



Pre-pub. online: www.
geojournals.cn/georev

四川仁寿牛角寨石窟盐风化作用 机理与气候响应

任科法¹⁾, 谢振斌²⁾, 汪灵³⁾, 姜鹏东⁴⁾, 赵甫峰¹⁾, 陈思¹⁾, 孙丰云⁵⁾

- 1) 成都理工大学地球科学学院, 成都, 610059; 2) 四川省文物考古研究院, 成都, 610041;
3) 成都理工大学材料与化学化工学院, 成都, 6100593;
4) 四川蜀工公路工程试验检测公司, 成都, 610199; 5) 成都大学机械工程学院, 成都, 610100

内容提要: 盐风化作用是石质文物风化劣化的重要机制之一,但其作用机理及其与气候的响应过程仍需进一步的研究。本文以仁寿牛角寨石窟的岩芯样品和风化样品为对比研究对象,采用镜下鉴定、X射线荧光光谱(XRF)及X射线衍射(XRD)和电子探针(EPMA)对样品的化学组成和矿物组成进行对比研究,并重点研究了样品中可溶盐的组成及结晶状态。化学组成上,风化样品中 SO_3 平均含量是岩芯样品的16倍以上;矿物组成上,岩芯样品仅在表层0~22 cm中发现微量的石膏,而风化样品中检出了至少17.5倍高于岩芯的石膏以及微量的 Na_2SO_4 和 NaCl ,这指示石窟砂岩的风化劣化与可溶盐尤其是硫酸盐有关。通过对 Na_2SO_4 、 NaCl 及石膏性质的研究,发现 Na_2SO_4 可以响应气候条件发生反复的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶—脱水反应,结晶时体积膨胀416%,特别是在潮湿气候条件下 Na_2SO_4 的二次结晶作用可对岩石产生更强的破坏; NaCl 的存在可以降低 Na_2SO_4 的脱水相变温度(最低可至17.6℃)和溶解度,放大 Na_2SO_4 在岩石风化过程中的作用; CaSO_4 对岩石风化劣化的贡献较小,但其可作为在风化作用下岩石中可溶盐聚集的指示产物。结合对温度、湿度监测数据的研究,发现每日温度、湿度随时间的变化天然契合 Na_2SO_4 — NaCl 体系的温度、湿度转变条件。气候条件耦合盐风化作用是牛角寨石窟表层砂岩的主要风化方式。

关键词: 四川仁寿大佛; 风化机理; 盐风化; Na_2SO_4 — NaCl ; 石膏; 气候条件; 石质文物保护

表(层)面风化是我国众多石质文物面临的严重病害之一(兰恒星等, 2022; 吕洪波等, 2017),包括表面粉化剥落,表面泛盐,表层片状、鳞片状剥落,表面孔洞状风化等类型,大量研究表明石质文物的表(层)面风化与盐风化作用有关(Cooke, 1979, 1981; Rodriguez-Navarro et al., 1999a, 1999b; 王旭东等, 2009; Lindstrom, 2015; Hebert et al., 2012; 屈建军等, 1995; 吕洪波等, 2017; 李黎等, 2008; 张赞勋等, 1996)。盐风化作用是20世纪60年代由Wellman和Wilson正式提出的概念(Wellman et al., 1965),吕洪波等(2017)规范了其中文概念,它是指因岩石孔隙(或裂隙)中的盐类结晶膨胀而导致的岩石露头表面颗粒分解或脱落的物理风化作用。

早期的研究认为盐风化主要发育在半干旱气候地区(黄克忠, 1988),近年来,越来越多的研究表明,它在不同气候带中都广泛发育(Cooke, 1979, 1981; 吕洪波等, 2017),是岩石表(层)面风化破坏的核心机制之一(Cooke, 1979, 1981; Rodriguez-Navarro et al., 1999a, 1999b; Lindstrom, 2015; Hebert et al., 2012; 吕洪波等, 2017)。如Cooke等(1968, 1981)研究沙漠中的风化作用,确定是盐类结晶造成了岩石表面破碎。莫高窟地处西北干旱地区,研究发现盐风化是莫高窟重要的病害之一,造成岩体破坏及壁画的酥软、粉化(屈建军等, 1995; 叶飞等, 2016; 杨善龙等, 2009; 靳治良等, 2009; 张景科等, 2018)。对云冈石窟的研究发现,石窟的粉状、片状风化与石膏、泻利盐等可溶盐的结晶作用有

注: 本文为四川省科技计划资助项目(编号:2020YFS0391)的成果。

收稿日期:2022-12-09; 改回日期:2023-02-18; 网络首发:2023-02-20; 责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2023.02.065

作者简介:任科法,男,1980年生,硕士,2003年毕业于成都理工大学矿物学、岩石学、矿床学专业,讲师,主要从事矿物成因与鉴定,矿物应用与开发等研究工作; Email:xyueren@163.com。

关(邓云等, 2019; 任建光等, 2021)。重庆大足石刻面临严重的表(层)面粉化脱落病害, 研究发现石膏、芒硝等可溶盐对的风化破坏有重要影响(张赞勋等, 1996; 李震, 2020; 黄军朋, 2018)。

川渝地区分布大量的石窟文物, 据 2020 年四川省石窟(含摩崖造像)专项调查, 四川省内现存石窟(含摩崖造像)2134 处(吴晓玲, 2021), 数量居全国首位。由于这些石窟大多数修建于露天的陡崖、边坡, 随着岁月流逝, 几乎每一处石窟都面临风化、水害、生物病害等困扰, 特别是表(层)面风化病害对石窟影响巨大, 有些石窟近 20% 的造像已风化得面目全非(刘建成等, 2019; 谢振斌, 2005), 其艺术价值和展示利用价值受到严重损伤。兼之我国对石窟文物的保护性研究起步较晚, 川渝地区大量石窟的病害及保护性研究较为薄弱, 仁寿牛角寨石窟即其中之一(邓仲元, 1990; 潘晓轩, 2018)。目前关于川渝地区石窟风化病害研究较深入的有乐山大佛(张虎元, 2021; 杨盛清, 2022; 孙博, 2022)、广元千佛崖(张宁等, 2018; 卜海军等, 2018; 宗静婷等, 2011)及重庆大足石刻(梁行舟, 2017, 张赞勋等, 1995; 李震, 2020)等几处。关于川渝地区石窟风化病害(表层面)的主要机制, 早期认为是以温差风化、流水(酸雨)侵蚀、矿物蚀变、化学风化、生物风化等共同作用的结果(黄克忠, 1988)。近年来, 特别是近五年的研究成果逐渐聚焦于盐风化作用上, 逐步明确了盐风化作用是造成石窟表(层)面风化劣化的重要因素(吕洪波等, 2017; 黄军朋, 2018; 杨盛清, 2022; 张景科等, 2021), 但关于可溶盐的作用机制(吕洪波等, 2017; 李飞, 2021)以及可溶盐与气候条件之间响应关系(吕洪波等, 2017)的研究仍较为薄弱。

本次研究依托四川省科技厅计划项目“四川境内砂岩石窟风化病害评估与保护技术研究”, 笔者等首先对仁寿牛角寨大佛进行了实地考察和系统的取样及分析; 通过对样品特征、可溶盐的性质及对测试方法原理的研究及实践, 采用沉降分离法实现了对样品中微量可溶盐类型及含量的检测, 并通过了解可溶盐的性质及其结晶机制, 结合仁寿地区气候的温度、湿度变化规律, 总结出气候响应下的盐结晶作用是仁寿石窟表层砂岩的主要风化方式。

1 地质背景及风化现状

仁寿牛角寨大佛位于仁寿县城北 35 km 的高家镇鹰头村牛角寨山上, 地处龙泉山脉中段东侧边缘

(图 1), 海拔 760 m, 大佛处坐标为东经 $104^{\circ}10'12.51''$, 北纬 $30^{\circ}15'22.83''$, 大佛为半身石刻造像(图 2a), 依山而建, 坐西向东, 高 15.85 m, 宽 11 m, 仁寿大佛周围的近万平方米的范围内镌刻有佛、道造像 101 龕, 这些石刻大多数刻于唐代, 仁寿大佛是其中最大最重要的一尊, 具有很高的文化、艺术和科学价值, 是我国石刻艺术的宝库之一, 2006 年被国务院确定为全国重点文物保护单位(李飞, 2021)。

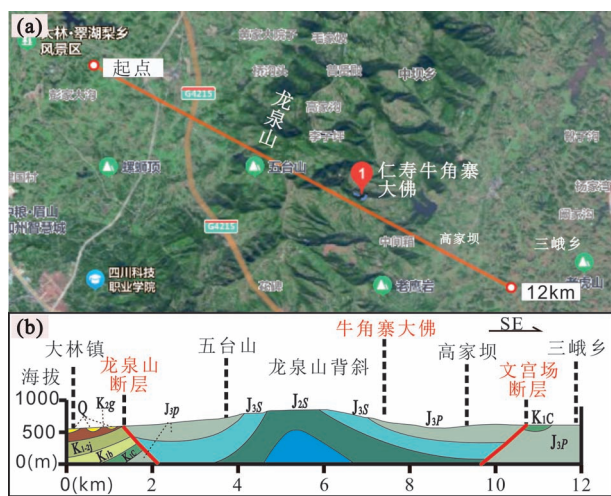


图 1 仁寿牛角寨及邻区卫星影像(a) (据百度卫星影像地图)及地质剖面图(b) (据刘雅丽, 2015 修改)

Fig. 1 Satellite image (a) (after Baidu Satellite image map) and profile location (b) (Modified from Liu Yali, 2015&) of the Niujiashan, Renshou County and adjacent area

图中涉及的地层及代号: 中侏罗统沙溪庙组(J_2s), 上侏罗统遂宁组(J_3s), 上侏罗统蓬莱镇组(J_3p), 下白垩统苍溪组(K_1c), 下白垩统白龙组(K_1b), 白垩系夹组(K_1-j), 上白垩统灌口组(K_2g), 第四系松散堆积物(Q)

Strata and code involved in the figure are: Middle Jurassic Shaximiao Formation (J_2s), Upper Jurassic Suining Formation (J_3s), Upper Jurassic Penglaizhen Formation (J_3p), Lower Cretaceous Cangxi Formation (K_1c), Lower Cretaceous Belong Formation (K_1b), Cretaceous Jiaguan Formation (K_1-j), Upper Cretaceous Guankou Formation (K_2g), Quaternary loose accumulation (Q)

仁寿大佛所处的构造部位位于龙泉山背斜中段南东翼(图 1b), 岩层产状较平缓, 实测地层产状为 $130^{\circ} \angle 11^{\circ}$ 。大佛南东方向约 3 km 处, 文宫断层呈北东南西向展布。研究区地层整体上受构造影响较强, 地形为丘陵至低山, 岩层裂隙较发育, 仁寿大佛修建于一块相对保存较好的断崖上。仁寿大佛所处地层为上侏罗统蓬莱镇组下段(J_3p), 岩性为紫红—黄灰色中厚层块状岩屑石英砂岩夹紫红色粉砂质泥

