

模拟酸雨对石刻的腐蚀*

汤 剑¹ 徐飞高^{1, 2} 高士祥^{1* *}

(1 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093 2 南昌大学理学院, 南昌, 330047)

摘 要 采用 pH 值分别为 5.6、4.5 和 3.0 的人工模拟酸雨, 在实验室条件下对具有相同成分的石材进行降雨侵蚀实验, 测定了不同 pH 值下的腐蚀速率. 同时, 运用 XRD 和 SEM 分析酸雨腐蚀的规律. 结果表明: 酸雨侵蚀首先发生在颗粒间隙处; pH 值愈低, 腐蚀愈严重; 酸雨腐蚀后, 石材表面碳酸钙流失严重, 其它成分相对富集在表面, 而且改变了其原来的形貌.

关键词 石刻, 酸雨, 腐蚀.

南京市是我国酸雨比较严重的地区, 近年来酸雨的发生频率和强度均不断增强, 因此, 研究酸雨对石刻腐蚀的影响很有必要^[1, 2]. 但由于野外研究监测难度大, 且影响因素复杂, 不利于数据的分析, 更多的学者采用实验模拟方法研究酸雨的影响, 取得了不少成果^[3-7].

本文以南京六朝石刻的保护为目标, 采用实验室模拟降雨代替常用的周期浸泡法, 并进行干湿交替循环, 对石刻的腐蚀现象做了深入的研究, 分析了其腐蚀的规律, 以期对今后的保护及修复工作提供必要的信息.

1 材料及方法

南京六朝石刻属于石灰岩, 成分以方解石为主, 其次含有少量的白云石和石英, 还有一些金属氧化物等^[8]. 选取与石刻材质相同的石块, 将其切割成 50mm × 50mm × 5mm 相同规格小块. 然后用金刚砂打磨其表面, 使表面光滑平整. 石块样品分为三组, 每组三块.

用稀硫酸和蒸馏水分别配置 pH 为 3.0、4.5 和 5.6 的人工雨水, 酸度用雷磁 PHS-3C 型精密 pH 计测定.

在模拟实验过程中, 用全塑医用输液器模拟自然降雨过程, 将石材样品置于漏斗内, 分别喷淋不同 pH 值的雨水. 在漏斗下方放置烧杯, 收集腐蚀液, 每次喷淋后立刻测量其 Ca²⁺ 浓度. 喷淋强度为 10mL·min⁻¹, 持续 1h 即 600mL 相当于 240mm 的降水量, 然后在室温下自然风干, 以达到干湿交替的效果. 每隔 12h 循环一次, 共循环 48 次.

Ca²⁺ 浓度采用 Z-8100 原子吸收分光光度计 (日本 Hitachi 公司) 测定. 在实验结束后, 用 ARL-9800X 射线荧光光谱仪 (瑞士 ARL 公司) 检测样品表层成分, 并结合 S-3400N II 扫描电子显微镜 (日本 Hitachi 公司) 和 EX-250 X 射线能谱仪 (HORIBA 公司) 观察其微观表面变化情况.

2 腐蚀速率分析

酸雨接触石块表面, 与碳酸盐作用发生所谓的溶解腐蚀和膨胀性腐蚀. 这两种腐蚀都会造成钙的流失. 腐蚀液的 Ca²⁺ 浓度反映了碳酸钙的质量损失程度, 可以作为腐蚀程度的指标. 依照前述的实验方法, 每四次人工降雨量达到 960mm, 相当南京一年的降雨量 (1000mm 左右), 以年为单位来考虑, 不同 pH 值的石块样品每年碳酸钙损失量见图 1. 实验结果表明, 酸雨对石材的侵蚀危害很明显, pH = 3.0 年损失量最高, 达 35mg 以上. pH = 4.5 的年损失量略高于 pH = 5.6. 酸雨的酸性愈强, 侵蚀愈厉害. 比较不同时间的腐蚀量可以看出, 在腐蚀的前 6 年中, 每年的损失量逐渐增加, 后期相对稳定. 其原因可能是, 初始的石块样品都是经过打磨过的, 其表面光滑平整, 酸雨不易于在表面停留, 随着腐蚀程度的不断加深, 原本光滑的表面出现裂隙, 碎屑, 起皱等, 使表面凹凸不平, 与酸雨接触的有效面积增加,

2008 年 4 月 7 日收稿 .
* 江苏省社会发展项目资助课题 (BS2006050) . * * 联系人: ecsxg@nju.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

造成后期的腐蚀速度加快. 这可认为是酸雨腐蚀的“记忆”效应, 腐蚀后的或者表面不光滑的石材比表面光滑的石材更易受酸雨腐蚀^[1].

