作用时主要由以下 3 个因素控制: 首先, 受结晶习性与结晶条件共同影响, 在结晶过程中, 碳酸盐岩晶体的晶棱或角顶处甚至晶面上结晶不完全, 留下一些结晶空位, 成为晶体的薄弱部位, 容易导致侵蚀; 其次, 碳酸盐岩在结晶过程中, 发育为较完全的菱形解理, 这些节理有一定的张开度, 成为了溶液渗透侵蚀的通道; 最后, 岩石矿物在形成后受到外部应力作用, 晶体内部容易沿晶面滑移形成双晶纹, 并与矿物表面斜交, 在水溶液作用时导致选择性侵蚀的发生。而选择性侵蚀是碳酸盐岩微喀斯特化的最典型的特征^[10-11]。在微喀斯特化过程中, 灰岩

溶蚀速率主要受岩性和结构控制,在相同条件下微晶灰岩溶蚀量比鲕粒灰岩的小^[12-13]。

运用扫描电镜对试验过程中第 5 次、第 8 次和第 13 次综合循环试验后的灰岩岩样进行分析。根据所拍摄的岩样扫描电镜图集,发现劣化过程中的侵蚀现象如下:灰岩在第 5 次循环(见图 6(a))后受到了不太严重侵蚀作用,解理有一定的张开度,而至 13 次时侵蚀极为严重(见图 6(c)和图 6(d)),解理张开较大,沿解理发育有极破碎的棱片状矿物。

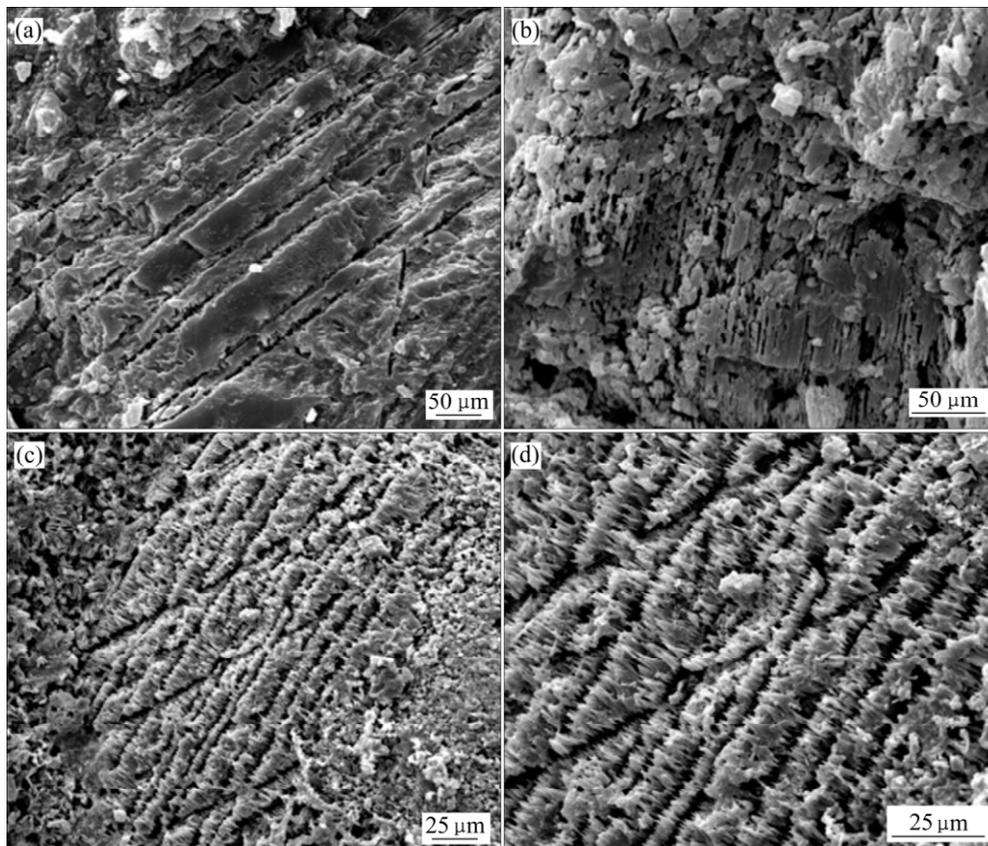
运用电子显微镜对白云岩岩样进行同批次扫描观察。图 7 所示为白云岩沿晶格间隙选择性地侵蚀。根据所拍摄的岩样扫描电镜图集,发现劣化过程中的侵蚀现象如下:第 5 次循环后岩样仍较为完整、致密(见图 7(a)),局部晶体之间间隙形成;第 8 次循环造成的侵蚀使白云石晶体突出于岩石表面,造成岩石表面呈骨架形态(见图 7(b)),在第 13 次循环时部分白云石晶体从晶格骨架脱落(见图 7(c))。白云岩的这种选择性地侵蚀易造成溶孔集中,形成大的溶孔,而在溶孔内部有成簇状发育的矿物(见图 7(d))。图 8 所示为成簇状发育矿物能谱分析图。经能谱分析表明为 SiO_2 晶体(见图 8),这是后期充填在溶孔中的 SiO_2 残留物。

