

紫色母岩在不同酸环境中的崩解分维特征

赵吉霞^{1,2}, 陆传豪^{1,2}, 刘刚才¹

(1. 中国科学院山地表生过程与调控重点实验室, 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所,
成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 基于分形相似性原理, 以遂宁组(J_3s)、沙溪庙组(J_2s)和蓬莱镇组(J_3p)紫色母岩为研究对象, 分别进行了 24 次不同 pH 溶液中的静态崩解试验。结果表明: 3 种紫色母岩在不同酸溶液中的崩解过程中存在一定的差异, 但总体表现为溶液酸性越大, 崩解越迅速。遂宁组和沙溪庙组母岩经过 24 次崩解循环后, 各 pH 下崩解分维数均接近 3, 崩解趋于稳定, 且溶液 pH 值越小, 分形维数趋于稳定所需的循环次数越少, 而此时蓬莱镇组母岩仍处于持续崩解阶段。岩石的酸化侵蚀是一个漫长的作用过程, 崩解初期, 不同酸处理对 3 种紫色母岩崩解颗粒分形维数的影响不显著($P>0.05$), 但崩解中后期具有显著影响($P<0.05$), 且每种紫色泥岩崩解的颗粒分形维数在不同酸溶液处理下的差异性因崩解阶段而异。紫色泥岩中的黏土矿物与酸通过水—岩化学作用生成可溶性盐类, 促进岩石的崩解破坏。

关键词: 紫色母岩; pH; 崩解特性; 分形维数

中图分类号: P584

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2017)06-0127-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2017.06.022

Disintegration Characteristics of Purple Rock Based on Fractal Dimension Under Different Acid Environment

ZHAO Jixia^{1,2}, LU Chuanhao^{1,2}, LIU Gangcai¹

(1. *Key Laboratory of Mountain Surface Processes and Ecological Regulation, Chinese Academy of Sciences, Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Science & Water Resources Ministry, Chengdu 610041*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

Abstract: To explore the effects of acid environment on the disintegration characteristics of purple parent rocks, the similarity principle and the correlation fractal dimension calculation formula were used to investigate the fractal dimension features of purple mudstone disintegration of the Suining group (J_{3s}), the Shaximiao group (J_{2s}) and the Penglaizhen group (J_{3p}) under different pH conditions. Therefore, 24 times of static disintegration tests were carried out for these rock samples. The results showed that the pH value played an important role in the disintegration of purple mudstone. The lower the pH value was, the stronger the disintegration was. The fractal dimension of J_{3s} and J_{2s} under different pH values approached to 3 after 24 test cycles, and the lower the pH values, the fewer cycles to obtain the stable fractal dimension, while that of J_{3p} didn't reach the stable fractal dimension. Fractal dimension had no significant differences among different acid treatments in the preliminary stage ($P>0.05$), but had significant differences ($P<0.05$) in the middle-later period. Furthermore, the differences of the fractal dimension under different acid treatments of each mudstone group varied with the disintegration stage. The disintegration rate of purple rock increased with increasing acidity, resulting from that most of the mineral composition of purple rock could not dissolve in water but chemical reaction in acid solutions and produced soluble salts.

Keywords: purple rock; pH; disintegration characteristics; fractal dimension

岩石是由相互胶结或粘结在一起的矿物颗粒组成, 而地下水作为地质环境中最活跃的因素, 其对岩石的作用主要通过对某些物理、化学和力学作用引起岩石微结构改变, 产生空隙及溶蚀裂隙等, 增加岩石

孔隙率, 对渗透率和空隙压力产生影响, 进而引起宏观力学特性的改变^[1-2]。因此, 水岩共同作用过程是自然界岩石风化崩解的根本原因, 水的特性包括酸碱特征(pH), 对岩石风化具有不可忽视的作用。邓涛

等^[3]通过泥质页岩在酸碱环境下崩解特性的试验研究发现,酸性条件对泥质页岩崩解特性的影响显著;而基于分形的相似性原理和质量守恒定律对不同 pH 环境下黏土类岩的崩解过程的研究发现,酸性溶液对颗粒崩解分维数的增长起到促进作用,pH 越小,分维数趋于稳定所需的循环次数越少^[4];梁冰等^[5]研究发现,泥质岩在不同 pH 溶液中的崩解特性呈酸性>中性>碱性的特点。

由于岩石的表观破碎过程是其内部裂缝的不断萌生、发育、扩展、聚集和贯通的最终结果,这种从内部损伤发展到表观破碎的过程具有分形的性质,无论其结构演化的几何特征,还是其力学或物理量演变的数学特征,均表现出较好的自相似性^[6]。试验研究表明,岩石的崩解是由小破裂群体集聚而成的,小破碎又由更小的裂隙演化和集聚而来,这种自相似行为必然导致岩石破碎后碎块块度也具有自相似的特征^[7],因此岩石的崩解过程具有分形特征^[8]。近年来,越来越多的学者把分形维数运用到岩石崩解的过程中,岩石崩解碎屑物的分维特性反映了岩石崩解后不同碎屑物粒径的组成及分布状态,分形维数可以较好的反应岩石的崩解过程^[9-11]。