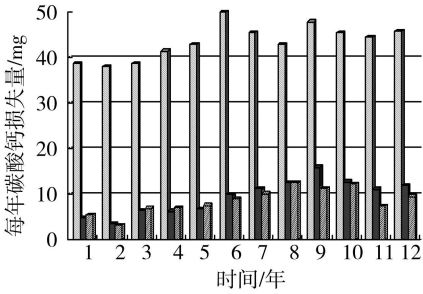


图 1 不同 pH 值的每年碳酸钙质量损失
□ pH=3 ■ pH=4.5 ▒ pH=5.6

Fig 1 Annual calcium carbonate mass loss with different pH

为了预测每年石刻的腐蚀程度, 采用回归分析法, 可得到石材累积碳酸钙损失 (从第 6 年开始计算) 与模拟降雨量 (即年数) 有线性关系:

$$y \left(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \right) = A \times x \left(a \right) + B$$

回归系数 A 代表每年每平方米石材碳酸钙的损失速率.

因为石材的主要成分是碳酸钙, 而且酸雨的主要危害就是造成碳酸钙溶解流失, 故可近似地以 A 表征酸雨的危害速率. pH 为 3.0 4.5 和 5.6 的危害速率分别是 $18.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, R^2 分别为 0.9999 0.9978 和 0.995 表明酸性愈强, 每年的腐蚀速率愈快.

3 酸雨对石材表面结构的影响

用扫描电子显微镜对酸雨腐蚀前后石材样品的表面进行分析, 结果见图 2 新鲜岩样表面光滑质地紧密, 没有明显的裂缝, 表面凹坑浅小, 而经过酸雨腐蚀的石材表面粗糙, 质地松散, 布满裂纹, 这种粗糙的表面结构易于积聚雨水, 增加了腐蚀的时间并扩大了接触的有效面积, 这就解释了在一段时间后, 腐蚀速率上升的原因.

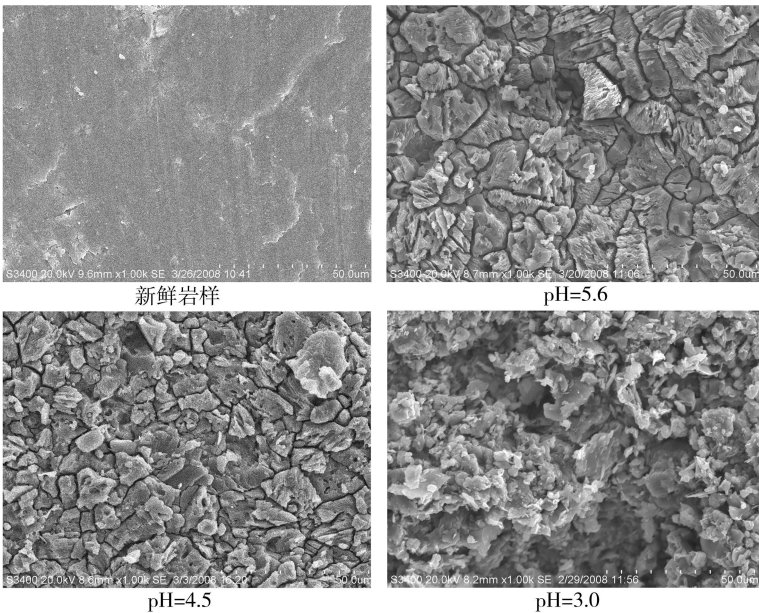


图 2 不同 pH 值下表面形态的扫描电镜图 (1000 倍)

Fig 2 SEM images of surfaces with different pH (× 1000)