灰岩和白云岩在劣化过程中受侵蚀逐渐加强,孔隙增多,微观结构更为破碎,但在相同条件下白云岩遭受侵蚀的程度弱于灰岩。图 9 所示为第 13 周期白云岩灰岩侵蚀对比图。从图 9(a)可见:在同等放大倍数下,白云岩岩样微观表面虽然沿晶格间侵蚀较严重,但局部仍可见白云石晶体形貌,而从图 9(b)可见:灰岩表面侵蚀极为严重,布满了呈蜂窝状的孔隙,造成灰岩孔隙率增大。

灰岩在 CO_2 水溶液中受到的侵蚀作用比白云岩强烈,主要有以下 2 个原因:

1) 物质组分。当具有侵蚀性的水分子与岩石矿物表面物质接触时,不同物质组分与水分子之间形成了不同的电位差。晶格能与阴阳离子电荷乘积成正比,与阴阳离子半径之和成反比;晶格能决定矿物遭受溶解的先后顺序。因为 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 具有相同的电荷乘积值,而对于离子半径, Ca^{2+} 较 Mg^{2+} 大,所以,溶液中方解石矿物晶格能较低,所形成的电位差较白云石大,先被溶解。

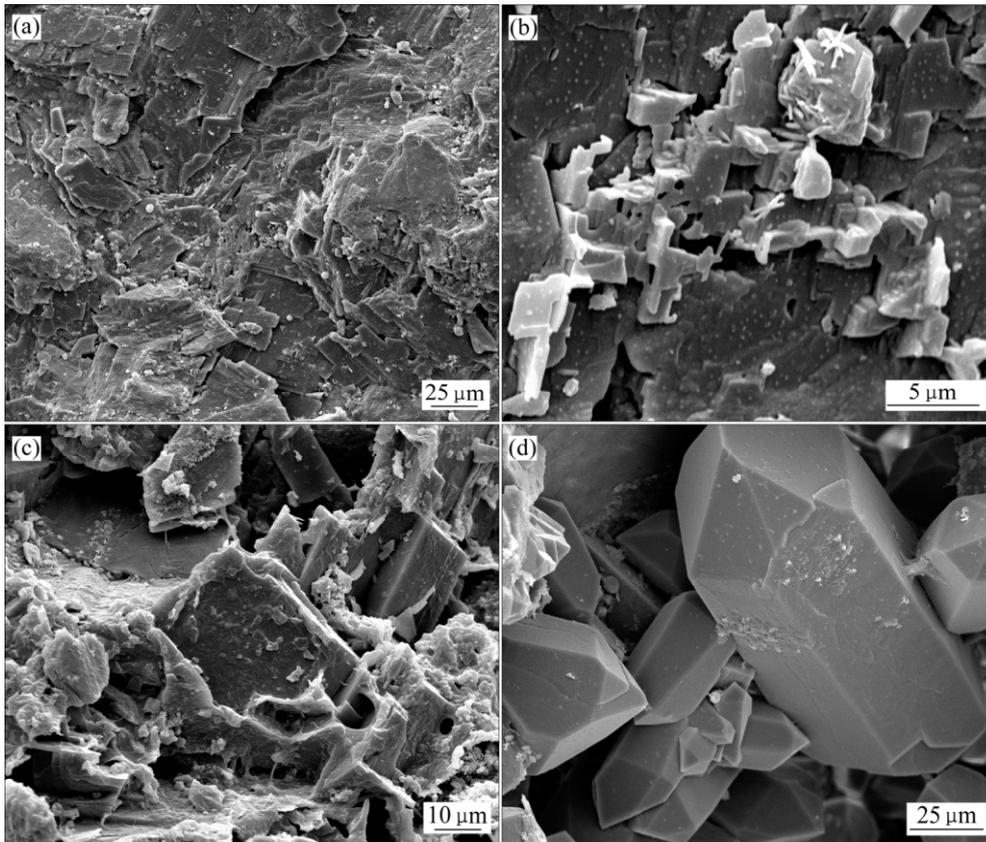
2) 微观结构。灰岩岩样发育极完善的棱面解理,在选择性地侵蚀作用的控制下,岩样晶体的解理面属于