紫色土作为世界上一种特殊的土壤以其风化速度快、风化度低、岩石半风化体经过一年风化即形成耕种的土壤而独具特色。研究发现,紫色泥岩年均风化厚度可达 2.46 mm^[12],蓬莱镇组紫色土成土速率为 800 t/(km²·a),沙溪庙组和蓬莱镇组成土速率可达 1 200 t/(km²·a)^[13]。紫色土主要分布的南方地区具有典型的亚热带季风气候特点,而且也是酸敏感区域,近年来受强烈的工农业活动的影响,酸沉降严重^[14]。基于该地区目前酸沉降条件下岩石的风化崩解速率如何? 还尚未清楚。因此,本研究以紫色母岩为研究对象,进行不同 pH 溶液下的崩解特性研究,进一步探讨不同 pH 环境下紫色母岩崩解过程的分形演化规律及成土特征,这对研究酸化环境对紫色土丘陵区土壤流失量的影响,具有一定的科学意义。

1 材料与方法

1.1 酸化条件处理

自然环境中酸对岩石的作用是一个较为缓慢而漫长的过程,为了在较短时间尺度内模拟酸化环境对紫色母岩风化崩解的影响,按照四川省近年来降水平均组分中 SO₄²⁻和 NO₃⁻的离子浓度,采用摩尔浓度比为 4:1 的分析纯 H₂SO₄和 HNO₃配置模拟酸雨溶液的母液,再将模拟酸雨母液加入去离子水,将其配制成 pH 为 2.5,3.5,4.5,5.6 的酸溶液。

试验处理有:溶液 pH 分别为 2.5,3.5,4.5,5.6 以及对照(去离子水),各处理重复 3 次。

1.2 试验样品

本试验以紫色母岩为研究对象,为了反映紫色母岩在环境酸化条件下水岩作用规律的真实性和母岩试样采集时尽量选择风化程度低,未受酸化环境影响的天然材料。分别在四川安岳县工业园区(30°6'N,105°23'E)(蓬莱镇组 J_{3p})、资中县工业园区(29°44'N,104°51'E)(沙溪庙组 J_{2s})、遂宁市河沙镇砖厂(30°35'N,105°41'E)(遂宁组 J_{3s}),现场挖掘同一风化程度的 3 种新出露的紫色土母岩(泥岩),然后运至盐亭紫色土农业生态试验站(31°16'N,105°27'E)。于阴凉处放至完全风干后,将整块母岩切割成若干小块,并将各切割小块处理成浑圆状试样,每块重(660±3)g,为了避免同种母岩样品间的异质性,同种母岩试样从同一块母岩样品切割,尽可能使各组母岩试样的理化特性一致。

1.3 试验处理过程

试验于 2016 年 6—11 月在盐亭紫色土农业生态试验站室内实验室进行。首先,将事先切割好的母岩样品风干,并确保每一组岩块自然含水状态下质量相等,称重后放入 500 mL 玻璃烧杯,注入预先配制的不同 pH(2.5,3.5,4.5,5.6)的酸溶液和去离子水(CK)至浸没岩样,各试样分别加入 300 mL 溶液。观察所有浸泡岩块 10 min 和 30 min 后的崩解现象,静置 72 h 后,滤去浸泡液,并注意不要有太大的扰动,以免外力作用对岩石的破坏,即得到浸泡后的崩解物。待浸泡液滤干后,将滤纸连同截留在滤纸上的悬浮物放入烘箱烘干至恒重,同时将浸泡后的崩解物在 105℃下烘干 12 h 以上,直至崩解物达到恒重并冷却至室温,并将烘干滤纸上截留的土壤颗粒转移至装有崩解产物的烧杯,由此完成 1 次循环(两次崩解产物总的质量减少量计入后一次崩解物中粒径小于 0.25 mm 粒组)。每完成 2 次循环后分别用 60,40,20,10,5,2,1,0.5,0.25 mm 的标准筛对崩解物进行筛分,统计每一粒径组的质量百分含量。每次循环后将所有崩解物再次进行浸泡,直到崩解物全部过 2 mm(粒径<2 mm 为紫色岩成土标准^[12])为止。本试验共进行 24 次浸泡循环,遂宁组和沙溪庙组紫色泥岩崩解产物各粒径组的颗粒质量百分含量基本达稳定,且崩解物基本全部通过 2 mm 筛。

1.4 黏土矿物及化学成分的测定

采用 X 射线衍射仪器进行矿物组成及黏土矿物含量的测定^[15];K₂O、Na₂O、CaO、MgO 和 CaCO₃ 均采用原子吸收分光光度法测定;P₂O₅ 采用磷钼蓝光度法测定;SiO₂ 采用聚环氧乙烷重量法测定;Al₂O₃ 采用氟化物取代络合滴定法测定;Fe₂O₃ 采用重铬酸钾容量法 TiO₂ 过氧化氢光度法测定。

表 1 3 种紫色泥岩的全岩分析

单位: %

母岩	矿物含量								
	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石
遂宁组 J ₃ s	9	30	0	9	33	1	7	10	0
沙溪庙组 J ₂ s	13	21	6	7	41	2	10	0	0
蓬莱镇组 J ₃ p	5	23	0	11	38	1	8	12	2