从图 2 中可以发现, 酸雨的腐蚀首先是从间隙开始的, 酸性溶液渗入颗粒间隙深处, 碳酸盐不断

溶解，间隙不断扩大，以致较长时间的腐蚀就使晶体颗粒松动剥落，在其它实验中也观察到此现象^[9]。对比不同的 pH 值，腐蚀的程度与酸雨的 pH 值有明显相关性，与 pH = 5.6 的雨水相比，pH = 4.5 的酸雨淋雨后石材表面溶蚀沟明显增多，晶体粒度减小；pH = 3.0 的酸雨腐蚀现象最为严重，颗粒间的间隙不断扩大，表面晶体结构严重破坏，形成了很深的溶蚀坑。

根据酸雨腐蚀原理，腐蚀过程中石材表面会生成硫酸钙晶体，但 SEM 并没有观察到明显的晶体，这可能是由于硫酸钙在常温下溶解度远大于碳酸钙，喷淋的酸雨不断冲刷表面，形成的硫酸钙溶于水后随水流失，故表面不能富集大量的硫酸钙。通过 X 射线能谱分析，S 的含量低于其检测限（1%），证实大部分硫酸钙被水冲走。

4 X 射线荧光分析

X 射线荧光分析结果见表 1。比较酸雨侵蚀后的石材和新鲜岩样发现，CaO 含量随 pH 值降低呈下降趋势，而 SO₃ 的含量呈相反趋势，表明酸性愈强，腐蚀愈严重。但 pH4.5 和 pH5.6 的腐蚀程度相差不大。对于 SiO₂、Al₂O₃、MgO 和 Fe₂O₃ 等金属氧化物，酸雨对其作用缓慢，在腐蚀前后基本无变化。pH = 3.0 组 CaO 含量显著降低，造成金属氧化物相对富集在表面，引起石材表面颜色的变化，局部出现红色。观察暴露于野外石刻的表面也有红色斑块，这是经过长期风化，Fe₂O₃ 不断富集的结果。

有学者^[10]研究了不同 pH 值酸雨对碳酸钙的腐蚀影响，发现 pH 值在 3.5 以下时，溶解的 Ca²⁺ 浓度会随 pH 值的降低显著上升，而 pH 值在 3.5—5.5 之间，Ca²⁺ 浓度无明显变化，与表 1 的结论是一致的。这表明，石材对雨水的酸性存在一个缓冲区：pH 3.5—5.5，在此区域内石材的腐蚀速率相对稳定。

表 1 X 射线荧光检测结果 (单位: %)
Table 1 Results of XRF (Unit %)

成分	新鲜岩样	pH = 5.6	pH = 4.5	pH = 3.0	成分	新鲜岩样	pH = 5.6	pH = 4.5	pH = 3.0
CaO	52.800	52.300	52.100	40.300	MgO	0.619	0.630	0.821	0.721
SiO ₂	2.920	3.300	2.790	18.100	Fe ₂ O ₃	0.234	0.340	0.225	0.926
Al ₂ O ₃	0.926	0.850	0.836	4.640	SO ₃	0.175	0.187	0.23	0.354

综上所述，采用室内模拟降雨的方法，模拟了与石刻相同材质的石材在不同 pH 值酸雨长期作用下的腐蚀过程，结果显示酸雨作用时间愈长，pH 值愈低，石材腐蚀愈严重；腐蚀主要是从颗粒的间隙开始的；酸雨和碳酸钙发生化学反应，使表面碳酸钙含量下降，其它不易于被腐蚀的成分相对富集在表面，改变了表面结构和颜色。

参 考 文 献

[1] Timothy P Cooper, Paul F O'Brien, David W Jeffrey, Rates of Deterioration of Portland Limestone in an Urban Environment. *Studies in Conservation*, 1992, 37 (4) : 228—238

[2] Torfs K, Van Grieken R, Effect of Stone Thickness on Run-off Water Composition and Derived Damage Functions. In ambient Exposure Experiments. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 1—8

[3] Xie Shaocong, Qi Li, Zhou Ding, Investigation of the Effects of Acid Rain on the Deterioration of Cement Concrete Using Accelerated Tests Established in Laboratory. *Atmospheric Environment*, 2004, 38 (27) : 4457—4466