(a) 第 5 次循环; (b) 第 8 次循环; (c) 第 13 次循环; (d) 放大效果图

图 6 灰岩沿解理选择性侵蚀

Fig. 6 Selective dissolution on Limestone along cleavage



(a) 第 5 次循环; (b) 第 8 次循环; (c) 第 13 次循环; (d) 放大效果图

图 7 白云岩岩沿晶格间隙选择性侵蚀

Fig. 7 Selective dissolution on Dolomite along cleavage

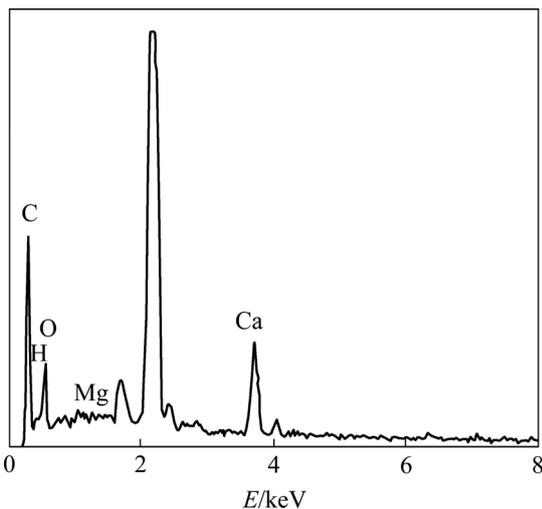


图 8 成簇状发育矿物能谱分析图

Fig. 8 Mineral spectrum diagram of clusters of development

离子、分子联系薄弱的部位, 最先受到侵蚀。而白云岩岩样晶粒镶嵌紧密, 晶间孔洞少而孤立, 主要沿分散孤立的晶间空隙进行侵蚀。这种微观结构上的差异

导致灰岩在试验过程中劣化作用较白云岩强烈。

3.3.2 质量、孔隙率变化

在每次循环试验后, 取出 3 组岩样测定其质量损失率和孔隙率。试验前后各岩样的质量和孔隙率变化情况如表 2 所示, 3 组岩样的质量损失分别占试验前质量的 0.026%, 0.019%和 0.041%, 孔隙率变化可达 15%~117%。

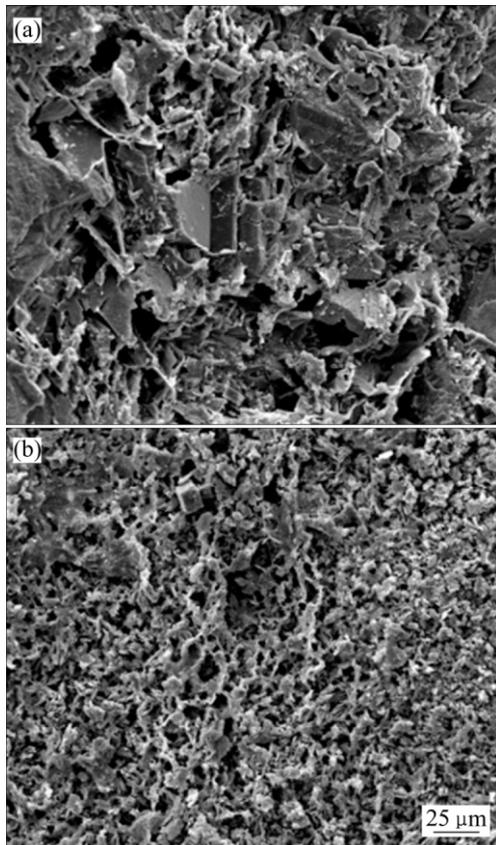
经试验发现: 粗糙表面岩样(H2)是光滑表面岩样(H1)质量损失的 4.23 倍, 灰岩(H1)的质量损失是白云岩(B1)的 2.14 倍。孔隙率增长率灰岩是白云岩的 1.69 倍; 但粗糙面灰岩孔隙率只是光滑面灰岩的 0.13。