表 2 3 种紫色泥岩的主要化学元素

单位: %

母岩	化学元素								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	CaCO ₃
遂宁组 J ₃ s	57.64	12.82	4.95	0.66	2.12	0.89	5.65	1.34	14.12
沙溪庙组 J ₂ s	61.51	16.21	6.55	0.78	2.59	1.29	0.86	2.04	2.15
蓬莱镇组 J ₃ p	58.26	13.03	4.68	0.64	2.43	0.87	5.01	1.25	14.65

1.5 紫色母岩崩解与分形破碎机理

组成紫色母岩的黏土矿物具有明显的遇水膨胀、失水收缩的特征,通过水岩互作用,导致岩石颗粒膨胀,孔隙、裂隙和微结构也发生变化,进而引起岩石的整体崩解。而岩石崩解过程中,由于破碎形态的差异,即使同组岩石的每一岩块都在崩解形态、成分上表现出独特性,各崩解产物千差万别,各具特色。相关研究发现,岩石在各种非人为的外力随机作用下的破坏过程具有分形特征^[6]。紫色母岩水岩作用的崩解过程很大程度上是随机的,所以,可认为紫色母岩的崩解是一种分形。然而,自然界中的分形,其相似性是指近似相似或基于统计意义才成立^[16]。本研究 中紫色母岩的崩解破碎过程的分析是基于统计意义 进行。因此,紫色母岩崩解过程中的破碎形式虽有差 异,但可通过分形的方法得到崩解的规律特征。

1.6 分形模型的建立

分维数的计算方法主要有码尺法、修正的码尺法、盒维数方法、自仿射分形方法、幂率谱方法、周长-面积关系方法、信息维数及无标度关联维数等计算方法^[7]。通常提到的分维是立足于自相似的,对于母岩崩解分形描述,可采用关联分维,关联分维数的表达式为:

$$D = -\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(x)}{\ln \epsilon} \text{ 或 } N(x) \propto x^{-D} \tag{1}$$

式中: x 为标度; $N(x)$ 为在该标度下所得的量度值; D 为研究对象的分维值。

分维数计算可以用数量求得也可用质量求。但对于泥岩而言,在崩解后要准确估计碎块的数目相当困难,所以本文通过质量计算分维数。

设崩解后母岩碎石的总质量为 M ,筛网孔径为 ϵ ,设 $M(\epsilon)$ 为直径小于 ϵ 的质量。通过一系列的筛网孔径为 ϵ 的筛分,得到一系列的 $M(\epsilon)$ 。通常情况下,母岩崩解产物遵循一定的频率分布:

$$M(\epsilon)/M = 1 - \exp[-(\epsilon/\sigma)b] \tag{2}$$

式中: σ 为平均尺寸,当 $\epsilon/\sigma \ll 1$ 时,上式可简化为:

$$M(\epsilon)/M = (\epsilon/\sigma)b \tag{3}$$

则 $dM \propto \epsilon^{b-1} d\epsilon$,结合分形维数的概念: $N(\epsilon) \propto \epsilon^{-D}$,则

$$dN \propto \epsilon^{-D-1} d\epsilon. \text{ 而 } dM \propto \epsilon^3 dN, \text{ 故:}$$
$$\epsilon^{b-1} d\epsilon \propto \epsilon^3 \epsilon^{-D-1} d\epsilon \tag{4}$$

因此,可得 D 为:

$$D = 3 - b \tag{5}$$

式中: D 为研究对象的分维值; b 为 $\log \epsilon - \log(M(\epsilon)/M)$ 在坐标轴上拟合的一次线性关系的斜率; $M(\epsilon)/M$ 为直径小于 ϵ 的崩解物累计质量百分含量。分形维数 D 越大,说明颗粒越破碎,理论上当分维数达到 3 时, $\log \epsilon - \log(M(\epsilon)/M)$ 曲线斜率等于 0,说明已达颗粒崩解极限,细观颗粒稳定不能继续崩解。

2 结果与分析

2.1 紫色泥岩崩解过程的表现特征

遂宁组和沙溪庙组母岩在不同酸度值溶液中均呈现溃散式崩解,虽然两组母岩在不同循环阶段崩解强度有差异,但两组母岩的崩解都主要经历:开始母岩会沿着岩石中原有的节理和裂缝迅速崩解成大小不同的颗粒,然后细小颗粒浸泡后逐渐化泥,而大颗粒又重新发育新的裂缝,崩解成更小的颗粒,依次循环,至崩解达稳定。且同种母岩在不同酸溶液处理下,崩解现象所反应出来的规律是相似的,只是反应的剧烈程度不同。蓬莱镇组表现为分离式崩解特征,浸泡开始阶段,仅部分岩石表面有裂纹出现,但不明显,随着循环处理的进行,母岩沿着原有的较大的层状节理慢慢分开呈较大的片状岩石,经过多次循环后,母岩沿着原有的层间节理崩解成粒径片状岩石,但崩解较慢。至循环达 24 次时,仅 pH 为 2.5 处理下母岩大粒径(20~40 mm)崩解产物有了明显的减少,其余酸溶液处理下的母岩崩解产物粒径仍主要集中分布于 10~40 mm 之间。

2.2 不同 pH 溶液下母岩崩解过程的分维特征

岩石的风化崩解是一个复杂的作用过程,若仅通过单一粒组径级含量变化容易以偏概全,不能客观反映岩石崩解的整个过程。因此,从分形几何的观点出发,探讨环境酸化条件下的水岩作用对紫色泥岩崩解的作用规律(图 1)。

