

云冈石窟砂岩微观风化特征研究*

翁履谦¹, 杨海峰¹, 王逢睿², 宋申华¹

(1 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055; 2 中铁西北科学研究院有限公司, 兰州 730000)

摘要 云冈石窟周边岩石风化严重, 岩石风化引发了多种文物病害, 对云冈石窟的文物价值造成严重破坏。岩石主要成分微斜长石与 H_2O 反应生成高岭石, 岩石碳酸盐胶结物与空气中的 SO_2 、 CO_2 、 H_2O 等发生化学反应, 生成石膏、水碳镁石及球碳镁石等, 降低了矿物颗粒间的结合强度, 最终致使砂岩结构疏松。通过 SEM 与 XRD 等分析对比不同风化程度砂岩的特征, 探讨了化学风化对岩石微观特征的影响。

关键词 云冈石窟 化学风化 碳酸盐胶结物 大气污染

Research on Characterization of Sandstone Weathering of Yungang Grottoes

WENG Luqian¹, YANG Haifeng¹, WANG Fengrui², SONG Shenhua¹

(1 Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055; 2 Northwest Research Institute Co., Ltd of C. R. E. C., Lanzhou 730000)

Abstract The rock around Yungang grottoes are seriously weathered. Water and air pollution are the main extrinsic factors of chemical weathering, causing various kinds of cultural relic diseases, and then damaging the cultural relic of Yungang grottoes. The microline which is a main component of rock reacts with H_2O to form kaoline. The reaction of carbonate cement in rocks and SO_2 , CO_2 and H_2O in air forms gypsum and hydromagnesite, reducing the cohesion between the mineral grains, and then loosening the sandstone. The characteristics of sandstones in different degrees of chemical weathering are analyzed using scanning electron microscope and X-ray diffraction, and then the effect of chemical weathering on the microscopic characteristics of rocks is discussed.

Key words Yungang grottoes, chemical weathering, carbonate cement, air pollution

0 引言

云冈石窟是世界闻名的石雕艺术宝库之一, 位于山西省大同市以西 16km 处的武周山南麓, 依山而凿, 东西绵延约 1km。现存主要洞窟 45 个, 大小窟龕 252 个, 造像 51000 余尊, 代表了公元 5~6 世纪时中国杰出的佛教石窟艺术。千余年来, 在自然环境以及环境污染的影响下, 云冈石窟及其周边地区的岩石风化严重。

对于云冈石窟文物的保护, 尤其是在危岩加固方面的工作, 多集中在岩石的宏观力学方面^[1]。岩石的微观特征往往能很好地反映其宏观特性, 深入研究岩石的微观结构及成分特征对岩石宏观特性的把控和保护具有重要意义。通过扫描电镜和 X 射线衍射技术分析云冈石窟风化严重的砂岩和较新鲜的砂岩在结构上和物相上各自的特点, 研究风化作用对岩石造成的成分改变及微观结构的破坏, 并从微观角度解释岩石的风化机理。

1 云冈石窟环境及风化情况

云冈石窟岩性为中粗粒长石砂岩, 并夹有泥岩, 石窟雕刻在砂岩透镜体之上。地质上, 云冈地区位于山西台背斜大

同平鲁拗陷区东北端, 是一个北北东向的箱形向斜构造, 两侧受断裂影响, 局部呈倒转状, 东北部还露出一系列北东及北北东向的中断层及正断层。云冈主要分布在云冈镇粟家沟兴旺庄等地区, 与大同统地层呈平行不正和接触^[2], 云冈石窟地形为低山丘陵高台地, 上层覆盖轻亚粘土、亚粘土及砂砾石层。由于顶部地形高低不平以及人为的影响, 低洼区较多, 造成大气降水的贮存, 为地表水入渗创造了条件^[3]。云冈石窟岩层趋于水平, 砂质页岩的隔水性良好, 上层滞水存在时间长^[4]。云冈石窟地区的气候为大陆性季风半干旱气候, 全年降水量为 330mm, 最高可达 614mm, 最低 143mm, 大部分降水集中在 7、8 两月, 雨雪偏酸性, 蒸发量为降水量的 3~4 倍。日温差变化显著, 最高可达 20℃, 月温差最高可达 40℃。11 月至次年 3 月为冰冻期, 冰冻深度为 1.5m。风向主要为西北风, 最大风速约 216m/s^[4,5]。