岩、粉砂岩、石英砂岩、含钙细砂岩,以及少量灰白色薄层灰岩。

现场调查发现,仁寿大佛面临较严重的风化病害(图 2),其中大佛主体的头冠、双耳、嘴唇、左下颚

及腮部发育层状、块状脱落病害(图 2d),脱落处有轻微酥粉,局部可见轻微泛白盐。大佛主体上方修建有遮护亭,但遮护亭较小,且年久失修,漏水至大佛头部,滴水处有轻微苔藓,但总体上生物病害较轻

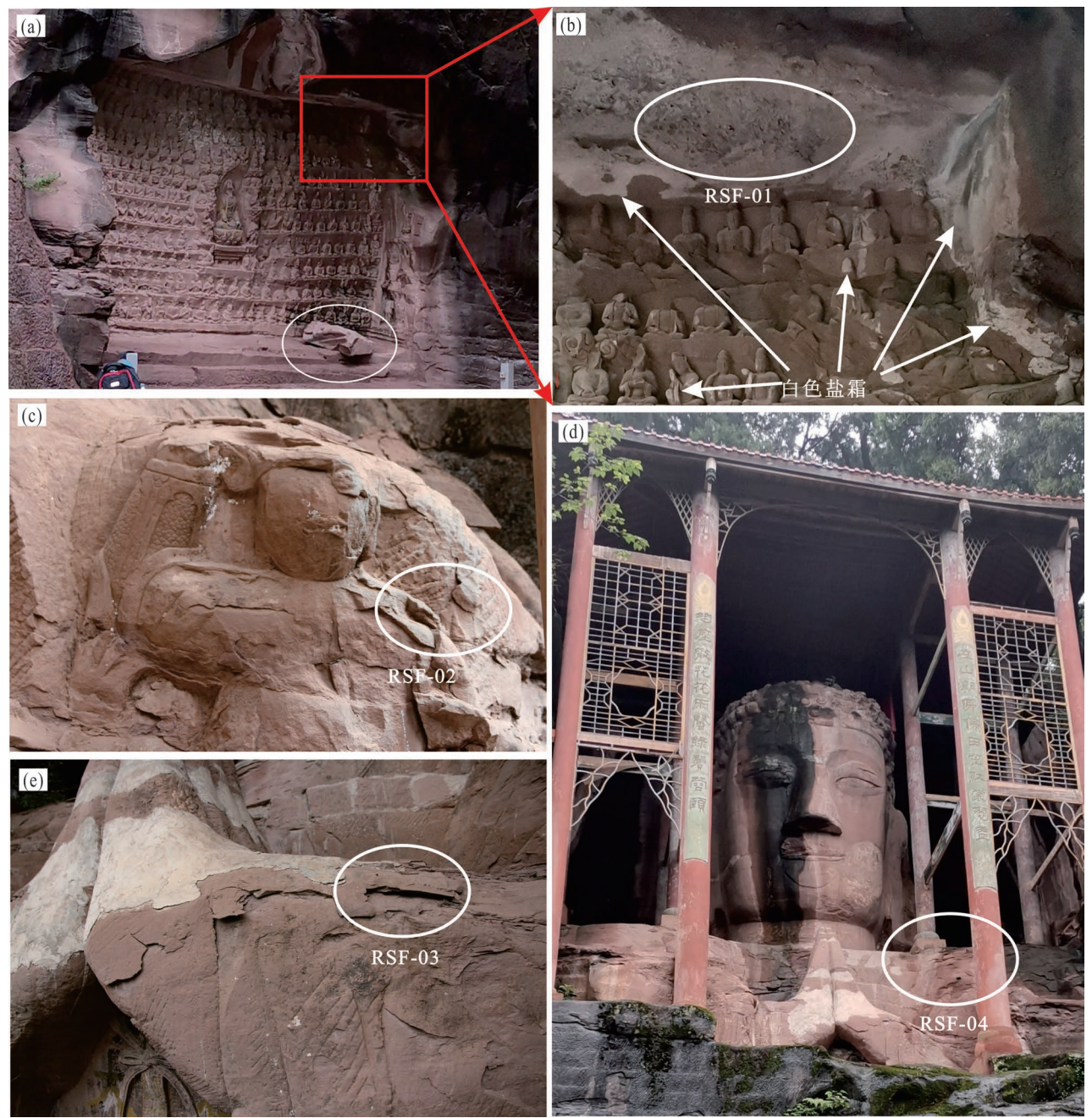


图 2 仁寿大佛风化现状及风化样采样位置

Fig. 2 Weathering status and sampling location of Renshou Giant Buddha

(a) 千观音龕全貌及顶部大块风化脱落;(b) 千观音龕顶部白色盐霜及采样位置(RSF-01);(c) 大佛左天王及采样位置(RSF-02);(d) 大佛手臂层状风化及采样位置(RSF-03);(e) 仁寿大佛主体及肩部采样位置(RSF-04)

(a) General view of the Thousand Avalokitesvara Niche and a large rock block weathering off from the top; (b) White salt crystallization and sampling position (RSF-01) at the top of the Thousand Avalokitesvara Niche; (c) The left Heavenly King and the sampling location (RSF-02); (d) Stratified weathering and sampling location of the giant Buddha arm (RSF-03); (e) Renshou Buddha and sampling location from his shoulder (RSF-04)

微;大佛肩膀、手臂、双手处于遮护亭边缘甚至延伸至遮护亭外,表面风化相比大佛主体更为严重(图 2d e),发育大面积的层状、块状脱落,空鼓,伴随酥粉,偶在局部裂隙可见少量白盐。大佛的左右护法天王在大佛左右手两侧,均处于遮护亭外,风化病害更为严重(图 2c),已至近乎无法看出原貌的程度,病害类型主要为块状、层状脱落,且脱落物大多数在重力作用下掉落。大佛左手约 50m 处为千观音龕(图 2a),龕高约 4 m,宽约 7 m,是大佛景区的重要组成部分。千观音龕发育的风化病害主要为泛白盐及酥粉脱落,大量观音像已面目模糊甚至仅能看出轮廓,千观音龕是景区泛白盐最严重的区域,特别是上侧壁以及顶壁,有大量的白盐结晶层(图 2b),另外千观音龕的两侧有因岩石裂隙耦合风化作用导致的块状脱落,顶部有大块状重力脱落,可见较新鲜的岩石断面(图 2a)。

2 样品与研究方法

2.1 对比样品的采集

样品采集分为岩芯样品和表面风化样品两种类型。

岩芯样品取自大佛右手侧约 50 m 同层位崖壁(图 3a)取样点坐标:东经 104°10'10.37" 北纬 30°15'21.63"。风化破坏作用的过程是由表及里的,且砂岩风化的影响深度一般可达 50~80 cm,但强风化带主要集中在表层 10 cm 以内(任建光等, 2013; 刘成禹, 何满朝, 2008, 2011),因此设计岩芯样采集深度大于 1 m,实际采集深度 194 cm。为更好的对比

不同深度砂岩遭受风化程度的影响,减少因不同层位带来的样品成分差异,采用顺岩层钻芯取样。取芯后,跟据风化作用是由表及里,逐渐减弱的特点,对岩芯采取从表至里放大分段取样(图 3b),取样分段深度及样品编号见表 1。

样品的采集要避免对石刻文物产生人为的破坏、同时又要保证样品具有代表性,因此风化样的采集主要是拾取大佛石刻表面的块状、层状、酥粉状风化脱落物,样品采集位置见图 2,样品说明及编号见表 1。

表 1 样品信息表
Table 1 sampling information

样品类型	分段深度 (cm)	样品编号	样品描述
岩芯样品	0~2	RSX-01	大佛右手侧约 50m 处崖壁厚层块状砂岩,离地高度 1.5m, 钻孔直径 5 cm,取芯长度 194 cm
	4~6	RSX-02	
	10~12	RSX-03	
	20~22	RSX-04	
	40~42	RSX-05	
	90~92	RSX-06	
	140~142	RSX-07	
	192~194	RSX-08	
风化样品		RSF-01	刮取大佛左壁 40m 千观音龕顶部白盐结晶粉末
		RSF-02	拾取大佛左护法腋下块状风化脱落小块、粉末
		RSF-03	拾取大佛左手前臂层块状、硬壳、鼓起脱落小块及粉末
		RSF-04	拾取大佛肩部层状风化脱落小块及粉末

3.2 研究方法

首先通过镜下鉴定,确定仁寿大佛砂岩的基本岩石学特征。样品的化学组成采用 X 射线荧光光谱法(XRF)进行测试,矿物组成采用 X 射线粉晶衍射(XRD)进行测试。考虑到样品中可溶盐含量较低,且 XRD 的检出限一般为 1%~5%(祁景玉, 2006),砂岩样品中含有的石英和长石具有很高的衍射峰,会将 XRD 谱图在纵向上被缩放,导致低含量的可溶盐难以被检出,从而在研究中弱化或忽视可溶盐的作用。例如有学者在乐山大佛的风化研究中,虽然现场勘察发现砂岩表面有泛白盐、酥粉脱落等盐风化作用的表现,但在风化样品的 XRD 组分测试中,因样品中较多的造岩矿物干扰而导致未能在样品中检出可溶盐存在(秦中, 2005; 李海, 2016)。因此本文设计了沉降分离法,以实现样品中造岩矿物的分离与可溶盐的富集。

常规的可溶盐检测方法,是用溶液浸取岩石中

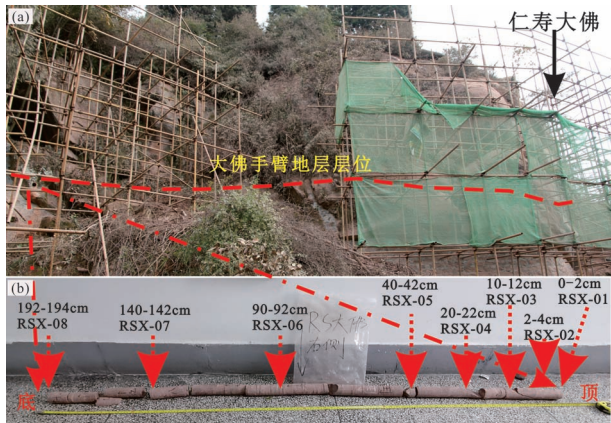


图 3 仁寿大佛右侧同地层岩芯采样位置及分芯取样照片

Fig. 3 Sampling position of core in the same strata near the right side of Renshou Giant Buddha and Split core sampling photo

的可溶盐,然后对溶液进行离子含量检测,最终的检测结果是各种阴阳离子的浓度值,但溶液中的阴阳离子在蒸发结晶时的结合匹配受限于离子浓度与结晶能,实际结晶产物与溶液离子浓度并不一定完全对应,难以明确引发盐风化作用的具体可溶盐类型。