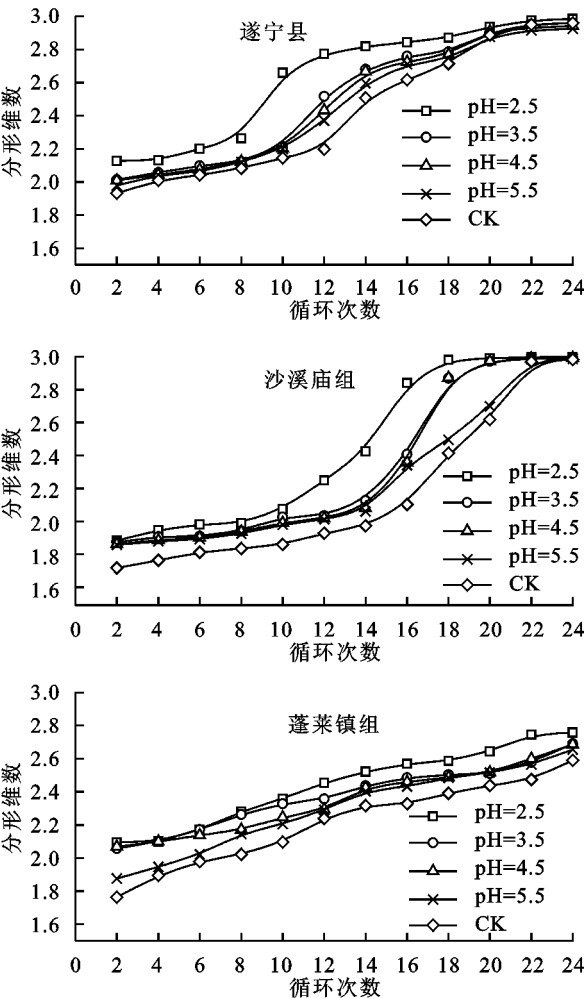


图 1 不同 pH 溶液下紫色泥岩崩解的分形维数变化

从图 1 可以看出,各模拟酸化环境下颗粒的分形维数总体表现为浸泡液 pH 越小颗粒分形维数越大,且分形维数随崩解次数的增加而增大。经过 24 次崩解循环,遂宁组和沙溪庙组母岩关系曲线逐渐趋于平稳,且关联分维数基本相等,都接近于 3,而蓬莱镇组母岩关系曲线依旧呈单调递增趋势,且分维数明显小于遂宁组和沙溪庙组母岩。通常情况下,认为当 $0 < D \leq 2$ 时,大颗粒所占质量份额较大,崩解颗粒以大粒径为主;当 $2 < D \leq 3$,小颗粒所占质量份额较大^[17-18],崩解颗粒以小粒径为主。由此可知,在浸泡液 $\text{pH} \leq 4.5$ 条件下,遂宁组和蓬莱镇组从第 2 次循环开始即进入小颗粒阶段,其余酸环境浸泡下的母岩也从第 4 次开始进入小颗粒阶段,至 6 次循环结束各酸溶液处理下的两组母岩基本都进入小颗粒阶段;而沙溪庙组母岩则至第 10 次循环结束才开始陆续进入小颗粒阶段。不同模拟酸化环境对紫色母岩的物理风化崩解速率存在较大的差异,酸性越强崩解过程越迅速。遂宁组和沙溪庙组母岩在 5 种溶液环境下经 24 次循环,颗粒崩解稳定后的分维数分别在 2.926~2.985 和 2.986~3.000 之间,均接近 3。说明无论是何种溶液条件,同种母岩崩解颗粒分形维数最终基本相

等,只是酸性越强,崩解分维数趋于稳定所需要的循环次数减少;而蓬莱镇组母岩经 24 次循环处理后分维数在 2.586~2.759 之间,且颗粒分维数随循环的进行依次递增,母岩崩解未达稳定状态。

2.3 酸处理对 3 种紫色泥岩崩解分维数的影响

通过对 3 种母岩类型进行不同酸处理下的崩解过程中颗粒的分维数的显著性检验(表 3)发现,母岩类型和不同酸处理对颗粒分维数的影响均达极显著水平($P < 0.01$),说明由于 3 种母岩沉积环境的差异,造成岩石的结构、矿物成分、胶结物成分、胶结类型等性质的差异,致使在相同试验条件下风化崩解过程也存在显著差异,且不同酸处理是影响岩石风化崩解的一个显著性因素。分析母岩类型和酸处理交互影响下的崩解过程中的颗粒分维特征表明,在崩解前期两者的交互作用对崩解分维数(至第 8 次循环结束)无显著影响($P > 0.05$),但在崩解中后期影响极显著($P < 0.01$),可见不同酸处理对 3 种紫色母岩崩解分维数的影响存在一定的差异。