石质文物的风化是普遍存在的, 是文物保护的关键性问题。早在 20 世纪 60 年代云冈石窟的保护人员就开始了石窟防风化的研究工作。岩石的风化主要分为物理风化和化学风化, 物理风化是在环境的温度、湿度的影响下, 岩石颗粒物质间的联结被破坏, 逐渐成为松散破碎状态, 随着破碎程度的增加, 岩石的密度、比重减小, 孔隙度、表面积增加; 化学

*“十一五”科技支撑计划项目(2009BAK53B04)

翁履谦: 博士, 教授, 博导, 从事溶胶-凝胶物理化学的研究及地质聚合物等相关研究工作 E-mail: haifengyang@126.com

风化是指岩石在水或水溶液的化学作用下,发生化学变化并生成新的矿物成分^[6]。

云冈石窟的许多洞窟在雨天后有返潮现象,易形成凝结水,空气干燥时岩石会蒸发部分含水。吸湿和蒸发的循环运动形成雕刻品表面的物理风化,严重者龟裂起翘,以至部分脱落。云冈石窟开凿于钙质胶结的长石砂岩上,长石风化后形成高岭石及铝矾土,破坏了岩石原有结构,使其力学性能改变。另外砂岩中的碳酸盐胶结物在风化过程中发生化学反应,使碳酸盐矿物溶解,在砂岩体内形成了新的孔隙空间,导致岩石孔隙度增加,加速岩石风化过程^[4,7,8]。经历了千余年各种自然现象的侵袭,石窟的风化现象已十分严重。

2 材料与方法

云冈石窟及周边地区岩石岩性为中粗粒长石砂岩并夹有泥岩和砂质泥岩。为全面分析云冈石窟砂岩微观特性,在云冈石窟西围墙以西 80m 处采样。所采风化较严重的砂岩试样呈浅灰黄色,中厚层状,层理发育,属中等坚硬的岩石。较为新鲜的砂岩呈浅灰褐、灰黄色,由铁质和钙质胶结,岩性较坚硬,层理较发育。

实验室分析过程中,采用扫描电子显微镜(SEM)和 X-射线衍射分析(XRD)对样品的结构和物相进行了分析。SEM 方法利用图像分辨率高、景深大的特点,对风化的岩石直接观察,了解其表面矿物微观结构特征。

3 结果与讨论

3.1 微观结构

将所采集的样品按要求制成规定的试样,在不同的放大倍率下观察,获得了较为详细的微观结构信息,对于风化严重的砂岩,主要在电镜下进行 500 倍、2k 倍、5k 倍、10k 倍的扫描观察,可以从 500 倍(图 1(a))及 2k 倍(图 1(b))中观察到,其结构主要为片层聚集的团块状结构,形态不规则,结构较为松散。从 5k 倍(图 1(c))、10k 倍(图 1(d))扫描图片可以看出,微观团块间的间隙较大,缺少胶结物,砂岩片层状结构逐渐展现,但片层间的分界线仍难以清晰地分辨。

针对较新鲜的砂岩,在同样放大倍数下进行观察(见图 2)。在 500 倍(图 2(a))及 2k 倍(图 2(b))的微观结构中,其结构较致密,由细小的层片组成。层片间排列整体无序,局部整齐。从 5k 倍(图 2(c))、10k 倍(图 2(d))扫描图片可以看出,新鲜的砂岩局部层片排列整齐,层片间的分界清晰可见,层片的厚度为 0.1~1 μm ,整体上胶结较好。