在本文中采用沉降分离法来实现对可溶盐富集,其过程类似于浸取法,但为了后续能有充足的可溶盐结晶,需要更多量的样品,根据样品中可溶盐的含量高低,样品的量是浸取法的 2~5 倍,然后将沉降分离的上层清液,采用低温烘干结晶。烘干结晶过程与自然条件下岩石中的可溶盐先吸水溶解,再蒸发结晶的过程基本一致,且可以直接获得盐的结晶产物,可以避免因存在多种阴阳离子可能结合形成不同化合物的不确定性,再采用 XRD、EPMA 对可溶盐结晶产物进行测试,即可直接明确造成岩石盐风化作用的可溶盐类型。

4 岩芯及风化样品的对比研究

通过对岩芯薄片样 RSX-01~RSX-08 进行镜下鉴定,发现不同深度的岩芯样品的岩石学特征和矿物含量差异不大,原岩特征可总结为:岩石具细粒砂状结构,碎屑粒径主要分布在 0.1~0.25mm,碎屑分选较好,具次棱角状,颗粒与颗粒之间以点接触为主,孔隙式胶结。碎屑含量约 80%,填隙物含量约 15%,面孔率约 5%。碎屑组成以石英、长石为主,各占 25%~30%,岩屑占 15%~20%,填隙物以泥质、钙

表 3 四川仁寿牛角寨石窟岩芯及风化样品的 XRD 鉴定结果统计表(%)

Table 3 XRD identification results of core and weathered samples from Niujiaozhai Grottoes, Renshou, Sichuan (%)

样品编号	石英	斜长石	钾长石	(黑)云母	绿泥石	方解石	白云石	石膏
RSX-01	40.1	38.1	6.5	7.2	1.3	6	0.8	—
RSX-02	46.8	34.8	5.8	6.9	1.8	5.9	1.1	—
RSX-03	38.1	35.4	5.6	12.8	2.2	3.4	2.5	—
RSX-04	32.3	41.0	9.6	8.6	3.8	3.9	0.9	—
RSX-05	37.8	31.5	4.1	17.8	2.5	3.7	2.7	—
RSX-06	35	32.5	8.1	16.7	3.3	2.8	1.6	—
RSX-07	39.1	32.9	5.7	14.9	3.2	2.5	1.7	—
RSX-08	36.1	33	9.1	8.5	2.8	3.8	6.6	—
RSF-01	33.3	35.1	8.3	8.3	3.0	5.1	4.3	2.9
RSF-02	34.2	26.1	6.5	24.3	3.3	1.7	3.1	—
RSF-03	36.9	28.1	3.8	19	5.9	3.3	2.2	—
RSF-04	41.1	30.6	10	6.5	2.8	7.9	1.2	—

注:本文所有 XRD 检测均在成都理工大学地科院 XRD 实验室完成,仪器型号:布鲁克 D8 Discover,测试方法为粉晶法,2022 年。

质为主,岩石类型为泥质钙质岩屑长石砂岩。

4.1 岩芯与风化样品的化学组成及矿物组成

选取样品约 10 g,置于陶瓷坩埚内,在马弗炉内 450 ℃煅烧 2 h,除去有机质。将样品研磨至 200 目后,可作为 XRD 和 XRF 的测试样品。样品化学组成的 XRF 测试结果见表 2,根据研究需求,将数据四

表 2 四川仁寿牛角寨石窟岩芯及风化样品的化学组成 XRF 分析结果统计表(%)

Table 2 Results of XRF analysis of sample chemical composition of core and weathered samples from Niujiaozhai Grottoes, Renshou, Sichuan (%)

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cl
RSX-01	57.16	11.22	19.46	3.82	0.09	2.04	2.14	2.70	0.76	0.19	0.18	—
RSX-02	63.72	12.47	11.10	3.84	0.07	2.25	2.35	2.94	0.73	0.12	0.18	—
RSX-03	62.89	12.57	11.57	3.88	0.08	2.36	2.39	2.95	0.78	0.13	0.19	—
RSX-04	59.33	12.75	13.91	4.02	0.32	2.86	2.52	2.78	0.84	0.12	0.20	0.06
RSX-05	62.33	12.96	11.01	4.07	0.06	2.68	2.60	2.84	0.86	0.12	0.22	—
RSX-06	62.38	13.12	10.80	4.06	0.06	2.75	2.63	2.78	0.85	0.11	0.22	—
RSX-07	63.41	13.40	9.29	4.17	0.06	2.69	2.72	2.88	0.83	0.10	0.22	—
RSX-08	63.09	12.69	10.87	3.98	0.06	2.50	2.53	2.95	0.78	0.11	0.19	—
岩芯平均	61.79	12.65	12.25	3.98	0.10	2.52	2.49	2.85	0.80	0.13	0.20	—
RSF-01	56.98	12.29	9.66	6.06	5.62	2.98	2.65	2.23	0.77	0.27	0.21	0.05
RSF-02	62.31	13.48	7.81	5.82	0.36	3.32	2.93	2.35	1.00	0.17	0.26	—
RSF-03	63.85	12.22	9.97	4.49	0.37	2.50	2.44	2.85	0.76	0.17	0.19	—
RSF-04	64.86	12.38	8.87	4.38	0.41	2.53	2.47	2.81	0.72	0.14	0.19	—
风化平均	62.00	12.59	9.08	5.19	1.69	2.83	2.62	2.56	0.81	0.19	0.21	—

注:检测单位:成都理工大学材料与化学化工学院,2021;检测仪器:日本岛津公司 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪(XRF);检测方法:粉末压片法。

舍五入为 2 位小数,样品矿物组成的 XRD 测试结果见表 3。

砂岩属沉积岩,样品之间必然存在一定的差异性,表现为各岩芯样品同种组分的含量有一定的不规律波动,但部分组分仍有一定的变化规律,显示出风化作用的影响,总结规律如下:

(1)岩芯表层的 RSX-01 样品的化学组成和矿物组成与更深部层位的岩芯样品有明显的不同,化学组成上,CaO 含量显著偏高而 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 K_2O 含量略微偏低,矿物组成上,石英、长石、方解石含量偏高而,黑云母,绿泥石含量偏低,特别是方解石含量具有越接近表层其含量越高的趋势,表层含量是深部含量的约 2 倍,这是导致表层 CaO 含量显著偏高的主要原因。结合地质背景及环境条件分析,其成因是由于岩石中扩散的孔隙水中携带的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} ,在表层蒸发条件及大气中 CO_2 的影响下, CaCO_3 在岩石表层沉淀富集所致,其过程类似于溶洞中的化学沉积作用。

(2)风化样品与岩芯样品的主要差异,在化学组成上,表现为风花样中具有更高的 SO_3 含量。 SO_3 在风化样中最高含量为 5.62%,平均为 1.69%,而岩芯样中最高含量为 0.32%,平均仅为 0.1%, SO_3 在风化样中的平均含量是岩芯样中的 16.9 倍。硫元素在表生的风化氧化条件下,是以硫酸盐的形式存在,常见类型有 CaSO_4 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 等的可溶盐形式(屈建军等, 1995; 邓云等, 2019; 张赞勋等, 1996),结果指示风化样品的形成与硫酸盐关系密切。另外风化样中的 Fe_2O_3 含量也较岩芯样略高,此是由于岩石在风化作用下,铁质氧化沉淀有关,也是岩石遭受风化作用的表现(兰恒星, 2022)。

(3)在矿物组成上,含盐风花样 RSF-01 中检测到 2.9% 的 CaSO_4 ,这里之所以是无水 CaSO_4 是因为煅烧除有机质时导致石膏结晶水脱除所致。虽然在其他风化样中未能检出硫酸盐存在,但其他风化样中 SO_3 的含量在 0.36%~0.41%之间,仍是岩芯样品 SO_3 含量的 3.6 倍以上,之所以未能在普通风化样品中检出硫酸盐,主要是因为 XRD 的检出限较高导致的。因此,要想用 XRD 检测出低含量的硫酸盐等可溶盐,则需要对样品中的可溶盐进行分离富集。

4.2 样品的沉降分离与可溶盐检测

4.2.1 沉降分离方法介绍

本次沉降分离方法,是参照土壤胶体分离的方法改进而来,具体步骤为:称取样品 10~30g(岩芯样适量取 20~30g,风化样取 10g 左右即可),样品置

于陶瓷研钵中捣碎并略微研磨至无大颗粒,装入塑封样品袋中,加入约 30ml 去离子水后,置于冰箱冷冻 4h,冻融处理可以让矿物更好的分离,取出自然融化后,将样品转入 500mL 烧杯中,加入 250mL 去离子,将烧杯置于超声波震荡器内,震荡 1 h,促进矿物分离,再将烧杯内砂浆转移到 300mL 量筒内,加水至满刻度,静止一定时间后,在重力作用下,悬浊液沉降分层,沉降足够的时间后,虹吸出上层清液于陶瓷盘中,将陶瓷盘置于烘箱中烘干,用刀片刮下陶瓷盘中烘干残余固体用于测试分析,量筒内沉降物也转移至烧杯中,置于烘箱中烘干称重,最后用来计算分离物含量。

沉降时间的确定是根据土壤虹吸分离法中的 Stoke's 定律确定的。即介质(水)中均匀分布的分散土粒在静水中受重力的作用而发生沉降,当重力与阻力(介质黏滞力)平衡时,土粒作匀速沉降,此时土粒在介质中沉降的速度与离子半径的平方成正比,与介质黏滞系数成反比,其关系为:

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{\omega}$$

式中 V 为半径为 r 的颗粒在水中的沉降速度(cm/s), g 为重力加速度(981 cm/s^2), r 为土粒的半径(cm), ρ_1 为土粒密度(取 2.65 g/cm^3), ρ_2 为介质粒密度(1 g/cm^3), ω 为介质的黏滞系数(温度 20°C 时取 $1.005 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)。如果沉降的距离为 $S(\text{cm})$,则可计算沉降时间: $T = S/V(\text{秒})$ 。

通过计算,当沉降时间为 30 min 时,土壤中 $r = 2\mu\text{m}$ 的微粒即可分离,但测试显示样品中仍有较多造岩矿物残留,最后通过对比实验,将沉降时间定为 12 h。

4.2.2 岩芯样品沉降分离后的 XRD 测试

岩芯样品经 12h 沉降分离,50 $^\circ\text{C}$ 下经 24h 烘干后的 XRD 谱图见图 4,矿物定量结果见表 4,结果显示,经分离后样品中石英、长石的含量大幅降低,云母、绿泥石、方解石含量显著增加,因沉降分离时样品中部分矿物遇水形成胶体溶液,同时吸附一定的微细矿物颗粒,导致样品中仍有一定的造岩矿物残留。测试结果显示,1、2、3、4 号样品有较弱石膏峰,石膏含量在 0.3%~0.6%之间,而 5~8 号样品没有石膏峰,样品中几乎无石膏存在。结果说明:岩芯 1、2、3、4 号样品代表的 0~22 cm 深度是受风化作用影响而硫酸盐类可溶盐富集的范围,此结果与样品组成分析的结果基本一致。另外,岩芯中石膏含量较低,且未检出 NaCl 和 Na_2SO_4 ,指示岩芯遭受风化

