宜昌砂岩不同 pH 值酸性溶液浸泡下时间比尺及强度模型研究

刘 杰[1]，李建林[1]，张玉灯[2]，屈建军[1]，陈 星[1]，秦玉红[1]

(1. 三峡大学 三峡库区地质灾害教育部重点实验室，湖北 宜昌 443002；

2. 中国水电工程顾问集团公司 贵阳勘测设计研究院，贵州 贵阳 550002)

摘要：结合试样切片检测、pH 值变化精确测量、浸泡过程中岩石试样的腐蚀脱落深度量测等技术手段，对不同 pH 值酸性环境中宜昌地区钙质中～细砂岩的浸泡时间比尺及强度模型展开研究。以 H^+ 物质的量为基准量，提出时间比尺的概念。指出可以通过时间比尺的转化，用强酸的短时反应来模拟弱酸长时反应的效果，并分稳定酸根离子和没有稳定酸根离子补给 2 种情况给出算例，进一步论证该方法的可行性。提出并解释砂岩反应后的表面“多孔特性”和“多层状”现象，指出 H^+ 浓度降低速率随时间和腐蚀深度增长逐渐变缓，为强度模型建立提供基础，同时建立试样腐蚀脱落深度与浸泡时间的关系。基于岩石试样的腐蚀深度模型简图和相关假设，推导硫酸溶液作用下试样强度变化与时间关系式，并对比分析强度计算值及实测值，两者吻合较好。

关键词：岩石力学；时间比尺；化学损伤；强度模型；腐蚀脱落深度

中图分类号：TU 45 **文献标识码：**A **文章编号：**1000－6915(2010)11－2319－09

STUDY OF TIME SCALE AND STRENGTH MODEL OF YICHANG SANDSTONE UNDER DIFFERENT PH VALUES OF ACIDIC SOLUTION IMMERSION

LIU Jie[1]，LI Jianlin[1]，ZHANG Yudeng[2]，QU Jianjun[1]，CHEN Xing[1]，QIN Yuhong[1]

(1. *Key Laboratory of Geological Hazards on Three Gorges Reservoir Area*，*Ministry of Education*，*China Three Gorges University*，*Yichang*，*Hubei* 443002，*China*；2. *HydroChina Guiyang Engineering Corporation*，*Guiyang*，*Guizhou* 550002，*China*)

Abstract：Time scale and strength model of calcareous medium-fine sandstone of Yichang in acid environment of different pH values are studied combining several technological means，such as rock sample test，pH value variation accurate measurement and corrosion depth measurement of rock sample in immersion and so on. The concept of time scale is proposed using the amount of substance of hydrogen ion as datum quantity. Through the transformation of time scale，the long time reaction of weak acid can be simulated by the short time reaction of strong acid. Then two examples with stable acid ion supply and unstable acid ion supply are developed to verify the feasibility of this method. The porosity characteristic and multilayer phenomenon of sandstone after reaction are proposed and explained；and the relationship between corrosion depth of samples and time is established. It is also proposed that the decreasing rate of hydrogen ion concentration gets slowly with time and the increase in corrosion depth，which provides a foundation for the development of strength model. Based on the sketch of

收稿日期：2010－03－03；**修回日期：**2010－07－24

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51009083)；湖北省教育厅自然科学研究项目(Q20101201)；三峡大学科学基金资助项目(KJ2009B061)

作者简介：刘 杰(1979－)，男，博士，2002 年毕业于武汉水利电力大学工业与民用建筑工程专业，现任副教授，主要从事岩质边坡稳定方面的教学与研究工作。E-mail：liujiea@126.com

corrosion depth model of rock sample and related assumption，the relational expression of intensity change of sample and time under the action of sulphuric acid solution is deduced；and the calculated values are well in agreement with the measured data.

Key words：rock mechanics；time scale；chemical damage；strength model；corrosion depth

1　引　言

人们早已认识到环境会影响岩石的破裂性能，环境中的化学反应，使得岩石的破坏加快、强度降低，最终导致失稳。E. Z. Lajtai 等[1]报告了水对花岗岩时效变形的影响；P. A. Rebinder 等[2]探讨了化学环境对钻井面上岩石力学性质的影响。在国内，许多学者对化学溶液下岩石的破坏特性、损伤机制、力学特性等方面进行了研究。冯夏庭等[3，4]对受化学溶液侵蚀的岩石破裂随时间演化的非线性特征进行了声发射测试、时间分形和基于神经网络的研究。冯夏庭等[5~8]分析了在环境侵蚀下岩石的细观破裂行为，在已有岩石细观加载仪的基础上研制了侵蚀装置和数字显微观测系统，并进行黄河小浪底砂岩在不同化学腐蚀下的单轴压缩破裂过程试验。丁梧秀等[9~11]对渗透环境下不同试验阶段试验参数的变化规律以及渗透环境对砂岩强度的影响进行了分析，并获得了不同化学溶液对灰岩变形及强度腐蚀效应的影响，给出了损伤测量参数的计算方法。汤连生等[12~14]在常温常压、不同循环条件下，对不同化学性质的水溶液作用下的 2 种花岗岩和 2 种砂岩进行了断裂力学指标 K_{Ic} 和 δ_c 的三点弯曲试验，分析了岩石水化学损伤机制，并探讨了其定量方法。霍润科等[15~18]也进行了相关的泥岩、砂岩等岩体的浸泡试验研究，得到相应计算模型和岩体参数劣化规律。