通过以上分析可以看出,风化严重的砂岩与较新鲜的砂岩相比最明显的区别是片层间的结构。风化后的砂岩结构松散,片层间的分界模糊,片层间有较大的空隙,这与砂岩胶结物的风化有直接联系。以碳酸盐胶结物为例,云冈石窟砂岩含有大量的碳酸盐胶结物,其含量可达 10%~20%。碳酸盐胶结物在环境污染的影响下,加速了风化过程。根据检测,云冈地区空气中的 SO_2 含量严重超标^[9]。云冈石窟地区的大气中最主要的污染物是 SO_2 和工业粉尘。 SO_2 和工业粉尘中金属元素含量偏高,是导致大气污染对云冈石窟侵蚀的

主要因素。根据国家环保总局的要求,大同市环境监测站采用将碳酸钾溶液浸渍过的玻璃纤维滤膜置于大气中,使其与气态二氧化硫等发生反应生成硫酸盐,通过测定硫酸盐含量计算硫酸盐化速率,据此推知大气中 SO_2 的含量。其测试结果如表 1 所示^[9,10]。

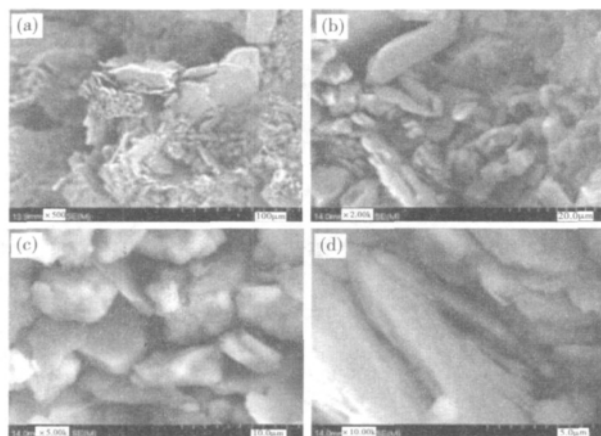


图 1 风化严重的砂岩在不同放大倍率下的微观结构

Fig. 1 Microstructures of serious weathering sandstone under different magnifications

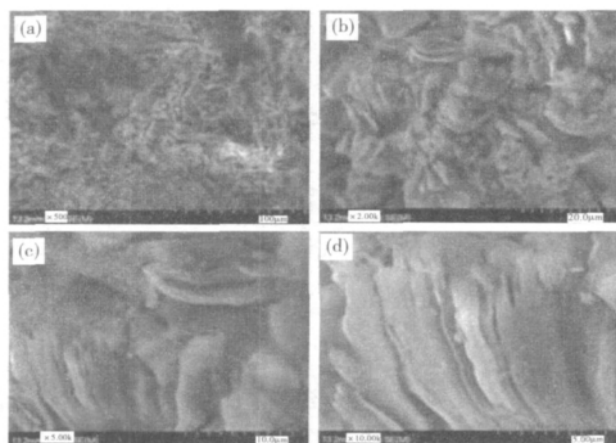


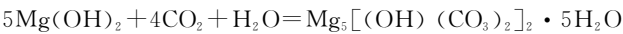
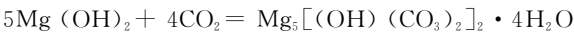
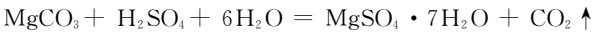
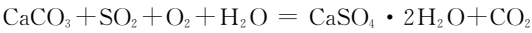
图 2 较新鲜砂岩在不同放大倍率下的微观结构

Fig. 2 Microstructures of fresh sandstone under different magnifications

由表 1 可知,云冈石窟地区硫酸盐化速率年平均最高值出现在 1999 年,高达 $1.017\text{mg} \cdot \text{SO}_3 / (100\text{cm}^2 \cdot \text{碱片} \cdot \text{d})$,超标 3.1 倍;年平均最低值在 2001 年,为 $0.454\text{mg} \cdot \text{SO}_3 / (100\text{cm}^2 \cdot \text{碱片} \cdot \text{d})$,超标 0.8 倍。8 年月平均值最高为 $1.718\text{mg} \cdot \text{SO}_3 / (100\text{cm}^2 \cdot \text{碱片} \cdot \text{d})$,超标 2.4 倍;最低为 $0.426\text{mg} \cdot \text{SO}_3 / (100\text{cm}^2 \cdot \text{碱片} \cdot \text{d})$ 。由此可以看出云冈石窟污染的严重程度。但从 2000 年开始,石窟的大气环境逐步改善,但之前因污染而对石窟造成的破坏却无可挽回。