表 3 母岩类型和 pH 处理对崩解分维数两因素方差分析

循环 次数	母岩类型		pH		母岩类型×pH	
	F	P	F	P	F	P
2	23.728	<0.001	8.804	<0.001	1.364	0.252
4	22.717	<0.001	6.697	<0.001	0.922	0.513
6	68.512	<0.001	13.369	<0.001	1.197	0.334
8	113.139	<0.001	13.063	<0.001	1.068	0.411
10	189.981	<0.001	49.698	<0.001	8.297	<0.001
12	350.199	<0.001	113.111	<0.001	22.296	<0.001
14	219.877	<0.001	17.320	<0.001	1.947	<0.001
16	68.356	<0.001	20.661	<0.001	5.184	<0.001
18	127.833	<0.001	42.574	<0.001	15.380	<0.001
20	270.373	<0.001	27.655	<0.001	10.443	<0.001
22	481.747	<0.001	9.940	<0.001	5.485	<0.001
24	1983.207	<0.001	32.427	<0.001	16.321	<0.001

2.4 不同 pH 溶液下紫色泥岩崩解分维数差异比较

经过 24 次循环崩解,遂宁组和沙溪庙组母岩崩解均已基本达稳定状态,根据崩解过程可分为崩解开始阶段、剧烈崩解阶段和崩解稳定阶段。分别对不同崩解阶段紫色泥岩在不同酸溶液中的崩解分维数的差异性进行分析(表 4、表 5、表 6)。

表 4 崩解前期(循环处理 2 次)崩解分维数的多重比较

酸处理	遂宁组 J_3s	沙溪庙组 J_2s	蓬莱镇组 J_3p
pH2.5	2.128±0.009a	1.891±0.008a	2.096±0.001a
pH3.5	1.994±0.008b	1.881±0.008a	2.058±0.010b
pH4.5	2.010±0.041b	1.870±0.006a	2.053±0.153ab
pH5.6	1.978±0.010b	1.866±0.005a	1.877±0.011c
CK	1.932±0.023c	1.726±0.069b	1.765±0.010d

注:同列不同小写字母表示同种母岩在不同 pH 环境处理下的崩解分维数差异显著($P < 0.05$)。下同。

表 5 崩解中期(循环处理 12 次)崩解分维数的多重比较

酸处理	遂宁组 J ₃ s	沙溪庙组 J ₂ s	蓬莱镇组 J ₃ p
pH2.5	2.773±0.023a	2.266±0.044a	2.454±0.075a
pH3.5	2.517±0.016b	2.158±0.051b	2.358±0.035b
pH4.5	2.433±0.016c	2.027±0.009c	2.297±0.003bc
pH5.6	2.369±0.043d	2.040±0.003c	2.292±0.070bc
CK	2.198±0.002e	2.011±0.005c	2.240±0.042c

表 6 崩解后期(循环处理 24 次)崩解分维数的多重比较

酸处理	遂宁组 J ₃ s	沙溪庙组 J ₂ s	蓬莱镇组 J ₃ p
pH2.5	2.985±0.004a	3.000±0.000a	2.759±0.006a
pH3.5	2.960±0.007ab	2.999±0.002a	2.691±0.010b
pH4.5	2.943±0.050ab	2.994±0.010a	2.656±0.019c
pH5.6	2.926±0.008b	2.990±0.002ba	2.614±0.021d
CK	2.961±0.003ab	2.986±0.001b	2.568±0.018e

不同 pH 溶液处理下的遂宁组母岩虽在第 2 次循环结束均已进入小颗粒阶段,但在崩解前期,颗粒分维数单次增加不明显,分形维数曲线斜率较低,仅 pH 为 2.5 和去离子水处理下的母岩崩解分维数与其余酸度处理下差异显著($P<0.05$);至第 8 次循环结束,曲线斜率明显提高,崩解分维数值增长快,说明在崩解过程中各粒径级配的质量变化大,细颗粒数量增加迅速,崩解速度快,且溶液 pH 越低,曲线斜率越大,崩解的剧烈程度越高,因此在崩解中期(至第 12 次循环结束),各处理下的崩解分维数均存在显著差异性($P<0.05$)。随后,分维曲线平缓上升渐趋于平稳,至崩解后期均趋近于 3;沙溪庙组分形维数曲线变化趋势与遂宁组曲线较为相似,但沙溪庙组分维数在崩解初期的明显小于遂宁组,各酸溶液处理下的崩解分维数差异不显著($P>0.05$),但较去离子水处理下的母岩差异性显著($P<0.05$),崩解速度较慢,且历时较长,至第 10 次循环结束,pH 为 2.5 环境下的颗粒分维曲线开始陡升,随后,其余酸溶液环境下的曲线斜率开始增大。因此,崩解中期仅浸泡液 $\text{pH}<4.5$ 的母岩间的崩解分维数存在显著差异($P<0.05$)。至第 18 次循环结束,浸泡液酸度 $\text{pH}<4.5$ 的母岩崩解分维数曲线逐渐趋于缓和,至第 22 次循环结束达平稳。沙溪庙组紫色泥岩在初期的崩解量相对小些,在崩解中、后期还有较大的颗粒未崩解,这部分大颗粒的继续崩解还能维持一个相对较高崩解速率。所以在崩解后期,沙溪庙组的崩解速率反倒要大于遂宁组,以较少的循环次数进入崩解稳定阶段,各处理下崩解分维数均趋近于 3,无明显差异($P>0.05$)。不同酸溶液浸泡处理下的蓬莱镇组紫色泥岩崩解分维数随浸泡处理的进行依次增加,且各处理间的增长斜率基本一致,在崩解前期和中期各处理间的崩解分维数差异较小,至崩解后期崩解分维数遂宁组和沙溪庙组母岩崩解均达稳定阶段,而蓬莱镇组母岩仍处于持续崩解阶段,各酸溶液浸泡处理下的崩解分维数存在显著差异($P<0.05$)。