解决在 pH 接近 7 的溶液中试样浸泡效果不明显，浸泡时间长，且常时间浸泡中易受干扰等试验方法问题对库岸岩质边坡的中长期稳定性试验研究工作开展是十分有益的。此外，水电之都宜昌城区将进驻大量企业，部分工业可能引发酸雨现象，酸雨浸泡下边坡岩体和建基岩体的长期稳定性问题将凸显。

据此，结合试样切片检测、pH 值变化精确测量、浸泡过程中岩石试样的腐蚀脱落深度量测等技术手段，对不同 pH 值酸性环境中宜昌地区钙质中～细砂岩的浸泡时间比尺及强度模型展开研究。拟以 H^+ 物质的量为基准量，提出时间比尺的概念，研究如何通过时间比尺的转化，用强酸的短时反应来模拟弱酸长时反应的效果。同时基于试验数据推导硫酸溶液作用下试样强度变化与时间关系式并进行验证。

2　试验设备及方案

2.1　试验设备

测量 pH 值采用 PHS－29A 数显 pH 计(见图 1)，这是一种由单片机控制的具有温度 pH 双显示的 31/2 位 pH 计，适用于工矿。仪器的测量范围：pH：0～14；mV：－1 400～+1 400 mV，自动极性显示。

图 1　PHS－29A 数显 pH 计及标定液

Fig.1　PHS－29A digital display pH meter and scaling liquid

2.2　采样筛选及试验方案

2.2.1 采样的筛选

试样通过将大块岩石裂成合适操作的岩块后套钻取得，加工时采用了水钻法。由于采用英式转样机钻取，试样的直径为 54 mm，为考虑不同试样表面积对试样劣化的影响，高度有 20，40，60 和 100 mm 等多个规格，限于篇幅，下面分析数据主要采用 100 mm 高的试样的浸泡数据，表面积对试样力学参数劣化的影响将另文分析。2 个端部的误差小于 0.02 mm，对加工得到的试样进行严格的筛选；对外观有明显差异的试样进行初步剔除和分组的基础上，试样采用放大镜进行微裂隙和微空洞观测，性质相同的分为一组，其平整度、垂直度等均能达到岩石试验规范标准。

2.2.2 试样性质

试样室内定名为钙质中～细砂岩，取自宜昌市三峡大学的一建筑工地，其偏光图见图 2。试样的切片分析结果表明：(1) 矿物成份组成和含量：碎屑岩长石 5%，白云石 5%，充当胶结物的方解石 25%。岩石具有中～细粒砂状结构，接触式胶结。(2) 岩石中碎屑物主要为石英(45%)、白云石、长石、岩屑及黑云母。粒度为 0.1～0.3 mm，砂粒以 0.15～0.20 mm 为主，属于中～细粒砂岩。砂粒磨圆度较差，一般呈次棱角状，次圆状，部分棱角状。胶结物为方解石，硅质和少量氧化铁；分布于碎屑之间或接触处，故为接触式胶结。

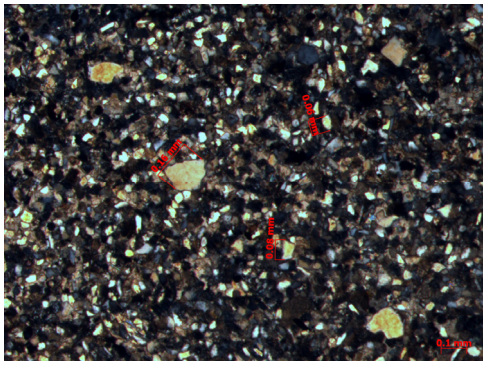


图 2　钙质中～细砂岩单偏光图

Fig.2　Single polarization figure of calcareous medium-fine sandstone

2.2.3 试验方案

模拟一般酸雨成分，浸泡液采用硫酸溶液，初始溶液酸碱度分别取 pH＝1，2，3，4，浸泡期间以 12 h 为周期进行测量，测量值包括溶液即时 pH 值和试样直径。浸泡期间以 12 h 为周期的主要原因为：(1) 测量周期较小时，测得数据区分度不大，消耗大量人力；(2) 这样的数据密度已足以勾勒出 H^+ 物质的量随时间的变化规律。