SO_2 在 Fe 离子的催化作用下生成 SO_3 ,加之云冈的地质特点及人为因素的影响,云冈地区易贮存大气降水。 SO_3 进一步与水及岩石发生化学反应,使岩石胶结物发生硫化作

用,即含有 SO₂ 的雨水渗透到岩石内部后,砂岩的碳酸胶结物在酸性环境中发生变化,其过程如下:



上述碳酸胶结物逐步流失生成石膏(CaSO₄ · 2H₂O)、水

碳镁石(Mg₅[(OH)(CO₃)₂]₂)及球碳镁石(Mg₅[(OH)-(CO₃)₂]₂),导致矿物颗粒间结合强度降低,最终使砂岩结构疏松。另外,硬石膏在吸水转化为石膏时体积膨胀可达31%,产生的膨胀压力可达15kg/cm²,而水碳镁石和球碳镁石也均有干缩湿胀的特点。以上生成的矿物吸水膨胀后施力于周围的岩石空隙壁上,使岩石空隙扩大,一方面降低岩石的结合强度,另一方面加速颗粒连接的破坏和裂隙的扩张,加速岩石的进一步风化,并促使砂岩表面风化剥落^[2,7,8,11]。

表1 大同市云冈石窟硫酸盐化速率监测数据统计表(mg · SO₃/(100cm² · 碱片 · d))

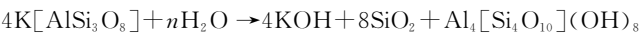
Table 1 Monitoring data of sulphating rate of Yungang grottoes(mg · SO₃/(100cm² · base film · d))

年份	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	年平均
1991	2.410	1.597	1.158	0.461	0.535	0.306	0.515	0.510	0.306	0.735	1.409	1.565	0.959
1992	2.24	1.14	0.98	0.52	0.47	0.49	0.34	0.37	0.53	0.89	1.31	1.66	0.912
1993	3.49	0.95	0.90	0.49	0.63	0.33	0.36	0.36	0.55	0.76	1.24	1.39	0.954
1994	0.81	1.64	0.37	0.63	0.61	0.37	0.33	0.37	0.49	0.84	1.24	2.19	0.824
1995	1.64	1.59	1.86	0.87	0.60	0.32	0.15	0.37	0.46	0.33	1.18	1.79	0.930
1999	1.55	1.98	1.02	1.04	0.96	0.55	0.89	0.53	0.48	0.73	1.26	1.21	1.017
2000	1.00	0.65	0.74	—	—	0.77	0.79	0.67	—	—	—	1.00	0.803
2001	0.60	0.54	0.51	0.31	0.21	0.27	0.34	0.37	0.20	0.32	0.50	1.28	0.454
月平均	1.718	1.261	0.942	0.617	0.574	0.426	0.464	0.444	0.431	0.658	1.163	1.511	0.857
季度	一季度			二季度			三季度			四季度			
平均值	3.903			1.617			1.338			3.333			

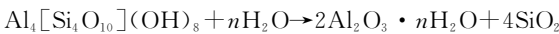
3.2 砂岩物相

对砂岩进行 XRD 分析,分析结果如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b)可知,云冈石窟周边山体砂岩岩中主要成分为石英(SiO₂)、高岭石(Al₂(Si₂O₅(OH))₄)、微斜长石(KAlSi₃O₈)。在矿物学中,长石成分主要为石英和长石,且长石含量大于25%,其次有微量锆石和磷灰石。胶结物为碳酸盐及硅质或铁质成分^[12]。图 3(c)为较新鲜砂岩和风化严重砂岩 XRD 结果的比较。其中风化严重的砂岩在微斜长石标准峰位置 2θ = 21.035°和 27.507°处降低,尤其在 2θ = 27.507°处尤为明显;而在高岭石标准峰位置 2θ = 12.355°和 24.856°处有所上升。根据以上对比结果可以推断,在砂岩风化过程中,微斜长石有所消耗并且有高岭石逐渐形成。此过程与水的存在有着密切的关系。