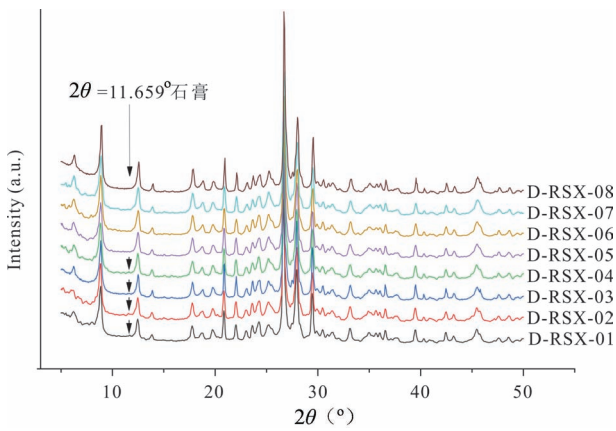


图 4 12 h 沉降分离后岩芯样品的 XRD 对比谱图

Fig. 4 XRD contrast pattern of core samples after 12h settlement separation

作用的影响较弱,这与岩芯是采自风化作用较弱的崖壁表现一致。

表 4 四川仁寿牛角寨石窟沉降分离后岩芯
样品矿物组成的 XRD 分析结果(%)

Table 4 XRD analysis of mineral composition of
core samples after sedimentation and separation
from Niujiaozhai Grottoes, Renshou, Sichuan
(%)

矿物	D-RSX							
	01	02	03	04	05	06	07	08
石膏	0.4	0.6	0.3	0.5	—	—	—	—
赤铁矿	1.6	1.6	1.4	1.5	0.9	1.6	1.4	1.2
方解石	5.6	5.4	5.3	5.8	5.1	5.2	4.8	5.5
钾长石	6	5.3	5.5	5.9	5.1	6.4	6	6.1
绿泥石	8.7	7.6	7.4	8.6	11.4	8.9	15.2	12.1
石英	17.6	18.9	22.2	18.9	18	17.7	16.3	19.1
云母	17.7	18.4	17	17.7	17	20	17.4	18.9
钠长石	42.2	42.2	40.8	41	42.2	39.9	38.8	37

4.2.3 风化样品沉降分离后的 XRD 测试

类似 Na₂SO₄ 等可溶盐,存在无水态及多种含结晶水态形式,其对温度、湿度等条件非常敏感。为了研究温度、湿度条件对结晶状态的影响,对沉降分离后的风花样 RSF-01 至 RSF-04 采用不同的烘干温度进行烘干,烘干温度依次为 50 ℃,60 ℃,70 ℃,80 ℃,烘干时间为 24h,烘干的同时用数字温/湿度计对烘箱内中层的温度、湿度进行监测。分离结晶后的 XRD 谱图见图 5,温、湿度监测结果及矿物定量分析结果见表 5。

设定烘箱温度为 50 ℃时,实测烘箱中层温度为

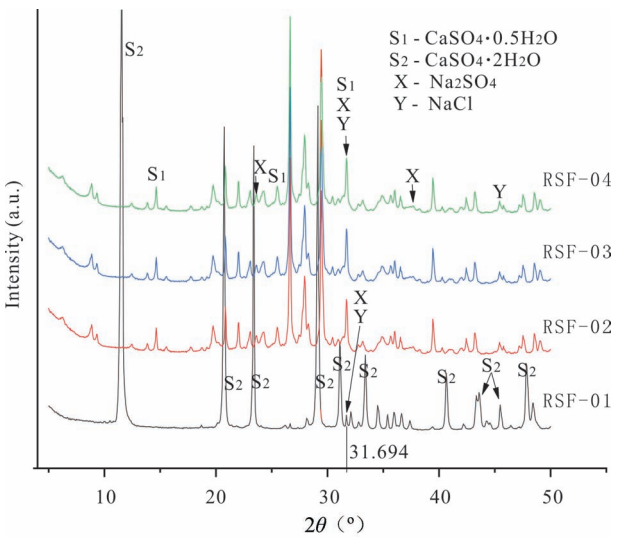


图 5 风化样品 12h 沉降分离后 XRD 对比谱图

Fig. 5 Comparison of XRD patterns of weathering samples after 12h sedimentation and separation

48.5 ℃,湿度为 22%,此时的 CaSO₄ 是以二水石膏的形式存在。当设定温度在 60 ℃及以上时,CaSO₄ 是则以半水石膏的形式存,此时随烘箱内温度升高,湿度依次降低,当温度达 80 ℃时,数字湿度计报错,但根据规律,此时烘箱内的湿度应比 70 ℃时的

表 5 四川仁寿牛角寨石窟沉降分离后风化
样品 XRD 定量分析结果(%)

Table 5 Quantitative XRD analysis results of
weathering samples after sedimentation and
separation from Niujiaozhai Grottoes, Renshou,
Sichuan (%)

烘干条件及矿物组成		RSF-01	RSF-02	RSF-03	RSF-04
设定温度(℃)		50	60	70	80
实测温度(℃)		48.5	59.2	70.6	81.3
实测湿度(RH%)		22	17	11	—
造岩矿物	石英	0.5	12.5	14.2	14.5
	云母	0.3	10.5	10.1	9.4
	绿泥石	—	1	1.1	1.5
	方解石	—	45	42.2	37.1
	白云石	—	1	1	0.9
	斜长石	—	17.4	18.6	24.5
	针沸石	—	1.7	1.6	1.7
	赤铁矿	—	1.5	1.2	0.7
易溶盐	NaCl	0.4	0.9	0.9	0.8
	Na ₂ SO ₄	3.6	2.0	2.6	2.9
中溶盐	CaSO ₄ ·2H ₂ O	95.2	—	—	—
	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	—	6.4	6.5	5.9

表 6 四川仁寿牛角寨石窟样品的全岩可溶盐含量计算表

Table 6 Table for Calculation of whole rock soluble salt content of samples in Niujiiaozhai Grottoes, Renshou, Sichuan

样品编号	初始样品 质量(g)	沉降部分 质量(g)	分离部分 质量(g)	损失量 (g)	分离结晶的可溶盐 含量(%)			全岩中的不同可溶盐 含量(%)			全岩易溶 盐含量 (%) NaCl+ Na ₂ SO ₄	全岩可溶 盐含量 (%) NaCl+ Na ₂ SO ₄ +石膏
					NaCl	Na ₂ SO ₄	石膏	NaCl	Na ₂ SO ₄	石膏		
RSX-01	23. 21	22. 274	0. 847	0. 089	—	—	0. 4	—	—	0. 0146	—	—
RSX-02	25. 239	24. 467	0. 668	0. 105	—	—	0. 6	—	—	0. 0159	—	—
RSX-03	24. 458	23. 778	0. 615	0. 065	—	—	0. 3	—	—	0. 0075	—	—
RSX-04	29. 99	28. 981	0. 898	0. 111	—	—	0. 5	—	—	0. 015	—	—
RSX-05	28. 856	28. 002	0. 738	0. 116	—	—	—	—	—	—	—	—
RSX-06	29. 347	28. 501	0. 732	0. 114	—	—	—	—	—	—	—	—
RSX-07	33. 669	32. 688	0. 845	0. 136	—	—	—	—	—	—	—	—
RSX-08	24. 517	23. 854	0. 585	0. 077	—	—	—	—	—	—	—	—
RSF-01	6. 565	5. 418	1. 122	0. 025	0. 4	3. 6	95. 2	0. 068	0. 615	16. 270	0. 683	16. 953
RSF-02	8. 219	7. 855	0. 34	0. 024	0. 9	2	7. 59	0. 037	0. 083	0. 314	0. 120	0. 434
RSF-03	8. 534	8. 078	0. 423	0. 033	0. 9	2. 6	7. 71	0. 045	0. 129	0. 382	0. 174	0. 556
RSF-04	7. 425	7. 08	0. 316	0. 029	0. 8	2. 8	7	0. 034	0. 119	0. 298	0. 153	0. 451

注:计算时已将半水石膏换算为石膏。

11%更低。在类似烘箱的半开放系统中,石膏脱水是高温、低湿共同作用的结果,其中高温增加水分子扩散速度,是主要影响,低湿度则更加有利于水分子扩散,是次要影响。石膏转化为半水石膏后,在XRD谱图的 2Theta = 31. 7°产生了次要衍射峰,与Na₂SO₄和NaCl的主峰位重叠,对后者的含量确定产生一定的干扰,因而样品烘干时的温度最好不要超过 50℃。

样品经沉降分离后,四组风化样品中均检出可溶盐,包括易溶盐 NaCl、Na₂SO₄和中溶盐石膏。其中石膏含量较高,含盐分离样品 RSF-01 中达到 95. 2%,在一般风化样分离样品中含量为 5. 9%~6. 4%(半水石膏);四组分离样品中的 Na₂SO₄含量为 2. 0%~3. 6%,NaCl 含量为 0. 4%~0. 9%。

4. 2. 4 全岩样品中可溶盐含量计算

根据样品处理过程的各部分称重,结合 XRD 定量分析结果,对岩芯样品及风化样品的全岩可溶盐含量进行了计算(表 6)。

结果显示,在岩芯样品中,仅在表层(0~22 cm)的四个样品中含有微量的石膏,含量为 0. 0075%~0. 016%,平均为 0. 01325%,没有检出其他可溶盐。

风化样品相比岩芯样品,除含有更多量的石膏外,均检出可溶盐 Na₂SO₄及NaCl。其中含盐样品 RSF-01 中石膏含量

占样品总质量的 16. 27%,Na₂SO₄占 0. 615%,NaCl 最少含量为 0. 068%,全岩可溶盐总含量为 16. 953%。其它无明显白盐的三个风化样(RSF-02、RSF-03、RSF-04)中,可溶盐的含量相近,其中石膏含量为 0. 298%~0. 314%,Na₂SO₄含量为 0. 083%~0. 129%,NaCl 含量为 0. 034%~0. 045%,全岩可溶盐含量在 0. 434%~0. 556%。

数据规律反映出:来自石刻表层的风化样品风化程度最强,可溶盐含量高;岩芯样品风化程度低,可溶盐含量低,同时浅层岩芯比深部岩芯更易遭受风化,浅层岩芯样品中检出的微量石膏即证明这一点。综上,岩石风化程度的高低与其中可溶盐含量呈正向关系,指示出风化作用的发展与可溶盐的存在有着密切的关系。