3　试验成果分析

3.1　试验现象分析

试验所采用的砂岩为接触式胶结，胶结物为方解石、硅质和少量氧化铁。砂岩浸泡过程中主要的化学反应为硫酸与胶结物的反应。

(1) 方解石：

$$H_2SO_4+CaCO_3=CaSO_4+CO_2\uparrow+H_2O$$

(2) 白云石：

$$2H_2SO_4+CaMg(CO_3)_2=CaSO_4+MgSO_4+2CO_2\uparrow+2H_2O$$

(3) 菱铁矿：

$$H_2SO_4+FeCO_3=FeSO_4+CO_2\uparrow+H_2O$$

砂岩生成物能够起到一些减缓反应的作用，但由于其反应生成物的多孔现象(见图 3)，使酸溶液仍能部分通过而与内部的岩体发生进一步的反应。

图 3　砂岩反应附着物的多孔现象

Fig.3　Porous phenomenon of attachment after sandstone reaction

砂岩反应后的表面呈多层状(见图 4)，分层现象十分明显，说明该反应是由表及里逐渐进行，而且反应速度是逐渐衰减的，这是其计算模型建立的基础之一。

图 4　砂岩反应后的表面成多层状

Fig.4　Multilayer on sandstone surface after reaction

3.2　时间比尺和 pH 的变化分析

在自然界中，酸性环境的 pH 值一般比较大，酸性的腐蚀是一个比较漫长的过程。在试验过程中，为了排除一些因素的干扰，常采用 pH 比较低的强酸来模拟自然界中的酸性环境。实验室里的强酸浸泡时间与自然界酸性环境作用时间若建立一个对应关系，就可以通过时间比尺的转化，用强酸的短时反应来模拟弱酸长时反应的效果，这样可大大缩减反应时间，减少温度、湿度等外界因素在长期试验中的干扰。下面给出 3 种时间比尺的求取方法。

3.2.1 有稳定酸根离子补给

由于初始pH值为反应速度的最主要决定因素，对于不断有酸根离子补给造成初始 pH 值变化不大的具体情况(如化工等企业排污管道附近)，假设在强酸溶液中单位时间消耗的 H^+ 的物质的量为 $\nabla\mu_{pH=n_1}$，在弱酸溶液中单位时间消耗的 H^+ 的物质的量为 $\nabla\mu_{pH=n_2}$，其中溶液初始 pH 值 $n_1 > n_2$，两者的时间比尺 λ 可以定义为

$$\lambda = \frac{\nabla\mu_{pH=n_1}}{\nabla\mu_{pH=n_2}} \tag{1}$$

式(1)的含义即对比特定时间段内的反应速度的方法，该方法是以消耗的 H^+ 的物质的量为标准的，无需考虑在该单位时间段内的非线性。这里截取单位时间就是为对比不同 pH 值下不同的即时反应速度。根据工程需要和仪器状况进行单位时间的选取，λ 即为该即时速度的比值，选取不同的单位时间将产生不同的 λ 值。

算例：以初值 pH = 1.0 的浸泡试验测得数据为例，选取浸泡中 pH = 1.5，2.0，2.5，3.0 为数据节点，得出溶液有酸根离子补给条件下的时间比尺见表 1。

从表 1 可以看出，单位时间取 12 h，在初始 pH=1.5 的溶液中消耗的 H^+ 的物质的量是初始 pH=3.0 时的 25 倍，对钙质等胶结物可溶于酸的岩体而言，化学劣化可用 H^+ 的物质的量来标定，即认为 pH = 1.5 的溶液中岩体浸泡单位时间造成的化学损伤是初始 pH = 3.0 时的 25 倍。随着量测时间段的不同，该比值有所变化，随量测时间段一定范围内增长，该比值有增大的趋势。

3.2.2 没有稳定酸根离子补给

对于没有稳定酸根离子补给的情况(如酸雨降落后与岩体的反应过程)，由于反应的非线性，则要根据反应的全曲线(见图 5)，在图 5 上截取对应时间段进行时间比尺分析。

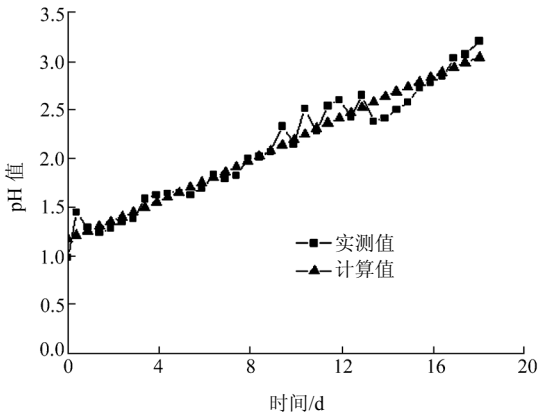
算例：如要对试样在初始 pH = 3.0 的溶液中进行 18 d 的反应效果进行模拟，需要在 pH=1.0 的溶液中反应多长时间。步骤如下：

(1) 确定化学损伤时间：根据图 5(c)中的数据截取，在 18 d 中，只有 5 d 为 pH 值明显降低时期，5～18 d 中主要表现为物理劣化，而非化学劣化作用。即对溶液而言，投入指定试样进行反应，其化学劣化过程主要存在在前 5 d 中。该期间 pH 值从 3.0 变化为 7.5。