为了精确反应劣化试验过程中 3 组岩样质量和孔隙率的变化, 对每次循环试验后 3 组岩样的质量损失进行拟合。图 10 所示为循环试验质量损失。

3 组岩样的质量损失的拟合曲线近似于指数增长, 说明随着劣化作用的不断进行, 岩样受到侵蚀破坏越来越严重。造成这一结果的原因初步分析是劣化导致岩样孔隙率增大, 进而增大了岩样的实际表面积(碳酸盐与 CO₂ 水溶液的实际接触面积), 在其他条件

不变的情况下，其速率必然加快，最后结果是 3 组岩样质量损失率都呈增大趋势。这与扫描电镜微观分析

个岩样产生的凝结水，测定其 pH 和离子质量浓度(见表 3)，结果发现凝结水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 离子质量浓度



(a) 白云岩；(b) 灰岩

图 9 第 13 周期白云岩灰岩侵蚀对比图

Fig. 9 Dissolution figure between Dolomite and Limestone at the thirteenth experiment

表 2 岩样质量、孔隙率统计表

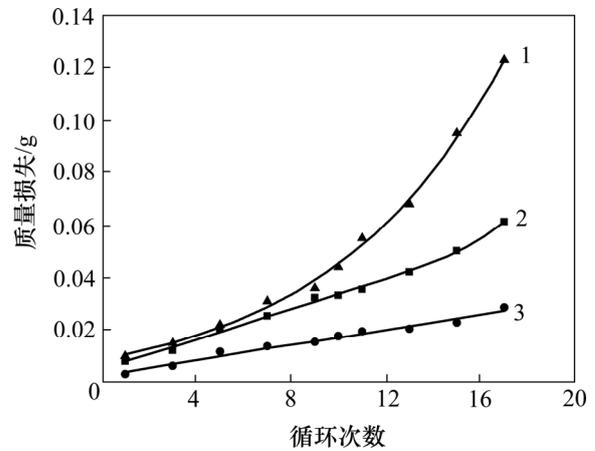
Table 2 Statistics of sample's quality and porosity

岩样编号	试验	质量变化		孔隙率变化	
		干质量/g	变化率/%	孔隙率/%	变化率/%
H1	前	308.75		0.34	
	后	308.67	-0.026	0.75	117.5
B1	前	310.55		0.33	
	后	310.49	-0.019	0.46	37.5
H2	前	271.56		0.32	
	后	271.45	-0.041	0.36	15.1

结果一致。

3.3.3 劣化作用定量分析

测量电导率和各离子质量浓度，进而对劣化程度进行定量评价和预测。表 3 所示为水样各组分离子质量浓度。在 23 次综合循环试验中每 5 次循环后收集每



1—灰岩 H2；2—灰岩 H1；3—白云岩 B1

图 10 循环试验质量损失

Fig. 10 Mass loss of cycling test

表 3 水样各组分离子质量浓度

Table 3 Ion concentration in water sample mg/L

凝结水样	试验	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	游离 CO_2
	后	66.53	6.33	259.34	1213.00	4.10
B1	前	0	4.38	13.44	5.06	6.11
	后	23.20	4.38	640.71	11.00	5.34
H2	前	0	0	15.12	5.19	12.00
	后	19.24	216.81	690.23	901.00	11.00

符合岩溶水的离子特征^[14]，类似于岩溶动力三相系统的作用过程。

为定量计算 CO_2 对龙门石窟碳酸盐岩体的劣化作用效果，利用侵蚀深度和侵蚀速率进行岩体质量损失计算^[15]。

侵蚀深度为

$$D_h = D_w / (D_s \cdot \rho) \quad (3)$$

侵蚀速率为

$$D_v = D_w / (D_s \cdot \rho \cdot t) \quad (4)$$

式中： D_h 为侵蚀深度，cm； D_w 为质量损失，g； D_s 为样品总表面积， cm^2 ； ρ 为密度， g/cm^3 ； D_v 为侵蚀速率， cm/h ； t 为时间，h。