3 讨论

本研究发现浸泡液酸度越高,其对紫色泥岩崩解促进作用越明显,这与酸环境对红层软岩、黏土类岩和泥质岩崩解过程影响的研究结果相似^[3-5]。环境酸化对水岩作用中的化学腐蚀有明显的促进作用,而化学作用的增强会导致岩石强度降低,增大软化,加速岩石结构的破坏^[19],进而促进岩石的崩解。水—岩化学作用对岩石崩解的影响,一方面通过裂隙水压力的楔入,推动岩石裂纹的扩展;另一方面是通过水岩化学腐蚀,溶解岩石裂纹尖端矿物成分,促进裂纹增长,加速岩石的破碎崩解^[20]。本研究中各处理的差异主要在于模拟环境酸化程度的不同,而其余处理均一致。因此,不同酸溶液处理下紫色泥岩崩解成土特征的差异主要取决于 pH 对水岩化学腐蚀作用的影响。

岩石的酸性腐蚀是一个比较漫长的过程,而紫色母岩由于构造裂隙、成岩裂隙和风化裂隙较为发育,且岩质松软,在冷热和干湿变化条件下,物理风化极为强烈^[21]。因此,在酸溶液处理初期,水—岩物理作用是岩石崩解的主要方面,导致崩解前期不同母岩类型的崩解分维数在不同酸溶液处理下差异不显著。随着循环处理的进行,不断有酸根离子补给,酸侵蚀作用由表面深入至内部,造成母岩矿物成分和微观结构等劣化进而促进崩解风化作用。而由于不同母岩类型的物理性状、元素组成等差异,导致其崩解特征对酸处理的响应不同。因此,在崩解循环后期,不同的酸溶液处理对母岩崩解的颗粒分维数影响显著。

构成紫色泥岩的非黏土矿物主要是石英、长石、方解石、石膏和黄铁矿,这些非黏土矿物颗粒较大,主要为原生矿物,一般在泥岩结构构成中,起着骨架支撑作用。构成紫色泥岩的主要黏土矿物是蒙脱石、伊利石、绿泥石等,黏土矿物具有较大的水化膨胀和失水收缩作用,与浸泡液中 H^+ 发生交换反应,导致矿物减少、结构疏松、强度降低,促进岩石的崩解破坏。而交换反应的剧烈程度与溶液中 H^+ 浓度密切相关,酸度增加(pH 值越小),交换反应越剧烈,岩石的力学性能下降越明显。因此,紫色母岩浸泡液酸度越强,相对强度越低。

蒙脱石理想结构式为 $\text{M}_{0.66}[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{3.34}][\text{Si}_8\text{O}_{20}-(\text{OH})_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]$,其中 $\text{M}_{0.66}$ 代表 0.66 个一价阳离子或 0.33 个二价阳离子。其单位晶胞为两个硅氧四面体中间夹一个铝氧八面体,连接成片,再堆积成层状,构成的框架结构^[22]。在酸性条件下蒙脱石样品整体溶解反应可表示为^[23]:
 $(\text{K}_{0.02}\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.41}\text{Mg}_{0.18})(\text{Mg}_{1.11}\text{Fe}_{0.17}\text{Al}_{2.77})(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{7.7})\text{O}_{20}(\text{OH})_4+13.2\text{H}^++6.8\text{H}_2\text{O}=0.02\text{K}^++0.05\text{Na}^++0.41\text{Ca}^{2+}+$

1.29Mg²⁺ + 0.17Fe³⁺ + 3.07Al³⁺ + 7.7H₄SiO₄ 蒙脱石晶层间的 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ 和八面体中的部分 Al³⁺ 被溶液中的 H⁺ 置换出来^[24], 由于被置换离子半径大于 H⁺ 离子半径, 导致置换溶出后, 晶胞空隙增加, 空腔扩大, 孔道疏通^[25]。随着酸化程度增加, 置换后残余的 Al³⁺ 离子量越少, 而不能支撑蒙脱石晶体结构^[26], 导致结构崩塌。蒙脱石与酸溶液之间的反应属于固-液相反应, 因此反应速率快慢与溶出物的多少与溶液酸度切实相关, pH 越小, 离子的置换速度越快, 置换量越大, 晶体骨架崩塌速度越快。