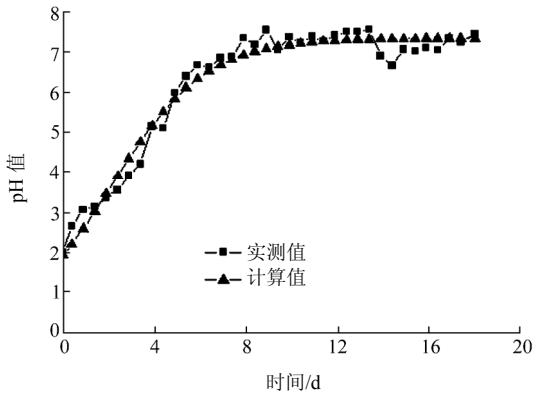
表 1　溶液有酸根离子补给条件下的时间比尺表

Table 1　Time scales with stable acid ion supply

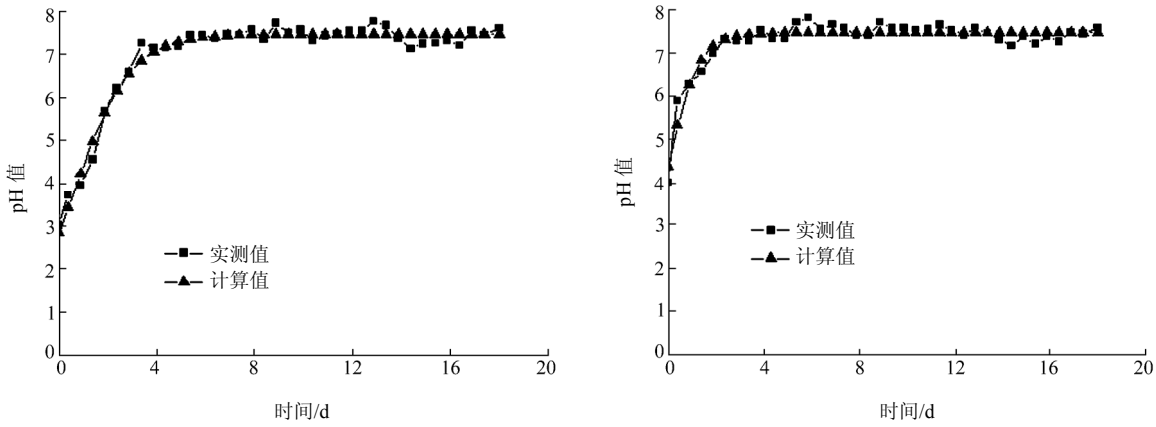
pH 值	12 h 单位体积 H^+ 数目变化量	24 h 单位体积 H^+ 数目变化量	48 h 单位体积 H^+ 数目变化量	$\frac{\nabla\mu_{pH=1.5}}{\nabla\mu_{pH=x}}$		
				12 h	24 h	48 h
1.5	$-2.179\,92\times10^{21}$	$-4.108\,30\times10^{21}$	-7.323×10^{21}	1.00	1.00	1.00
2.0	$-7.230\,88\times10^{20}$	$-1.362\,74\times10^{21}$	-2.148×10^{21}	3.01	3.01	3.40
2.5	$-2.121\,74\times10^{20}$	$-3.998\,64\times10^{20}$	-7.127×10^{20}	10.27	10.27	10.27
3.0	$-8.666\,59\times10^{19}$	$-1.470\,44\times10^{20}$	-2.494×10^{20}	25.15	27.93	29.35



(a) 初始 pH = 1



(b) 初始 pH = 2



(c) 初始 pH = 3　　(d) 初始 pH = 4

图 5　不同初始 pH 下 pH 随时间变化曲线

Fig.5　Variation curves of pH vs. time at different initial pH values

(2) 确定该时间段内 H^+ 的消耗量，$(10^{-3}-10^{-7.5})\times6\times10^{23}V=(10^{-1}-10^{-x})\times6\times10^{23}\ V$，求出反应终点 $x = 1.004\ 364\ 7$，其中 V 为溶液体积。

(3) 根据所求 x 值查图 5 得到模拟所需时间即溶液 pH 值从 1 变化至 1.004 364 7 所需的时间：线性拟合时 0.106 5 为拟合反应斜率，(0.004 364 7/0.1065)×24 = 0.983 6 h。即模拟指定试样在 pH 值初值为 3 的化学溶剂中 5 d 及以上天数的化学劣化程度，只需在 pH = 1 的溶液中浸泡 0.983 6 h 即可得到等价的效果。

3.2.3 消耗的 H^+ 数量与时间的拟合公式研究

除了上述方法，也可通过详实的试验数据，进行消耗的 H^+ 数量与时间的拟合式研究。在试验的过程中，每隔 12 h 测量一次。测量仪器为 PHS－29A 数显 pH 计，可以直接读取 pH 值，根据 pH 值可以计算溶液中 H^+ 的浓度，计算公式如下：

$$\omega(\mathrm{H}^+)=10^{-\mathrm{pH}} \tag{2}$$

通过对 4 种不同初始 pH 下 pH 随时间变化的数据进行回归分析发现，其变化趋势符合以下公式：

$$f_{\mathrm{pH}}(t)=\frac{p_1}{1+p_2\mathrm{e}^{p_3 t}} \tag{3}$$

式中：p_1，p_2，p_3 均为拟合参数。

拟合指标见表 2。从表 2 可以看出，拟合指标较高，表明拟合公式较好。

不同初始 pH 值下的 pH 实测值及拟合后计算值见图 5。从图 5 可以看出，在浸泡的初期 pH 值增加速率较快，随浸泡时间的延长，pH 值的增加速率逐渐变缓。其变化趋势可用指数方程表达。增加速率逐渐变缓的主要原因有 2 个：(1) H^+ 的物质的量在持续时间与岩体的反应下不断减少，造成溶液浓度的降低，低浓度的溶液与岩体反应的速度要低于高浓度的溶液；(2) 在岩体崩解之前，当反应面不断深入到岩体内部，H^+ 输送的距离会逐渐拉长，岩体内部消耗的 H^+ 难以得到迅速补充，从而降低反应速率。