表 7 四川仁寿牛角寨石窟 RSF-01 分离结晶样品的 EPMA 波谱定性及半定量计算结果(%)

Table 7 Qualitative and semi-quantitative calculation results of EPMA(%) for sample RSF-01 after Separated from Niujiiaozhai Grottoes, Renshou, Sichuan

测点	Na ₂ O	MgO	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	含量计算	
							NaCl	Na ₂ SO ₄
1	2. 4	2. 76	46. 1	1. 08	2. 11	42. 21	1. 78	3. 34
2	42. 47	3. 88	15. 02	23. 23	4. 54	10. 85	38. 29	50. 80
3	4. 95	12. 25	31. 79	3. 93	11. 99	29. 4	6. 48	3. 47

注:检测单位:成都理工大学地球科学学院,2022. 07;检测仪器:日本岛津 EPMA-1720 型电子探针显微分析仪(EPMA);检测方法:粉末法。

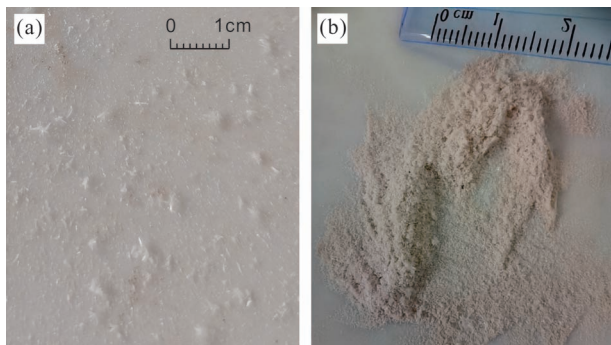


图 6 RSF-01 样品分离后的盐结晶
Fig. 6 Salt crystallization after separation
of sample DRSF-01

4.3 可溶盐的结晶状态分析

从 RSF-01 分离结晶的可溶盐样品,呈灰白色毫米级针状、短柱状(图 6a),用刀片刮取聚集后呈黄灰色粉末状(图 6b)。将粉末用导电胶带粘取少量置于电子探针(EPMA)中观察分析。

通过 EPMA 的背散射图像(BSE)分析发现,结晶物质主要为石膏(图 7a)。石膏自形程度好,晶体呈斜方柱状,长约 200~500 μm 。除大的石膏晶体外,另有较多粉末状物质分布于石膏颗粒之间,经鉴定,粉末物质主要成分也是石膏,测试分析中并未直

接观察到 NaCl 和 Na₂SO₄ 晶体。

为研究 NaCl 和 Na₂SO₄ 的赋存状态,对样品中 Na、Cl、S、Ca 等元素进行了面扫描(图 7),结果显示 Na、K 与 Cl 主要分布于粉末状物质中。

借助电子探针仪器中的 Mapping 分析软件,在分析 Cl、Na、S 等单元素分布的基础上,进行了 Cl+Na 以及 S+Na 元素的组合关联分析(图 8)。结果显示 Cl+Na(图 8a)以及 S+Na(图 8b)的分布均呈散点状分布于颗粒石膏(图 8c)之间的粉末状物质之中,两者分布范围基本重叠,且与 S+Ca 的分布呈互补趋势(图 8d)。

根据元素面扫描图像,选取了 RSF-01 样品中 3 个 Na 含量较高的位置(图 7d)进行了元素波普定性测试及定量计算,结果见表 7。结果显示,3 个测点主要由 Na、Ca、Mg、K 及 S、Cl 组成,复杂的成分指示测点位置并不是单一化合物,而是多种化合物的混合物组成。三个测点的 Na₂O 含量依次为 2.4%、42.47%、4.95%,Cl 含量依次为 1.08%、23.23%、3.93%,SO₃ 含量依次为 46.1%、15.02%、31.79%,数据的波动显示出可溶盐分布的不均匀性。此处的可溶盐类型有多种可能,但前述 XRD 测试显示,样品中的可溶盐是以 CaSO₄ 为主,含少量 Na₂SO₄ 与 NaCl 的,且阴离子只有 Cl⁻ 及 SO₄²⁻ 两种,因而此处可假设 Cl 元素全部来源于 NaCl,而 Na 元素分布于

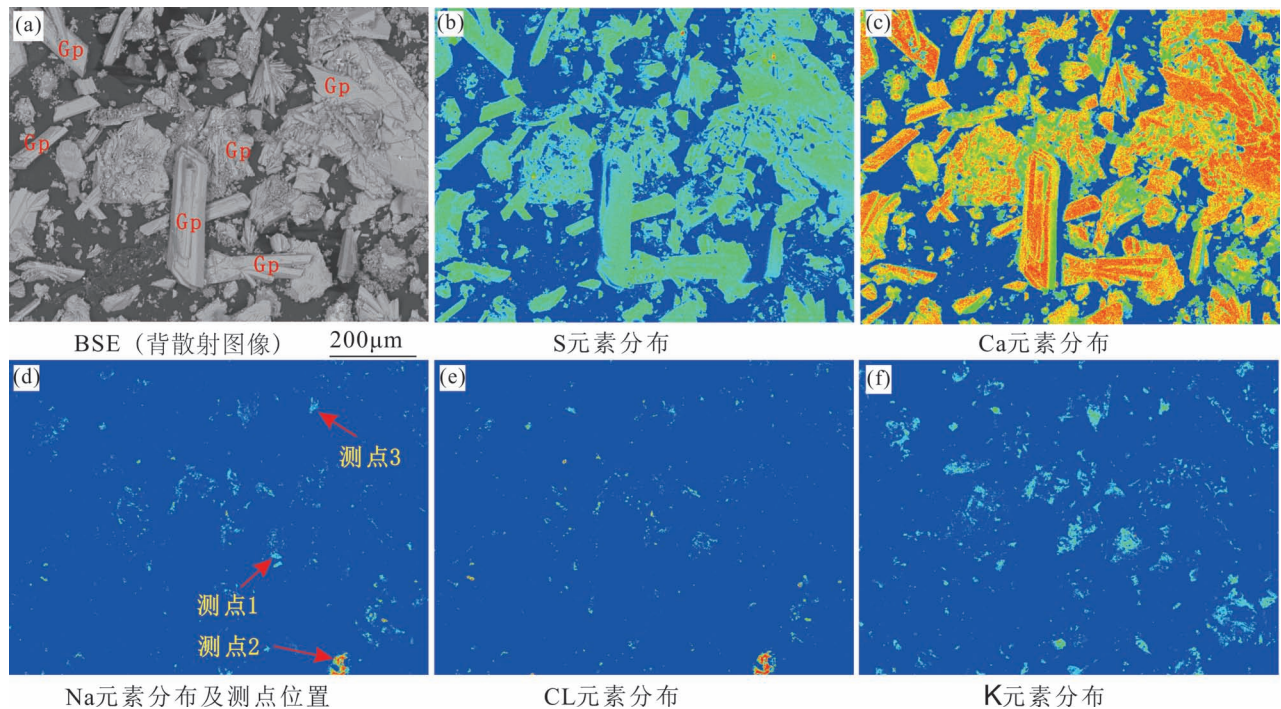


图 7 RSF-01 盐结晶的元素面扫描图像及测点位置

Fig. 7 Scanning image of the elemental plane of the RSF-01 salt crystal sample and test point location

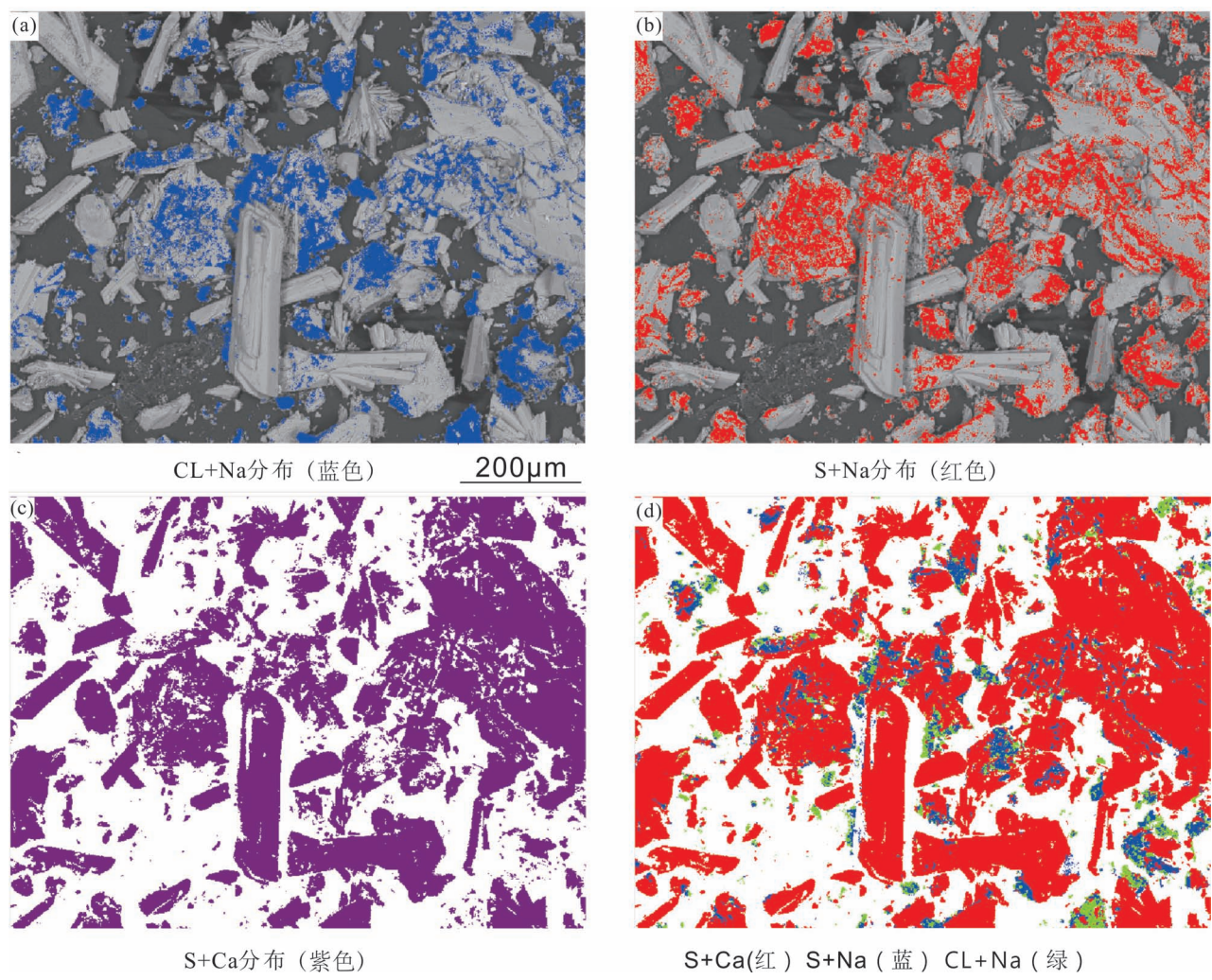


图 8 RSF-01 盐结晶样品的元素关联组合分析

Fig. 8 Element association combination analysis of DRSF-01 salt crystal sample

NaCl 与 Na_2SO_4 中,可对三个测点的 NaCl 和 Na_2SO_4 的最大理论含量进行计算,结果显示三个测点中,NaCl 含量最高可达 38.29%, Na_2SO_4 含量最高可达 50.8%。