对光滑面灰岩和白云岩的质量损失结果进行换算，得到侵蚀深度统计表，如表 4 所示。

为定量计算在 CO₂ 劣化作用下, 对龙门石窟碳酸盐岩体的侵蚀效果, 将侵蚀时间与岩样侵蚀深度进行曲线拟合。图 11 所示为侵蚀时间与侵蚀深度关系。

灰岩侵蚀深度的拟合公式为

$$D_h = 12.03 + 10.99 \exp\left(-\frac{t}{802}\right) \quad (5)$$

白云岩侵蚀深度的拟合公式为

$$D_b = 4.05 + 3.48 \exp\left(-\frac{t}{400}\right) \quad (6)$$

其中: D_h 和 D_b 为侵蚀深度, 10^{-4} cm; t 为侵蚀时间, h。

由图 11 可知: 灰岩与白云岩侵蚀速率在前半段较后半段快, 是一种动态劣化过程。现场病害调查发现: 龙门石窟西山以白云岩为主的石窟群北部比以灰岩为主的南部受风化程度弱, 这与试验结论相吻合。

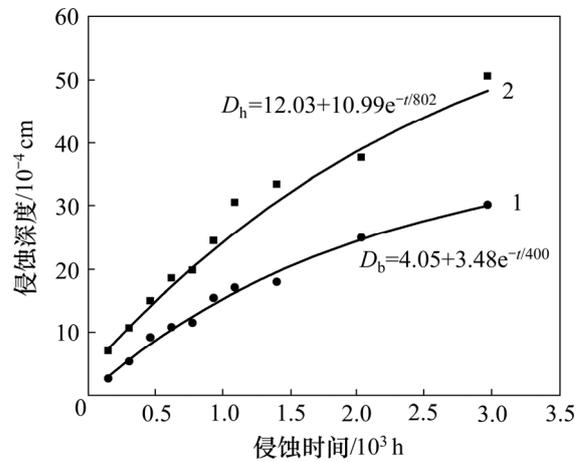
根据现场凝结水定量采集试验, 潜溪寺内岩壁单位面积的平均凝结水量为 229.601 g/m², 凝结水平均生成速率 30.88 g/(m²·h); 统计 2006—2010 年潜溪寺凝结水的发生规律, 得出每年凝结水生成的总时间平均约为 31 d。由此计算出潜溪寺年凝结水生成量高达 227.87 kg。利用劣化试验中岩样质量损失率, 按潜溪寺洞窟投影表面积可推算出 100 a 后窟内岩体表面质

表 4 侵蚀深度统计表

Table 4 Statistics of the corrosion depth

样品	密度/ (g·cm ⁻¹)	表面积/ cm ²	侵蚀 时间/h	损失 质量/g	侵蚀深度/ (10 ⁻⁴ cm)
H1	2.667	4.206	156	0.008 0	7.130 7
			312	0.012 1	10.785 1
			468	0.020 3	15.094 1
			624	0.025 4	18.639 9
			780	0.032 4	19.879 2
			936	0.033 2	20.592 3
			1 092	0.035 5	25.642 4
			1 404	0.042 1	33.525 2
			2 028	0.050 2	37.745 0
2 964	0.061 3	48.638 8			
B1	2.755	4.124	156	0.003 1	2.727 8
			312	0.006 2	5.455 6
			468	0.011 7	9.295 2
			624	0.013 8	10.943 0
			780	0.015 5	11.638 9
			936	0.017 7	15.574 8
			1 092	0.019 5	17.158 7

1 404	0.020 5	18.038 6
2 028	0.022 8	25.062 4
2 964	0.028 7	30.254 0



1—白云岩 B1; 2—灰岩 H1

图 11 侵蚀时间与侵蚀深度关系

Fig. 11 Relationship between time and depth about dissolution

量损失高达 1.46 kg, 岩体最高侵蚀深度约为 4.35 cm。由于岩体表面凹凸不平, 碳酸盐实际表面积比投影面积大得多, 文物表面雕刻受侵蚀会更加严重。

4 结论

1) 潜溪寺现场监测发现游客数量与窟内 CO₂ 质量分数存在较好的正相关关系, 受游客影响, 洞窟大气 CO₂ 质量分数比窟外 CO₂ 质量分数高 2~3 倍。

2) CO₂ 对龙门石窟碳酸盐岩体的劣化作用主要是通过凝结水形成的水环境对岩体表面进行侵蚀; 所需水环境部分由石窟劣势渗水提供。在劣化程度上粗糙表面岩样比光滑表面岩样受到的劣化作用更强烈, 灰岩比白云岩更容易受劣化侵蚀; 劣化速率呈逐渐增大趋势。