表 2　不同初始 pH 下 pH 随时间的拟合指标

Table 2　Fitting indices of variation curve of pH vs. time at different initial pH values

pH 值	p_1	p_2	p_3	均方差 (*RMSE*)	残差平方和 (*SSE*)	相关系数 *R*
1	4.25	2.62	0.10	0.12	0.53	0.978
2	7.35	2.82	0.48	0.28	3.10	0.980
3	7.48	1.63	0.85	0.18	1.19	0.980
4	7.46	0.70	1.48	0.19	1.31	0.950

通过对 4 种不同初始 pH 下 H^+ 浓度随时间变化的数据进行回归分析发现：其变化趋势符合以下公式：

$$f_{\mathrm{H}^+}(t)=\frac{1}{p_1+p_2t^3+p_3t^{0.5}} \tag{4}$$

式中：p_1，p_2，p_3 为拟合参数。

拟合相关指标见表 3。从表 3 可以看出，拟合指标较高，表明拟合公式较好。

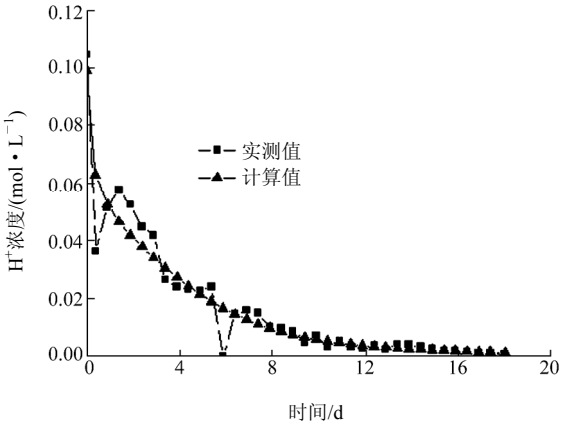
不同初始 pH 下 H^+ 浓度随时间变化曲线如图 6 所示。

从图 6 可以看出，在浸泡的初期 H^+ 浓度降低速率较快，随浸泡时间的延长，H^+ 浓度降低速率逐渐变缓。

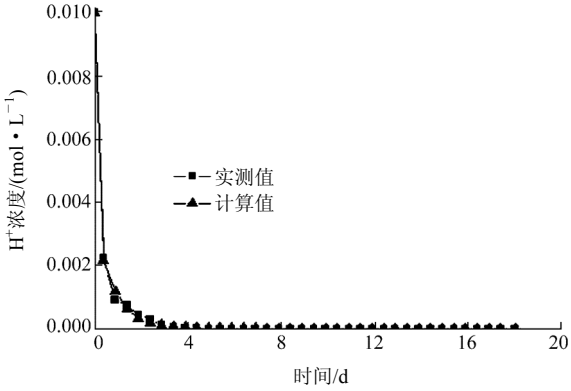
表 3　不同初始 pH 下 H^+ 浓度随时间变化的拟合指标

Table 3　Fitting indices of variation curve of H^+ concentration and time under different initial pH values

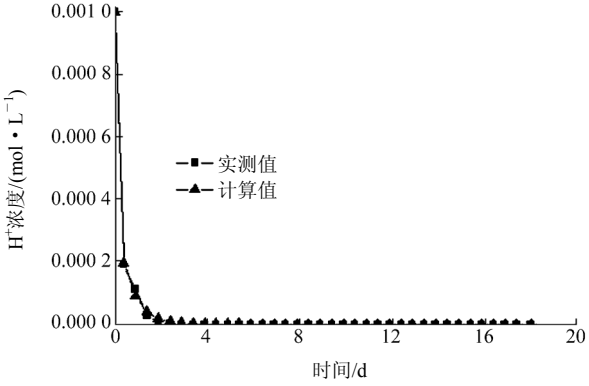
pH 值	p_1	p_2	p_3	均方差 (*RMSE*)	残差平方和 (*SSE*)	相关系数 *R*
1	10.09	0.14	9.45	6.28×10^{-3}	1.46×10^{-3}	0.958 16
2	99.98	318.83	571.76	5.65×10^{-5}	1.18×10^{-7}	0.999 41
3	1 000.06	6 610.44	6 113.66	5.48×10^{-6}	1.11×10^{-9}	0.999 46
4	9 998.77	1 860 059.00	1 010 658.00	4.31×10^{-8}	6.89×10^{-14}	0.999 99



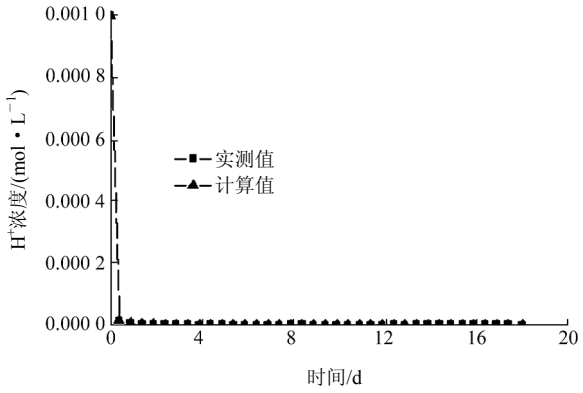
(a) 初始 pH = 1



(b) 初始 pH = 2



(c) 初始 pH = 3



(d) 初始 pH = 4

图 6　不同初始 pH 下 H^+ 浓度随时间变化曲线

Fig.6　Variation curves of H^+ concentration vs. time under different initial pH values