水对云冈石窟的危害普遍存在并且十分严重,是岩石风化的主要原因。水通过风化裂隙岩体内的上层滞水、风化壳网状裂隙水、凝结水及毛细水等形式与岩石长期缓慢的相互作用^[11]。SO₂、CO₂ 及氮氧化物等与水结合形成 SO₄²⁻和 CO₃²⁻等阴离子,形成酸性条件,而酸性条件进一步促进硅酸盐的水解。砂岩中长石与水化学反应如下^[8]:



长石水解后生成高岭石,高岭石长期与水作用进一步水解:



其中,碎屑矿物被溶蚀成粘土矿物,使原有结晶胶结的岩石演化为由粘土填充的岩石,坚硬程度大幅下降;形成的钾盐

在下雨时随水流失,故风化后的主要矿物为高岭石。图 3 中微斜长石峰值降低而高岭石的峰值升高即是此过程的表征。

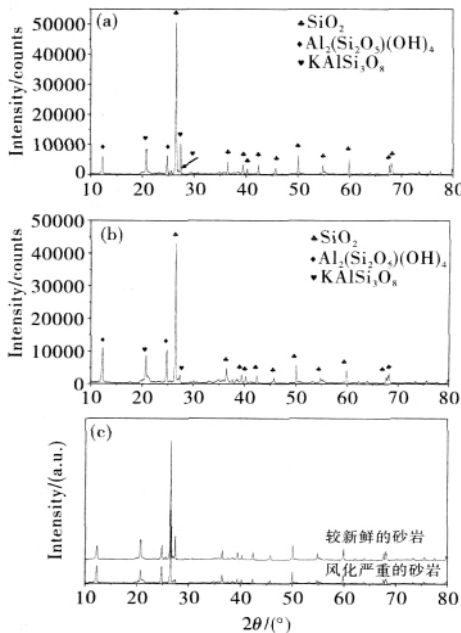


图3 较新鲜砂岩(a)和风化严重砂岩(b)的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectrums of fresh sandstone (a) and serious weathering sandstone(b)

高岭石的化学稳定性及抗酸溶性好,但高岭土与水结合后在外力作用下能够变形且易分散,故高岭土的形成在很大程度上破坏降低了岩石的强度。加之在常温下岩石胶结物风化形成的硬石膏有很大的膨胀性,易把酥松岩石胀裂,形成片状剥落或粉末状脱落。同时,水在岩石孔隙和裂隙内冻结时体积也发生膨胀。水的膨胀率为 $e = \alpha \Delta t$, 其中 Δt 为系统内最大水温差, α 为水的膨胀系数。云冈石窟地区的气候为大陆性季风半干旱气候,日温差变化显著,最高可达 20°C ,月温差可达 40°C ,云冈岩石中水的膨胀率可达 9% ^[4,8]。水在岩石内膨胀所产生的压力会造成岩石空隙增大、强度降低。高岭土良好的可塑性,水及硬石膏的膨胀压力成为岩石开裂形成裂隙的重要成因。裂隙的产生不仅降低岩石的力学性能,同时为顶部渗水提供了良好通道,进而加速了石雕文物的风化。

4 结论

相对于较新鲜的砂岩,风化严重的砂岩由于胶结物及长石的风化,造成微观结构松散,片层间有较大的空隙,由此造成宏观上岩石强度下降,并且为水的储存提供了空间上的条件。空气污染是云冈岩石化学风化的重要因素。一方面,空气中的 SO_2 在金属离子的催化下与岩石胶结物发生化学反应,其中与胶结物中含量居高的 CaCO_3 反应生成 CaSO_4 ,降低矿物颗粒间的结合强度,导致砂岩胶结度下降,其生成物中硬石膏在吸水转化成为石膏时体积急剧膨胀,在岩石内部形成巨大的压力;另一方面, SO_2 、 CO_2 及氮氧化物等与水结合形成 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等阴离子,为长石的风化提供了酸性条件,而进一步促进硅酸盐的水解。长石在酸性条件下水解