上述分析说明,溶液蒸发结晶时, CaSO_4 是明显早于 NaCl 和 Na_2SO_4 结晶的,因而晶体较大,而 NaCl 和 Na_2SO_4 由于含量较低且自身溶解度较高,是在蒸发末期水分接近蒸发完全时才与其他残余物一起析出的。虽然石膏及 Na_2SO_4 都具有从无水盐向含水盐转变而体积膨胀的性质,但两者的结晶条件、结晶顺序不同,造成两者在岩石盐风化过程中的作用差异巨大,该点将在后文中进一步讨论。

5 可溶盐在风化过程中的作用机制

前述研究表明仁寿石窟砂岩的风化与可溶盐

CaSO_4 、 Na_2SO_4 、NaCl 有关。为辨明三种盐类在风化过程中的作用机制,本文对三种盐类的性质及吸水、脱水相变条件进行了详细的研究,以确定其在风化过程中的作用机制。

5.1 Na_2SO_4 在风化过程中的作用

Na_2SO_4 ,矿物名为无水芒硝,晶体为斜方晶系(低温),常见白色结晶性粉末,中药中称为元明粉,极易溶于水,有强吸湿性,在潮湿空气中易吸水水化转变成含水盐,常见含水盐有稳定态的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (芒硝)和介稳态的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,后者在在潮湿环境下会向芒硝转变(Steiger et al., 2008; Bharmoria et al., 2014)。

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系相图(图 9)可帮助我们研究 Na_2SO_4 在不同浓度、不同温度条件下的水合结晶状态和转变条件。如图所示,当温度在 $-1.3\text{ }^\circ\text{C}$ 以下

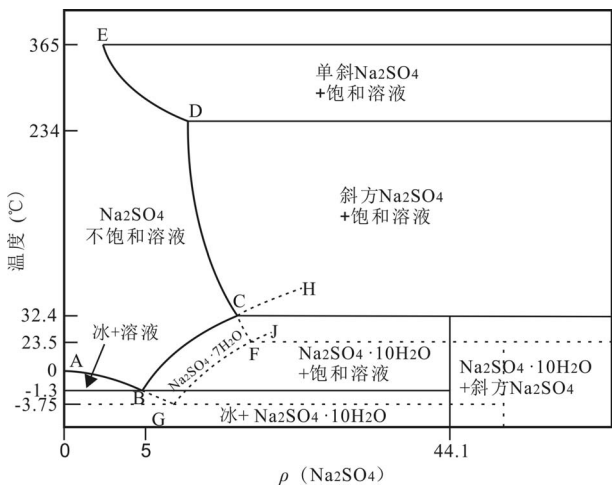


图 9 Na₂SO₄—H₂O 体系相图(据 Steiger 等,2008 改)

Fig. 9 Phase diagram of Na₂SO₄H₂O system
(after Steiger et al. , 2008)

时,与硫酸钠饱和溶液呈平衡的固体是冰加芒硝,温度在-1.3~32.4℃时,与饱和溶液呈平衡的固体是芒硝(Na₂SO₄·10H₂O),而当温度达到32.4℃以上时,与饱和溶液平衡的固体是斜方无水硫酸钠。即32.4℃是芒硝的脱水相变点,超过此温度时Na₂SO₄·10H₂O会迅速相变为无水Na₂SO₄晶体并释放出结晶水。

除了温度条件,湿度条件的改变也可以引起Na₂SO₄的水合结晶状态(Lindstrom et al. , 2015; Angeli et al. , 2010)。Rodriguez-Navarro 等(1999a, 1999b)用Na₂SO₄盐结晶破坏作用模拟海边的蜂窝石构造发现:Na₂SO₄在相对湿度小于50%时结晶成无水芒硝(无水硫酸钠),而相对湿度大于50%时则形成芒硝(含水硫酸钠),说明硫酸钠对湿度的敏感性也很高,易随气候干湿的变化而发生吸水或脱水的变化。

可溶盐的无水态至含水结晶盐之间的转变伴随

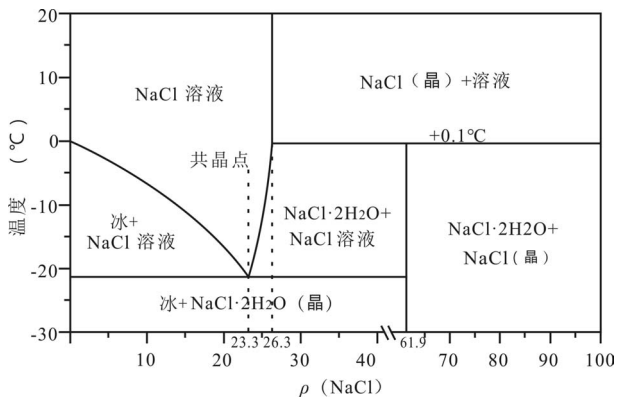


图 10 NaCl—H₂O 体系相图(据 Bharmoria 等,2014 改)

Fig. 10 Phase diagram of NaCl—H₂O system
(after Bharmoria et al. , 2014)

的体积膨胀与收缩是可溶盐在岩石风化过程中产生结晶应力,对岩石产生破坏的直接原因之一。本文根据晶体晶格数据计算了硫酸钠转化成芒硝时的体积膨胀倍数高达416.83%(表8),远大于石膏水化时31%(张赞勋,1993)的体积膨胀,这也是Na₂SO₄在盐风化作用中破坏性更强的原因之一。

综上,硫酸钠在岩石风化过程中的作用方式可总结为:在低温(<32.4℃)潮湿(>50%)的条件下无水芒硝吸水(潮)结晶成芒硝,伴随强烈的体积膨胀,对岩石产生应力破坏;如果水量足够,芒硝可被溶解为硫酸钠溶液,除非水量大到足以把硫酸钠溶液带走,否则当环境转换到蒸发环境时,硫酸钠溶液又可再次饱和结晶,也就是说硫酸钠在一次干湿循环中,可以发生两次结晶作用。在蒸发环境中,当温度超过32.4℃或者低湿条件下,芒硝又可迅速相变脱水形成无水硫酸钠,体积收缩。脱水后的硫酸钠在下一次低温潮湿条件下,又可再次吸湿转化为芒硝。硫酸钠的这一性质使其可响应日夜交替的温度、湿度变化,在岩石中产生反复的结晶作用,从而

表 8 硫酸钠及芒硝的晶体常数及膨胀倍数					
Table 8 Crystal constants and expanded ratio of sodium sulfate and mirabilite					
化合物	数据库卡片号	所属晶系	空间群	晶胞参数	晶胞体积
Na ₂ SO ₄	PDF-75-1979	斜方	Pbnn(52)	$a = 0.56\text{ nm}, b = 0.895\text{ nm}, c = 0.699\text{ nm};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; Z = 4$	0.35034 nm^3
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	PDF-75-1077	单斜	P21/c(14)	$a = 11.512\text{ nm}, b = 10.37\text{ nm}, c = 12.847\text{ nm};$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 107.78^\circ; Z = 4$	1.46034 nm^3
膨胀倍数 $E = 1.46034 / 0.35034 \times 100\% = 416.83\%$					

使 Na_2SO_4 成为对盐风化作用影响最大的盐类之一。

5.2 NaCl 等可溶盐在风化过程中的作用

图 10 为 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图,相比 Na_2SO_4 而言, NaCl 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下才存在含水盐 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。温度在冰点以上时, NaCl 饱和结晶的过程没有体积膨胀效应。所以单独而言, NaCl 的盐结晶作用对岩石的破坏性不及 Na_2SO_4 (Kwaad, 1970; 韩向娜等, 2022; 沈云霞, 2017)。

但在水溶液体系里,不同的盐类组合及不同的含量比例都可能对可溶盐的水化性质产生影响 (沈云霞, 2017)。如图 11 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图,相图显示随着混合体系中 NaCl 含量的提高, Na_2SO_4 脱水相变点的温度逐渐降低,当 $X_{\text{NaCl}} = 0.87$ 时达最低点, Na_2SO_4 的相变脱水温度从 $32.4\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $17.6\text{ }^\circ\text{C}$ (Bharmoria et al., 2014),该性质使的 Na_2SO_4 的相变温度更契合仁寿地区气候的温度范围,使盐风化作用更容易受气候条件的影响。

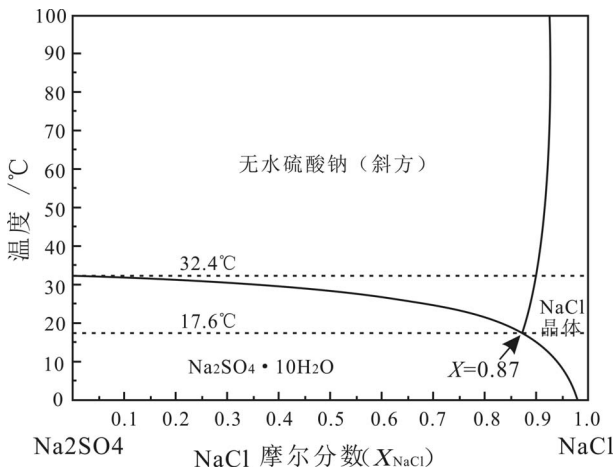


图 11 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图 (据沈云霞, 2017 改)

Fig. 11 Phase diagram of $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ system (after Shen Yunxia, 2017)

另外, NaCl 的存在对 Na_2SO_4 的溶解度也有影响。如图 12 为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合体系溶解度曲线图,从图中可知,随着 NaCl 含量的增加, Na_2SO_4 的溶解度呈分阶段降低趋势,且随着混合比例的不同,饱和析出的盐类也不同。两者比例在 M—A 区间时,饱和析出的是芒硝,在 A—B 区间,析出的是无水 Na_2SO_4 ,在 B—N 区间,则析出的是 NaCl 。即 NaCl 的存在会降低彼此的溶解度,使双方都更容易达到过饱和而析出结晶,从而起到放大彼