伊利石化学组成为 (Si_{3.55} Al_{0.45}) (Al_{1.27} Fe_{0.36}^{III} Mg_{0.44}) O₁₀ (OH)₂ (Ca_{0.01} Na_{0.01} K_{0.53} X_{0.12}^I)。式中: X 表示由 93%Na、3%K 和 2%Ca 组成的交换性阳离子。伊利石晶体结构与蒙脱石相似, 均为 2:1 型层状结构, 上下两个四面体片, 顶氧相对, 且以最紧密的堆积的位置错开叠置, 其间形成配位八面体共棱联结而构成八面体片 (O), 从而构成一个基本结构单元层, 层间被平衡电价 K⁺ 离子充填^[27]。由于层间裸露的 K⁺ 离子直接被吸附在硅氧四面体上, 因此不易与溶液中 H⁺ 发生交换, 所以其在酸溶液中的溶解度较蒙脱石小。在酸性条件下伊利石样品溶解反应可表现为^[28]: (Si_{3.55} Al_{0.45}) (Al_{1.27} Fe_{0.36}^{III} Mg_{0.44}) O₁₀ (OH)₂ (Ca_{0.01} Na_{0.13} K_{0.53}) + 7.80H⁺ = 3.55 SiO₂ + 1.72Al³⁺ + 0.36 Fe³⁺ + 0.44 Mg²⁺ + 0.01 Ca²⁺ + 0.13 Na⁺ + 0.53K⁺ + 4.90H₂O。

绿泥石化学组成为 (Mg, Fe, Al)₆ [AlSi₃O₁₀] (OH)₈, 与伊利石、蒙脱石等粘土矿物一样, 都是 2:1 型层状硅酸盐, 但是绿泥石的层间为八面体氢氧化物片。属于易溶于酸的酸敏感性矿物。Zhou 等^[29]通过对不同类型绿泥石 (针叶状贫铁、分散状含铁和蜂窝状富铁绿泥石) 与酸反应机理研究发现, 绿泥石与酸反应首先释放 Fe³⁺、Mn²⁺、Al³⁺ 离子, 致使晶体结构破坏, 而表现形态无明显变化。因此富含绿泥石的岩石酸化后, 多孔介质中会存在大量的、保持微结构假象的不定形 (非晶态) 绿泥石残余物, 可致微粒发生运移^[30]。其在酸性条件溶解反应可表现为: (Mg, Fe, Al)₆ [AlSi₃O₁₀] (OH)₈ + 16H⁺ = [6(Mg, Fe, Al)]¹³⁺ + Al³⁺ + 3H₄SiO₄ + 6H₂O。

可见, 紫色泥岩在酸环境作用下生成可溶性盐类溶于水, 不仅破坏了岩石内部结构, 使岩石产生破碎崩解, 同时能使晶体孔道疏通, 使水分子与黏土矿物接触更充分, 致使紫色泥岩风化崩解能力随溶液酸性的增强而增大。

4 结论

以遂宁组、沙溪庙组和蓬莱镇组紫色泥岩为研究

材料, 进行不同酸化环境下紫色泥岩静态崩解试验, 观察母岩崩解过程现象, 并基于分形相似性原理, 分析模拟不同酸环境下紫色母岩颗粒崩解过程的分形演化规律, 得到主要结论为:

(1) 随着崩解循环的进行, 紫色泥岩的崩解程度不断加深, 大粒径组质量减少, 小粒径组质量增大, 遂宁组和沙溪庙组母岩在不同酸溶液中均呈溃散式崩解, 前期崩解速率沙溪庙组 > 遂宁组, 后期则反之。浸泡液酸度越高, 小颗粒增加速度越快, 母岩崩解达稳定的循环次数越少。相同环境条件下, 蓬莱镇组紫色泥岩崩解速率明显低于遂宁组和沙溪庙组, 呈分离式崩解。

(2) 酸性环境对紫色母岩的风化崩解速率有较大影响。溶液酸性越大, 崩解过程越迅速, 颗粒崩解分维数的增长也越快。至第 24 次崩解循环结束, 遂宁组和沙溪庙组各 pH 溶液处理下的紫色母岩崩解分维数均趋近于 3, 崩解达稳定状态。说明遂宁组和沙溪庙组紫色母岩崩解的颗粒分形维数最终都趋于稳定, 只是处理溶液酸性越强, 最终趋于稳定所需的循环次数越少; 而蓬莱镇组紫色母岩经过 24 次循环处理后崩解颗粒分维数在 2.586~2.759 之间, 母岩崩解未达稳定状态。

(3) 岩石的酸化侵蚀是一个漫长的作用过程, 崩解前期, 不同酸处理对 3 种紫色母岩崩解颗粒分维数的影响不显著 ($P>0.05$), 但崩解中后期有显著影响 ($P<0.05$)。

(4) 崩解初期, 同种母岩在各 pH 溶液处理下的崩解分维数差异较小, 仅在部分酸处理间存在显著差异; 至崩解中期, 遂宁组母岩各酸溶液处理间的崩解分维数差异性增加, 均呈显著差异 ($P<0.05$), 而沙溪庙组仅 pH=2.5、3.5 处理与其余酸处理间的崩解分维数存在显著差异 ($P<0.05$)。至第 24 次崩解循环结束, 遂宁组和沙溪庙组各 pH 处理下差异基本不显著 ($P>0.05$), 而蓬莱镇组崩解分维数在各 pH 处理下均呈显著差异 ($P<0.05$)。

参考文献:

- [1] 乔丽苹, 刘建, 冯夏庭. 砂岩水物理化学损伤机制研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(10): 2117-2124.
- [2] 崔强, 冯夏庭, 薛强, 等. 化学腐蚀下砂岩孔隙结构变化的机制研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2008, 27(6): 1209-1216.
- [3] 邓涛, 詹金武, 黄明, 等. 酸碱环境下红层软岩-泥质页岩的崩解特性试验研究[J]. 工程地质学报, 2014, 22(2): 238-243.
- [4] 邓涛, 黄明, 詹金武. 不同 pH 环境下黏土类岩崩解过程分形演化规律[J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2014, 42(10): 1480-1484.
- [5] 梁冰, 谭晓引, 姜利国, 等. 泥质岩在不同 pH 值溶液中