3) 通过定量分析, 按理论劣化速率推算 100 a 后, 潜溪寺由于 CO₂ 劣化作用导致的岩体表面质量损失达 1.46 kg, 侵蚀深度达 4.35 cm, 并且受其他因素影响, 对石窟文物表面的侵蚀破坏会更加明显。

4) 建议在龙门石窟潜溪寺等大型洞窟安装自动抽湿机, 通过传感器感知周围环境温度, 湿度和岩壁温度的变化, 在凝结水生成时段自动进行抽湿, 以防止凝结水生成; 对于龙门石窟游客数量进行严格限制

和管理,根据游客数量的变化规律采取针对性措施,如在游客数量较多且凝结水严重的时段可以考虑对大型洞窟进行分流管理,并加大洞窟内的空气流动等。

参考文献:

- [1] 联合国教科文组织驻华代表处. 龙门石窟保护修复工程报告[M]. 北京: 文物出版社, 2011: 1-10.
The United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Resident Representative China. Technical report on the conservation and restoration of Longmen Grottoes[M]. Beijing: Culture Relics Press, 2011: 1-10.
- [2] 刘强. 石质文物保护[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 15-23.
LIU Qiang. Historic stone relics[M]. Beijing: Science Press, 2012: 15-23.
- [3] 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 Guiguo, Ma Rong. Relic corrosion by air pollution[J]. Research of Environmental Sciences, 1998, 11(5): 22-25.
- [4] Kim S T, Maeda Y, Tsujino Y. Assessment of the effect of air pollution on material damages in Northeast Asia[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(1): 37-48.
- [5] 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.
- [6] Sikiotis D, Kirkitsos P. The adverse effects of nitrates on stone monuments[J]. Science of the Total Environment, 1995, 171(1): 173-182.
- [7] 韩双平, 荆继红, 荆磊, 等. 温度场与凝结水的观测研究[J]. 地球学报, 2007, 28(5): 482-487.
HAN Shuangping, JIN Jihong, JIN Lei, et al. Observation and research on temperature field and coagulating water[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 28(5): 482-487.
- [8] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 35-36.
DAI Shugui. Environment chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 35-36.
- [9] 刘佑荣, 唐辉明. 岩体力学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1999: 57-58.
LIU Yourong, TANG Huiming. Rock mass mechanics[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1999: 57-58.
- [10] 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): 411-416.
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): 411-416.
- [11] 王广华, 赵静, 张凤君, 等. 砂岩储层中 CO₂-地层水-岩石的相互作用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(3): 1167-1173.
WANG Guanghua, ZHAO Jin, ZHANG Fengjun, et al. Interactions of CO₂-brine-rock in sandstone reservoir[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(3): 1167-1173.
- [12] 刘琦, 卢耀如, 张凤娥, 等. 温度与动水压力作用下灰岩微观溶蚀的定性分析[J]. 岩土力学, 2010, 31(S2): 149-154.
LIU Qi, LU Yaoru, ZHANG Fenge, et al. Qualitative analysis of microcorrosion of limestone induced by temperature and hydrodynamic pressure[J]. Rock and Mechanics, 2010, 31(S2): 149-154.
- [13] 范明, 蒋小琼, 刘伟新, 等. 不同温度条件下 CO₂水溶液对碳酸盐岩的溶蚀作用[J]. 沉积学报, 2007, 25(6): 825-830.
FAN Ming, JIANG Xiaoqiong, LIU Weixin, et al. Dissolution of carbonate rocks in CO₂ solution under different temperatures[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(6): 825-830.
- [14] 黄可可, 黄思静, 佟宏鹏, 等. 成岩过程中碳酸盐-二氧化碳平衡体系的热力学模拟[J]. 岩石学报, 2009, 25(10): 2417-2424.
HUANG Keke, HUANG Sijing, TONG Hongpeng, et al. Thermodynamics simulation of carbonate-carbon dioxide equilibrium system during diagenetic processes[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(10): 2417-2424.
- [15] 张傲, 方云, 徐敏, 等. 龙门石窟碳酸盐岩体文物风化作用模拟试验研究[J]. 中国岩溶, 2012, 31(3): 227-233.
ZHANG Ao, FANG Yun, XU Ming, et al. Simulation experiment for weather of culture relic on carbonate rock palisades in Longmen Grottoes[J]. Carsologica Sinica, 2012, 31(3): 227-233.

(编辑 罗金花)