[4] Thombs M J, Viles H A, Simulation of the Dissolution of Weathered Versus Unweathered Limestone in Carbonic Acid Solutions of Varying Strength. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2007, 32 (6) : 841—852

[5] 谢绍东, 周定, 模拟酸雨对大理石、花岗岩和马赛克的影响. *上海环境科学*, 1996, 15 (12) : 13—14

[6] 周骏一, 李晓, 彭斌等, 模拟酸雨对乐山大佛基岩影响及其防治对策. *地质灾害与环境保护*, 2005, 16 (1) : 79—84

[7] 周晓萃, 王含, 张娟等, 酸雨对寺庙建筑物表面材料腐蚀的形态模拟研究. *北京师范大学学报 (自然科学版)*, 2007, 43 (6) : 670—672

[8] 徐飞高, 汤剑, 高士祥, 南京市麒麟镇麒麟石刻风化壳的表征. *环境化学*, 2008, 27 (2) : 251—255

[9] Makga-Starzec K, Panasa I, Lindqvist J E et al., Efflorescence on Thin Sections of Calcareous Stones. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4 (4) : 313—318

[10] Marilyn E Laver, Ian N M Wainwright, An Investigation of the Dissolution of a Mable Petroglyph Site by Acidic Precipitation. *Studies in Conservation*, 1995, 40 (4) : 265—273

THE EFFECTS OF SMULATED ACID RAIN ON THE DETERIORATION OF CARVED STONE

TANG Jian¹ XU Fei-gao^{1, 2} GAO Shi-xiang¹

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 College of Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

ABSTRACT

In order to study the effects of acid rain on carved stone, simulated precipitation erosion experiments were carried out in the laboratory by applying artificially prepared acid rain with pH 5.6, 4.5 and 3.0 onto stone materia. Rates of deterioration for different pH were obtained. Meanwhile, deterioration process was monitored with XRD and SEM. The results of experiments indicated that deterioration started among grain boundaries of crystals and the deterioration increased with the decrease of pH. Calcium carbonate on the surface lost severely with relative enrichment of other components, which resulted in the changes on initial appearance.

Keywords carved stone; acid rain; deterioration

UHPLC/MS鉴定违禁药品混合物中的伪麻黄碱

赛默飞世尔科技公司 2009年 2月 2日发布了一种新的、快速和稳定的 UHPLC/MS方法,能有效地分离和鉴定伪麻黄素、麻黄素、苯丙胺、甲基苯丙胺和摇头丸。

伪麻黄素是常用于治疗普通感冒的药物,伪麻黄碱是 I类化学品,毒贩用其制造非法毒品市场二类受控物质——冰毒。含伪麻黄碱的非处方药的改造是冰毒制造和在全世界泛滥的一个主要因素,成功地分离和鉴定含伪麻黄碱的非法药物的混合物是帮助确定在非法毒品市场上冰毒的确切的来源和生产方法的途径。

非法药物的混合物通常是利用传统的分析技术,如气相或液相色谱。当被分析物是极性的或者热稳定,或者在气相色谱前需要化学衍生的,一般用高效液相色谱法分析。此外,超高效液相色谱(UHPLC)比传统的气相色谱更具有竞争力。UHPLC/MS能提供快速、高效分离和高灵敏的检测与质量确认。

基于此,三个含有伪麻黄碱非处方感冒药作为一种活性成分可直接进行 UHPLC/MS分析,只需要一个简单提取离子流的过程,而不需要任何的化学衍生。利用 UHPLC/MS方法,伪麻黄碱被确定为所有三个品牌主要活性成分。

Thermo Scientific拥有独特的 Accela高速液相色谱和亚 2微米色谱柱可将普通 HPLC的压力提升到 15,000psi 而且在单一仪器上可将运行时间缩短 10倍,并将有更好的分离度和柱效。具有纳克/毫升灵敏度和质量数确认的 UHPLC/MS能明确鉴定和定量在药物制剂和非法药物样品中的伪麻黄碱和相关化合物。

本刊讯