4　化学损伤模型研究

本文主要对没有明显结构面的试样进行分析，对于有明显结构面而导致浸泡中局部反应软化导致试样解体的试样数据(见图 7)不参与分析。

(a) 纵向节理

(b) 横向节理

图 7　浸泡隐含纵、横向节理试样破坏图

Fig.7　Failure graphs of soaked hidden longitudinal and transverse jointed specimens

4.1　浸泡过程中岩石试样的腐蚀脱落深度计算

试验中定期用游标卡尺对浸泡试样直径 L 进行测量，∇L 为 2 次测量的直径差，$\nabla L/2$ 即为 2 次测量时段对应的腐蚀脱落深度，通过对试验数据的拟

合分析可以发现腐蚀深度随时间的变化符合以下公式：

$$d(t) = at^{0.15} \tag{5}$$

式中：a 为系数，由岩石性质、温度、动水或静水环境等因素共同决定的参数，本试样取 $a = 0.682$。

图 8 为腐蚀脱落深度随时间的变化曲线，从图 8 中可以看出：在浸泡的初期腐蚀深度增长较快，随浸泡时间的延长，腐蚀脱落深度增长逐渐变慢。

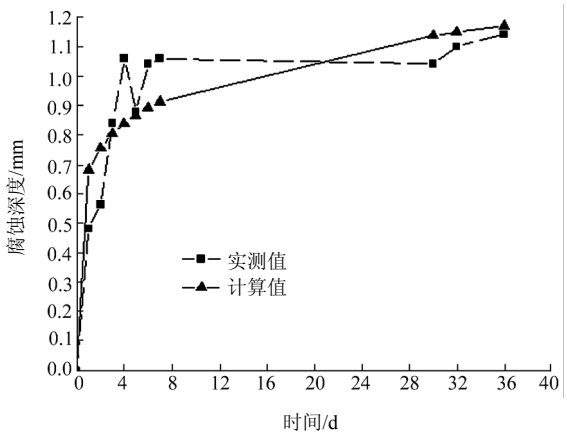


图 8　腐蚀脱落深度随时间的变化曲线

Fig.8　Variation curves of corrosion depth vs. time

4.2 浸泡过程中岩石试样的强度模型

假设岩石试样被视为两相物质，由岩石基质和孔隙组成；试样的强度与基质承载面积成正比；化学腐蚀结果导致基质承载面积的减小和试样孔隙率的增加。因此，试样的强度与试样孔隙率成反比。定义剩余强度百分比为

$$\chi = \frac{\sigma_{\mathrm{ft}}}{\sigma_{\mathrm{f0}}} \tag{6}$$

式中：σ_{f0} 为未浸泡试样的抗压强度，σ_{ft} 为浸泡 t 天后试样的抗压强度。

霍润科[15]在假设的基础上，经过理论推导，得出剩余强度百分比与孔隙率的关系为

$$\chi = \lambda\left(1 - 1.40 n_{\rho}^{\frac{2}{3}}\right) \tag{7}$$

式中：λ 为待定系数，n_{ρ} 为孔隙率。

砂岩试样浸泡在硫酸溶液中是在一定浓度差作用下，H^+ 在试样中的扩散过程，腐蚀脱落深度的增加是引起孔隙率的增大的主要原因，如图 9 所示，圆柱体的高度 100 mm，直径 54 mm，则腐蚀区对应的承载截面积随时间变化关系如下：

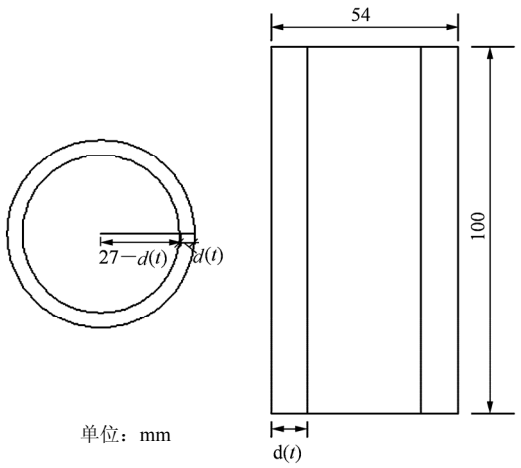


图 9　岩石试样的腐蚀深度模型简图

Fig.9　Sketch of corrosion depth model of rock sample

$$f_2(t) = \pi\left(\frac{54}{2}\right)^2 - \pi\left[\frac{54 - 2d(t)}{2}\right]^2 \tag{8}$$

假设试样孔隙率与酸液的腐蚀脱落区体积 $hf_2(t)$成正比，其中 h 为试样高度，则有

$$n_{\rho} \propto hf_2(t) \tag{9}$$

即

$$n_{\rho} = \gamma\left\{\pi\left(\frac{54}{2}\right)^2 - \pi\left[\frac{54 - 2d(t)}{2}\right]^2\right\} = \gamma\pi d(t)[54 - d(t)] \tag{10}$$