- 的崩解特性试验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2015, 37(2):23-27.
- [6] 吴秀仪, 刘长武, 赵凯, 等. 板岩遇水崩解的分形模型研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2008, 40(3):33-36.
- [7] Ruiz-Carulla R, Corominas J, Mavrouli O. A fractal fragmentation model for rockfalls[J]. Landslides, 2017, 14(3):1-15.
- [8] 吴益平, 余宏明, 胡艳新. 巴东新城区紫红色泥岩工程地质性质研究[J]. 岩土力学, 2006, 27(7):1201-1203.
- [9] 涂新斌, 王思敬, 岳中琦. 风化岩石的破碎分形及其工程地质意义[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(4):587-595.
- [10] 张季如, 胡泳, 张弼文, 等. 石英砂砾破碎过程中粒径分布的分形行为研究[J]. 岩土工程学报, 2015, 37(5):784-791.
- [11] Ruiz-Carulla R, Corominas J, Mavrouli O. A methodology to obtain the block size distribution of fragmental rockfall deposits[J]. Landslides, 2015, 12(4):815-825.
- [12] 何毓蓉. 中国紫色土(下篇)[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [13] 李兰, 周忠浩, 杜树汉, 等. 紫色土成土速率的估算与田间测定[J]. 土壤学报, 2010, 47(3):393-400.
- [14] 赵晓莉, 闫军, 陈中钰, 等. 2006—2013年四川酸雨变化特征[J]. 气象与环境科学, 2015, 38(2):54-59.
- [15] 浦海波. 用X射线分析鉴定黏土矿物的方法[J]. 勘察科学技术, 2011(5):12-14.
- [16] 孙霞, 吴自勤, 黄昀. 分形原理及其应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003.
- [17] 康天合, 柴肇云, 王栋, 等. 物化型软岩块体崩解特性差异的试验研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(7):907.
- [18] 夏德宏, 张省现, 吴祥宇. 煤粉碎粒度分布的分形模型[J]. 矿冶, 2005, 14(1):36.
- [19] 谭卓英, 柴红保, 刘文静, 等. 岩石在酸化环境下的强度损伤及其静态加速模拟[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(14):2439-2448.
- [20] 杨慧, 曹平, 江学良. 水—岩化学作用等效裂纹扩展细观力学模型[J]. 岩土力学, 2010, 31(7):2104-2110.
- [21] Zhang D, Chen A Q, Xiong D H, et al. Effect of moisture and temperature conditions on the decay rate of purple mudstone in southwestern China[J]. Geomorphology, 2013, 182(2):125-132.
- [22] Ni X M, Li Q Z, Chen W X. Dissolution kinetics of Si and Al from montronite in carbonic acid solution[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1(1):31-38.
- [23] Amram K, Ganor J. The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(10):2535-2546.
- [24] Temuujin J, Jadambaa T, Burmaa, et al. Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) [J]. Ceramics International, 2004, 30(2):251-255.
- [25] 钟山. 蒙脱石酸溶动力学以及酸溶对蒙脱石结构的影响研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006:227-228.
- [26] 钟山, 孙世群, 陈天虎, 等. 盐酸酸溶对蒙脱石结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9):1162-1166.
- [27] Chen T, Wang H J, Li T, et al. New insights into the formation of diagenetic illite from TEM studies[J]. American Mineralogist, 2013, 98(5/6):879-887.
- [28] Vieillard P. A new method for the prediction of gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale[J]. Clays and Clay Mineral, 2000, 48(4):459-473.
- [29] Zhou L J, Nasr-El-Din H A. Phosphonic-based hydrofluoric acid: Interactions with clay minerals and flow in sandstone cores[J]. Spe Journal, 2016, 21(1):264-279.
- [30] 唐洪明, 赵峰, 李皋, 等. 绿泥石与土酸、氟硼酸反应实验研究[J]. 油田化学, 2007, 24(5):307-315.
- (上接第51页)
- [21] 陈晓冰, 王克勤. 不同竹林地氮磷径流流失特征研究[J]. 林业资源管理, 2012(6):105-111.
- [22] 吴希媛, 张丽萍, 倪含斌, 等. 青山湖流域不同地表覆盖降雨径流中氮磷流失过程研究[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1):56-59.
- [23] 张丽萍, 付兴涛, 吴希媛. 竹林坡地径流中泥沙及氮磷载荷特征模拟[J]. 应用生态学报, 2012, 23(4):881-888.
- [24] 焦平金, 许迪, 王少丽, 等. 自然降雨条件下农田地表产流及氮磷流失规律研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3):534-540.
- [25] 戎静, 庄舜尧, 杨浩. 太湖源地区雷竹林氮磷径流输出与拦截控制[J]. 水土保持通报, 2011, 31(4):168-171.
- [26] 徐华山, 赵同谦, 贺玉晓, 等. 滨河湿地不同植被对农业非点源氮污染的控制效果[J]. 生态学报, 2010, 30(21):5759-5768.