生成高岭土,高岭土在与水结合后具有良好的塑性,在外界压力下易产生变形,大幅降低岩石整体的强度,为岩石的开裂及裂纹的发展提供了内在的条件。

参考文献

- 冯文凯,黄润秋,许强. 岩石的微观结构特征与其力学行为启示[J]. 水土保持研究, 2009, 16(6):26
- 黄继忠. 云冈石窟地质特征研究[J]. 东南文化, 2003(5):91
- 王晋东,杨国礼,等. 大同云冈石窟工程地质勘察报告[R]. 山西省地质矿产局第三综合勘察公司, 1990
- 苑静虎,丰晓军. 云冈石窟风化研究[J]. 文物世界, 2004(5):74
- 苑静虎. 云冈石窟风化因素之探讨[J]. 敦煌研究, 1989(3):94
- 林玉华. 浅谈石材的风化[J]. 石材, 2002(10):14
- 马在平,黄继忠,张洪. 云冈石窟砂岩中碳酸盐胶结物化学风化及相关文物病害研究[J]. 中国岩溶, 2005, 24(1):71
- 黄继忠. 云冈石窟主要病害及治理[J]. 雁北师范学院学报, 2003, 19(5):57
- 陈日. 硫酸盐化速率对云冈石窟的环境污染分析及防治对策[J]. 大同职业技术学院学报, 2002, 16(3):64
- 李海. 大气污染对云冈石窟的风化侵蚀及防护对策[J]. 雁北师范学院学报, 2003, 19(5):60
- 黄继忠,袁道先. 水与盐对云冈石窟石雕的影响初探[J]. 文物世界, 2004(5):61
- 吴良士,白鸽,袁忠信. 矿物与岩石[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:201
- Goncharova L V, Clowes S K, Fogg R R, et al. Phosphine adsorption and the production of phosphide phases on Cu (001) [J]. Surf Sci, 2002, 515:553
- 程建忠,张宝贵,张英喆. 次磷酸钠生产过程中 PH_3 尾气处理技术的研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2001, 34(2):31
- 朱尔根. 茨默门伍德有限公司. 从气体中特别是从乙炔气体中洗脱磷化氢的方法:CK 85105317[P]. 2009
- 余琼粉,易红宏,唐晓龙,等. PH_3 净化技术及其展望[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(10):87
- 江苏康祥集团公司. 用生产次磷酸钠过程中的 PH_3 制备四羟甲基氯化磷方法:CN200710133486. 6[P]. 2008-03-19
- 林徐明,韩长秀,任吉利,等. 钴磷合金催化剂的制备及其催化分解 PH_3 的研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(2):104
- Li L L, Han C X, Yang L, et al. The nature of PH_3 decomposition reaction over amorphous CoNiBP alloy supported on carbon nanotubes[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(4):1658
- (上接第 417 页)
- 吴满昌,宁平,任丙南,等. 黄磷尾气中总磷及磷化氢的测定[J]. 环境污染与防治, 2004(4):317
- 张永生,张伟. 正确使用磷化氢气体检测仪[J]. 粮食加工, 2004, 29(1):63
- 徐浩东,蒋明. 火焰光度气相色谱法测定磷化氢的研究[J]. 江西农业学报, 2007, 19(4):101
- 陈海群,周亚红,朱俊武,等. 利用气相色谱顶空装置测定红磷储存过程中生成的磷化氢[J]. 色谱, 2004(4):442
- Wang X Q, Ning P, Shi Y, et al. Adsorption of low concentration phosphine in yellow phosphorus off-gas by impregnated activated carbon[J]. J Hazard Mater, 2009, 171(1-3):588
- Li W C, Bai H L, Hsu J N, et al. Metal loaded zeolite adsorbents for phosphine removal[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(5):1501
- 四川天一科技股份有限公司. 从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法:CN00116137. 7[P]. 2000-09-29