式中：γ 为一比例常数与试件高度 h 的乘积。

将式(10)代入式(7)可得

$$\chi = \lambda\left\{1 - 1.40[\gamma\pi d(t)(54 - d(t))]^{\frac{2}{3}}\right\} \tag{11}$$

代入式(5)可得

$$\chi = \lambda(1 - a_1 t^{0.15} - a_2 t^{0.3})^{\frac{2}{3}} \tag{12}$$

式中：a_1，a_2 均为试验常数。

最终试样强度随时间变化公式如下：

$$\sigma_{\mathrm{ft}} = \sigma_{\mathrm{f0}}\lambda(1 - a_1 t^{0.15} - a_2 t^{0.3})^{\frac{2}{3}} \tag{13}$$

$t = 0$ 时，$\sigma_{\mathrm{ft}} = \sigma_{\mathrm{f0}}$，有 $\lambda = 1$，则有

$$\sigma_{\mathrm{ft}} = \sigma_{\mathrm{f0}}(1 - a_1 t^{0.15} - a_2 t^{0.3})^{\frac{2}{3}} \tag{14}$$

式(14)近似表达了在硫酸溶液作用下，试样强度变化与时间关系。对于 pH = 1 的盐酸溶液来说，可以借助于试验得到的数据，采用回归方程拟合求得。

对于 pH = 1 的溶液，式(13)可近似表示为

$$\sigma_{ft} = \sigma_{f0}(1 - 0.537\ 6t^{0.15} - 0.039\ 54t^{0.3})^{\frac{2}{3}}$$

$$(R = 0.961\ 5) \qquad (15)$$

将式(15)代入到式(14)就可计算 t 时刻的强度，其中 $\sigma_{f0} = 34.85$。图 10 给出了 pH = 1 硫酸溶液中试样抗压强度的实测值和计算值，从图中可以看出，计算值与实测值的大致规律相同，在腐蚀初期，试样强度损失速率较快，随着时间的延长强度损失速率减缓。

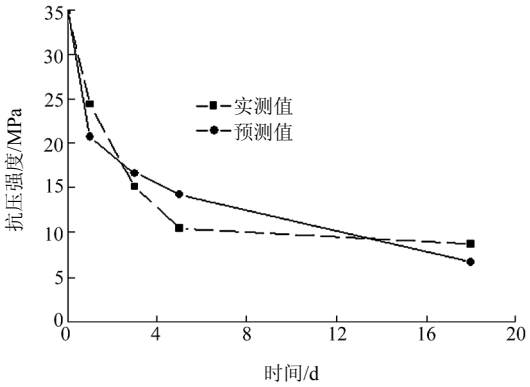


图 10　pH = 1 硫酸溶液中试样抗压强度的实测值和计算值

Fig.10　Measured and calculated values of compressive strength of samples in sulfuric acid solution with pH = 1

5　结　论

(1) 分析试验现象，指出砂岩生成物能够起到减缓反应的作用，但由于其反应生成物的多孔特性，使酸溶液仍能部分通过外层而与内部的岩体发生进一步的反应。砂岩反应后的表面呈多层状，分层现象十分明显，说明该反应是由表及里逐渐进行，而且反应速度是逐渐衰减的。多孔特性决定了多层状现象，多层状现象是建立概化研究模型的基础，模型中深度较大部分试样不可溶蚀，而外层出现较多化学腐蚀孔隙。

(2) 以 H^+ 的物质的量为基准量，提出了时间比尺的概念，指出可以通过时间比尺的转化，用强酸的短时反应来模拟弱酸长时反应的效果，并且分有稳定酸根离子补给和没有稳定酸根离子补给 2 种情况给出算例，进一步论证了强酸的短时反应来模拟弱酸长时反应的可行性。

(3) 建立试样腐蚀脱落深度与浸泡时间的关系，由所得公式显示：在浸泡的初期 pH 值增加速率较快，H^+ 浓度降低速率较快，腐蚀深度增长较快，随浸泡时间的延长，pH 值的增加速率逐渐变缓。H^+ 浓度降低速率逐渐变缓。腐蚀脱落深度增长逐渐变缓。

(4) 基于岩石试样的腐蚀深度模型简图和相关假设，推导了硫酸溶液作用下试样强度变化与时间关系式，并对比分析了强度计算值及实测值，结果表明两者吻合较好。由此可知，在腐蚀初期，试样强度损失速率较快，随着时间的延长强度损失速率减缓。

参考文献(References)：

[1] LAJTAI E Z，SCHMIDTKE R H，BIELUS L P. The effect of water on the time-dependent deformation and fracture of a granite[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts，1987，24(4)：247－255.

[2] REBINDER P A，SCHREINER L A，ZHIGACH K E. Hardness reducers in drilling：a physic-chemical method of facilitating mechanical destruction of rocks during drilling[M]. Moscow：USSR，1944.

[3] 冯夏庭，赖户政宏. 化学环境侵蚀下的岩石破裂特性——第一部分：试验研究[J]. 岩石力学与工程学报，2000，19(4)：403－407.(FENG Xiating，MASAHIRO Seto. Rock fracturing behaviors under chemical corrosion—part I：experimental study[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2000，19(4)：403－407.(in Chinese))

[4] 王泳嘉，冯夏庭. 化学环境侵蚀下的岩石破裂特性——第二部分：时间分形分析[J]. 岩石力学与工程学报，2000，19(5)：551－556.(WANG Yongjia，FENG Xiating. Micro fracturing properties of rock affected by chemical environments—part II：temporal fractal analysis[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2000，19(5)：551－556.(in Chinese))

[5] 冯夏庭，王川婴，陈四利. 受环境侵蚀的岩石细观破裂过程试验与实时观测[J]. 岩石力学与工程学报，2002，21(7)：935－939.(FENG Xiating，WANG Chuanying，CHEN Sili. Testing study and real-time observation of rock meso-cracking process under chemical erosion[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2002，21(7)：935－939.(in Chinese))

[6] 陈四利，冯夏庭，李邵军. 岩石单轴抗压强度与破裂特征的化学腐蚀效应[J]. 岩石力学与工程学报，2003，22(4)：547－551.(CHEN Sili，FENG Xiating，LI Shaojun. Effects of chemical erosion on uniaxial compressive strength and meso-fracturing behaviors of

rock[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2003，22(4)：547－551.(in Chinese))

[7] 陈四利，冯夏庭，李邵军. 化学腐蚀对黄河小浪底砂岩力学特性的影响[J]. 岩土力学，2002，23(3)：284－296.(CHEN Sili，FENG Xiating，LI Shaojun. The effects of chemical erosion on mechanical behaviors of Xiaolangdi sandstone[J]. Rock and Soil Mechanics，2002，23(3)：284－296.(in Chinese))

[8] 陈四利，冯夏庭，周　辉. 化学腐蚀下砂岩三轴压缩力学效应的试验[J]. 东北大学学报(自然科学版)，2002，24(3)：292－295.(CHEN Sili，FENG Xiating，ZHOU Hui. Experiments on the mechanical effects of sandstone with chemical erosion under the triaxial compression[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science)，2002，24(3)：292－295.(in Chinese))

[9] 丁梧秀，冯夏庭. 渗透环境下化学腐蚀裂隙岩石破坏过程的 CT 试验研究[J]. 岩石力学与工程学报，2008，27(9)：1 865－1 873.(DING Wuxiu，FENG Xiating. CT experimental research of fractured rock failure process under chemical corrosion and permeation[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2008，27(9)：1 865－1 873.(in Chinese))

[10] 丁梧秀，冯夏庭. 化学腐蚀下灰岩力学效应的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报，2004，23(11)：3 571－3 576.(DING Wuxiu，FENG Xiating. Testing study of mechanical effect for limestone under chemical erosion[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2004，23(11)：3 571－3 576.(in Chinese))

[11] 丁梧秀，冯夏庭. 灰岩细观结构的化学损伤效应及化学损伤定量化研究方法探讨[J]. 岩石力学与工程学报，2005，24(8)：1 283－1 288.(DING Wuxiu，FENG Xiating. Study of chemical damage effect and quantitative analysis method of meso-structure of limestone[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2005，24(8)：1 283－1 288.(in Chinese))

[12] 汤连生，张鹏程，王思敬. 水－岩化学作用之岩石断裂力学效应的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报，2002，21(6)：822－827.(TANG Liansheng，ZHANG Pengcheng，WANG Sijing. Testing study of effects of chemical action of aqueous solution on crack propagation in rock[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2002，21(6)：822－827.(in Chinese))

[13] 汤连生，张鹏程，王思敬. 水－岩化学作用的岩石宏观力学效应的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报，2002，21(4)：526－531.(TANG Liansheng，ZHANG Pengcheng，WANG Sijing. Testing study of macroscopic mechanics effect of chemical action of water on rocks[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2002，21(4)：526－531.(in Chinese))

[14] 汤连生，王思敬. 岩石水化学损伤的机制及量化方法探讨[J]. 岩石力学与工程学报，2002，21(3)：314－319.(TANG Liansheng，WANG Sijing. Analysis of mechanism and quantitative methods of chemical damage in water-rock interaction[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2002，21(3)：314－319.(in Chinese))

[15] 霍润科. 酸性环境下砂浆－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[博士学位论文][D]. 西安：西安理工大学，2006.(HUO Runke. Experimental research on progressive and deteriorative characteristics of sandstone and mortar subjected to hydrochloric acid corrosion[Ph. D. Thesis][D]. Xi′an：Xi′an University of Technology，2006.(in Chinese))

[16] 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)：2 117－2 124.(QIAO Liping，LIU Jian，FENG Xiating. Study of damage mechanism of sandstone under hydro-physico-chemical effects[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2007，26(10)：2 117－2 124.(in Chinese)).

[17] 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)：1 209－1 216.(CUI Qiang，FENG Xiating，XUE Qiang，et al. Mechanism study of porosity structure change of sandstone under chemical corrosion[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2008，27(6)：1 209－1 216.(in Chinese))

[18] 黄宏伟，车　平. 泥岩遇水软化微观机制研究[J]. 同济大学学报(自然科学版)，2007，35(7)：866－870.(HUANG Hongwei，CHE Ping. Research on micro-mechanism of softening and argillitization of mudstone[J]. Journal of Tongji University(Natural Science)，2007，35(7)：866－870.(in Chinese))