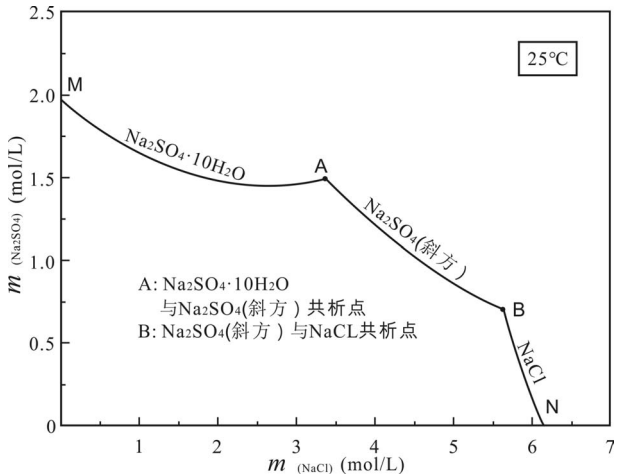


图 12 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ 溶解度曲线 (据沈云霞, 2017 改)

Fig. 12 Sodium chloride — sodium sulfate solubility curve at $25\text{ }^\circ\text{C}$ (after Shen Yunxia, 2017)

此在盐结晶中作用的效果,尤其是 Na_2SO_4 的影响被放大,对石刻文物保护是极为不利的。

5.3 石膏在风化过程中的作用

在石刻文物的风化样品中,石膏是最常见的风化产物之一,而且其含量往往较其他可溶盐要高得多,常可以通过常规的检测方法检出,因而有些学者认为石膏的吸水—脱水转变是造成岩石风化劣化的主要因素 (李震, 2020; 张赞勋等, 1993; 宗静婷等, 2011);而另有些学者通过实验研究发现,石膏的结晶作用对岩石产生的破坏作用很弱 (Kwaad, 1970),因此本文对石膏的性质,特别是其无水盐至含水盐之间的转变条件进行了较详细查证,结果如下:

CaSO_4 矿物常见有石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 俗称生石膏)、熟石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)、硬石膏 (无水 CaSO_4) 三种,在一般的沉积物或风化产物中的石膏主要为生石膏 (Alexander et al., 2017),生石膏可以通过加热而脱水变为熟石膏或无水石膏,石膏工业脱水的初始温度在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,脱水难易还受湿度、粒度等因素的影响,低温低湿时 (低于 $65\text{ }^\circ\text{C}$) 石膏亦可逸散脱水,但过程非常缓慢。加热到 $107\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时,石膏的脱水速度变快,随着温度继续升高脱水加快,在 $160\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 时,二水石膏可以很快的脱水变为 α 型或 β 型半水石膏 (Alexander et al., 2017; Granneman et al., 2017)。

就仁寿地区温度、湿度的气候特征来说,石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在形成后基本是稳定的,气候条件

不足以快速的诱发石膏的吸水、脱水相变。虽然石膏在初始形成时,理论上能产生一定的结晶膨胀应力,但 Kwaad (1970) 将花岗岩样品分别浸泡于 Na_2SO_4 , NaCl , CaSO_4 溶液中研究盐结晶对岩石风化的影响,结果发现 Na_2SO_4 对岩石的破坏最强, NaCl 次之,而 CaSO_4 的结晶对岩石没什么影响。

结合前述 EPMA 测试结果分析,由于石膏的溶解度相对较低,在蒸发条件下结晶较早,是在岩石中流体含量较高时就开始结晶,此时的流体主要赋存于岩石中大的空隙中,石膏尚有较多的发育空间。相比而言 Na_2SO_4 及 NaCl 是在流体挥发殆尽时才结晶,在水的表面张力及毛细管力的作用下,残余流体将逐渐缩聚到岩石内颗粒之间狭窄的点、线接触的缝隙内,当 Na_2SO_4 及 NaCl 结晶,特别是 Na_2SO_4 向芒硝的转化伴随强烈膨胀,必然在狭小的缝隙内产生较强的结晶应力而使岩石颗粒间隙扩大,使岩石结构遭受破坏。另外 Na_2SO_4 具有随温度、湿度变化而反复产生溶解—运移—结晶—脱水过程的盐类,而石膏在自然条件下,是难以产生反复的吸水—脱水结晶作用的。

虽然石膏对岩石风化劣化的影响较小,但由于 CaSO_4 的溶解度较 Na_2SO_4 低,化学稳定性高,所以在岩石中只有少量硫酸盐且 Ca^{2+} 浓度较高的情况下, SO_4^{2-} 应该优先与 Ca^{2+} 结合成石膏,即石膏是岩石在风化作用下硫酸盐聚集的第一产物。大多数地区岩石表层中的孔(裂)隙水中 Ca^{2+} 浓度要高于 Na^+ (张连凯等, 2016; 赵凡等, 2022),这是石膏能在大

多数盐风化现象中被发现且累积量较高的原因,而一定量的石膏可作为岩石在风化作用下可溶盐聚集以及 Na_2SO_4 能形成和存在的参照。

6 仁寿地区的气候条件与盐风化模式

6.1 仁寿地区的气候条件

前文已知,可溶盐的结晶作用须同时耦合气候条件才容易反复进行,气候条件的响应程度直接决定了盐结晶作用对岩石的破坏能力的强弱。冷热交替、干湿交替的气候环境是最容易诱发盐结晶作用的气候类型(陈钊等, 2022)。为更好的对石刻文物进行研究及保护,在 2020 年,项目组在仁寿大佛安装了全天候环境监测设备,对大佛处的温度、湿度等环境指标进行检测(每半小时采集一次数据),根据检测数据,本文研究了 2021 年 1 月 1 日 0 时至 2021 年 12 月 31 日 24 时的大佛双手处的温度、湿度变化规律。由于数据量巨大,文中只展示数据处理结果,如有需要可联系作者获取。

首先,根据时间及温度、湿度数据绘制了 2021 年度温度分布(图 13)、湿度分布(图 14)折线图。温度折线图显示,2021 年度温度变化具有冬冷夏热的季节性,最低气温出现于 1 月 8 日 8 时,温度为 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,最高气温出现于 8 月 2 日 10 时 20 分,温度为 $54.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,全年平均气温 $18.45\text{ }^{\circ}\text{C}$,平均日温差 $12.33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其中最高气温大于 $32.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (纯 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变脱水温度)的天数有 92 天,气温高于 $17.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Na_2SO_4 — NaCl 混合体系中 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 最低相变温度)的天数有 268 天。

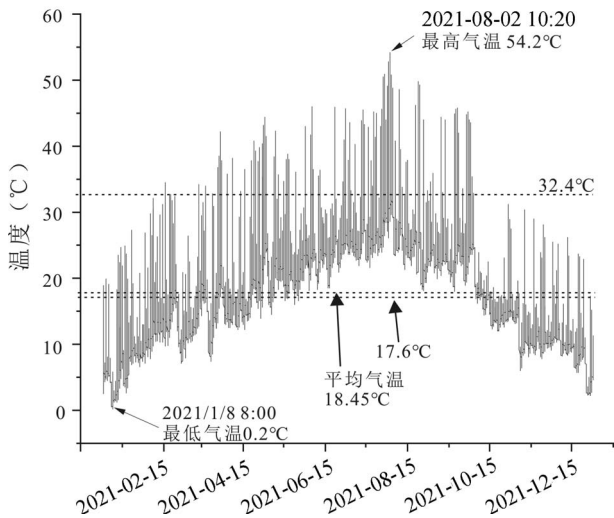


图 13 2021 年仁寿大佛双手处温度分布折线图
Fig. 13 Temperature distribution at the hands of Renshou Giant Buddha in 2021

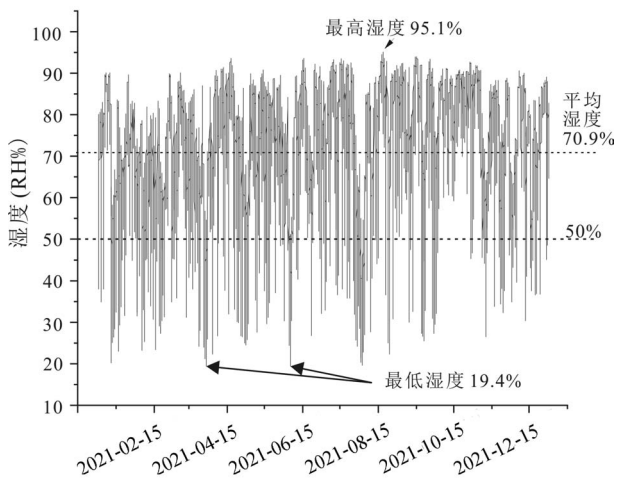


图 14 2021 年仁寿大佛双手处湿度分布折线图
Fig. 14 Humidity distribution at the hands of Renshou Giant Buddha in 2021

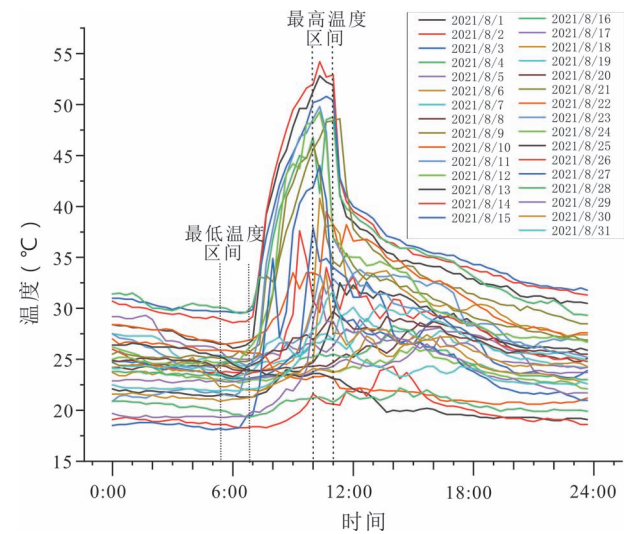


图 15 2021 年 8 月份每天各时段温度变化
Fig. 15 Temperature distribution in each period of each day in August 2021

湿度折线图显示,湿度变化随季节变化性不强,但每日湿度波动较大,最低湿度出现于 3 月 29 日 11 时 40 分和 6 月 5 日 10 时 40 分,湿度为 19.4%,最高湿度出现于 8 月 19 日 7 时,湿度为 95.1%,全年平均湿度 70.9%。全年出现湿度<50% (Na_2SO_4 相变敏感线)的天数为 161 天。

为了研究每日气温、湿度随时间的变化,以最热的 8 月份为例,绘制了 8 月份每天各时段的温度、湿度折线图(图 15、图 16)。

从图 15 可知:8 月份大佛处每日温度随日出(6:30 左右)而逐渐升高,每日最高温度出现于 11:00 分左右(平均约 32℃,最高可至 53℃),之后至次日日出前,温度逐渐下降,每日最低温度出现于日出之前半小时(约 6 点),温度最低可至 17℃,平均约 23℃。从图 16 可知,8 月份每日湿度变化同样具有随日出日落而规律性变动的趋势,但与温度的变化的规律恰好相反,即每日湿度最高点出现于日出前半小时左右,每日湿度最低点出现于 10 时 30 分左右。

为更好的对比每日温度、湿度随时间的变化规律,计算并绘制了 2021 年 8 月份每天等时平均温度、平均湿度对比折线图(图 17),结果显示,每日温度、湿度具有随日出活动近似负相关的变化关系,其变化过程主要可划分为 2 个阶段:

第 1 阶段:日出至 11 时左右的快速升温、降温过程。以日出前(6 时 30 分左右)为起点,此时监测

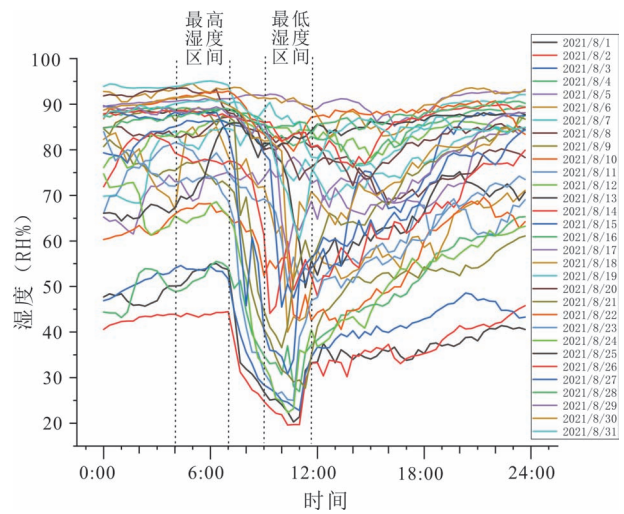


图 16 2021 年 8 月份每天各时段湿度分布
Fig. 16 Humidity distribution in each period of each day in August 2021

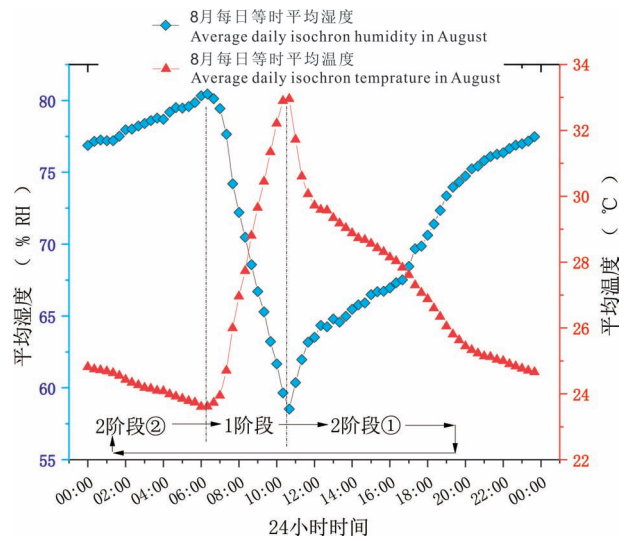


图 17 2021 年 8 月份每天等时平均温度、平均湿度对比图
Fig. 17 Comparison chart of daily isochronal average temperature and humidity values in August 2021

点温度达到每日最低点,而湿度达到每日最高点,形成低温潮湿环境,利于可溶盐吸湿结晶、甚至溶解。日出后,随光照加强,温度逐渐升高而湿度逐渐降低,逐渐形成蒸发环境,在每日的 11 时左右,监测点温度达到每日最高点而湿度达到每日最低点,有利于可溶盐相变、脱水。

第 2 阶段:从温度最高时刻至次日日出前的降温、增湿过程。此阶段又可划分为相对快速和相对

缓慢的两个降温、增湿子阶段(图上2阶段①及2阶段②)。2阶段①为11时前后至日落石刻(19时前后)的相对快速的降温增湿过程;2阶段②为日落后至次日日出前(6时30分左右)的缓慢降温、增湿阶段,直至日出前夕,达到每日的温度最低点和湿度最高点,再次形成低温潮湿环境。日出后,温度湿度的变化进入新一轮循环,如此的温湿循环为可溶盐的反复结晶作用提供了客观条件。

6.2 砂岩的盐风化模式

对比前述 Na_2SO_4 (NaCl 混合) 的吸水、脱水转变条件,结合每日的温度、湿度循环变化规律,发现两者天然耦合。 Na_2SO_4 (NaCl 混合) 及其性质,为可溶盐的反复结晶膨胀提供物质基础,而温度、湿度循环变化为反复盐结晶作用提供环境条件。岩石表层一定深度范围内,是相对开放的环境,更容易受气候变化而产生冷热干湿的交替变化,相对而言,越是深部的岩石,越是相对封闭,环境条件相对越稳定,即使含有可溶盐也不易发生反复的盐结晶作用,这也是为什么表层岩石更容易遭受风化破坏的主要原因之一。

根据可溶盐的转变条件及气候变化循环,作者总结了气候相应下的盐结晶(风化)循环模式图(图18),该模式可划分为吸湿结晶和脱水两个过程。

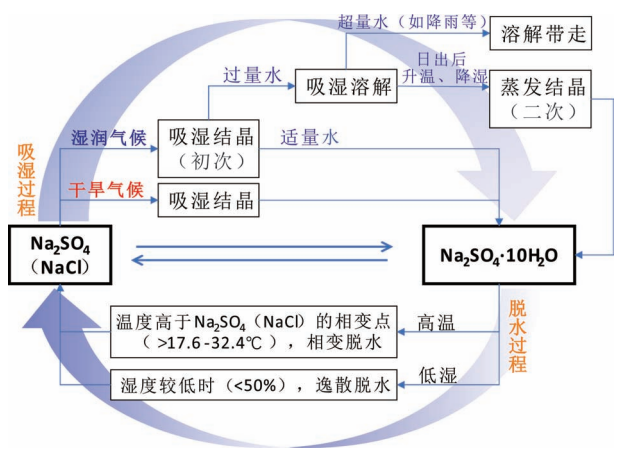


图 18 盐风化作用中可溶盐的循环转变模式图

Fig. 18 Diagram of cyclic transition mode of soluble salt in salt weathering

6.2.1 吸湿结晶过程(图中上半部分循环):

每日的中午过后至次日日出前,是温度逐渐降低、湿度逐渐增加的阶段,因 Na_2SO_4 (NaCl) 具有强吸潮性,可从相对潮湿的空气中吸收水分,逐渐转化为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。吸湿结晶的过程又可根据气候

条件,分为干旱气候及潮湿气候两种情况。

在潮湿气候条件下, Na_2SO_4 可以较容易的吸纳到适量的水,转变为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (初次结晶),另外,如果环境提供了足量的水,则会导致 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 进一步溶解为溶液态,特别是日出前湿度最高的时候,常见岩石表面在清晨潮湿的空气中吸附一层水膜,此时盐溶液会在重力及吸附力的作用下向岩石表面的某些部位聚集,向上、凹陷及向下的表面最容易聚集一定量的流体,而近垂直的表面流体易在重力作用下流走;另外,朝上和近垂直的表面,在降雨等水量充足的时候,可溶盐易被流水溶解带走,因此凹陷及向下的岩石表面则成为盐类最容易聚集的部位,如仁寿石窟的千观音龕处(图2a、b)。日出后随着气温升高、湿度降低,形成蒸发环境,水分被不断蒸发而使溶液逐渐饱和、过饱和直至二次结晶,在此蒸发过程中,随着岩石中水分的流失,残余溶液在表面张力及毛细管力的作用下,从岩石孔隙中逐渐缩聚到岩石中狭窄的点、线接触的裂隙处,此时的二次结晶膨胀过程会对岩石产生比初次结晶作用更大的破坏力。因而潮湿环境下可溶盐存在二次结晶作用,是岩石在潮湿气候带遭受的风化作用较干旱气候带更严重的原因之一。

在干旱气候条件下,因平均湿度低且相对炎热,一天内大部分时间都处于蒸发环境。可溶盐的吸湿作用时间段仅限于日出前湿度最高的一段时间内,因水量有限,难以引发 Na_2SO_4 等可溶盐的二次结晶过程,因而相比潮湿气候条件下对岩石风化的影响要弱。

6.2.2 脱水过程(图中下半部分循环):

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在相对高温及低湿的条件下均可引发脱水作用,特别是如 NaCl 等盐类的混入,使 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变脱水温度由 $32.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 大幅降低,使相变脱水温度与气候条件更加契合。而在低湿度条件下脱水的性质,使得以 Na_2SO_4 为主的盐风化作用的气候适应性变得更广泛。即使在非常干旱的沙漠气候条件下,亦可存在并对岩石的风化产生显著影响(Cooke, 1981; 屈建军等, 1995)。

综合所述,以 Na_2SO_4 为主的盐风化作用具有广泛的气候适应性,特别是在岩石的表层,更易受到气候温度、湿度的影响而产生反复的盐结晶作用,导致岩石内颗粒之间解离,破坏岩石结构及影响岩石的力学性质,使岩石表层产生酥粉,空鼓,层、块状脱落等风化病害。气候条件耦合下的盐风化作用是仁寿砂岩石窟表层风化的主要机制,其应该也是我国大

部分石窟(寺)表(层)面主要的风化病害机制之一。

7 结 论

笔者等通过对仁寿大佛风化现状的现场勘察,结合对岩芯样品及风化样品的对比分析以及对仁寿大佛地区气候因素的研究,归纳出以下四点基本认识。

(1)化学分析显示风化样品中 SO_3 含量是岩芯样品的 16 倍以上。矿物组成分析显示风化样品中含有 CaSO_4 (0.3% ~ 16%)、 Na_2SO_4 (约 0.1%) 及 NaCl (约 0.04%),而岩芯样品中仅有微量的 CaSO_4 (<0.02%),指示可溶盐尤其是硫酸盐是仁寿大佛石窟砂岩风化劣化的重要因素。

(2) Na_2SO_4 具有强吸潮性,且具有随干湿、冷热交替而发生 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之间互相转变的性质,该转变伴随 416% 的体积膨胀与收缩。特别是在潮湿气候条件下, Na_2SO_4 的二次结晶过程对岩石产生更强的破坏作用。 NaCl 的存在会降低 Na_2SO_4 的脱水转变温度以及溶解度,放大彼此在盐结晶过程中的作用。以 Na_2SO_4 为盐风化作用是对仁寿大佛石窟风化劣化影响最大的因素之一。

(3)石膏自身性质较稳定,脱水温度相对较高(>60℃),结合仁寿地区的温度、湿度条件以及可溶盐的结晶的顺序及状态判断,石膏对岩石风化劣化的贡献较小,但其可作为岩石在风化作用下硫酸盐类可溶盐聚集的指示产物。

(4)仁寿大佛处每日温度、湿度随时间的变化具有近似负相关的规律,且变化规律契合 Na_2SO_4 (NaCl 混合体系)的相变条件,导致特别是在岩石的表面,更易随日升日落而产生温度、湿度的剧烈变化,从而诱发 Na_2SO_4 为主的可溶盐反复结晶转化,对岩石产生破坏。气候因素耦合可溶盐结晶作用是仁寿砂岩石窟表层风化劣化的主要因素。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

卜海军,张宁,郭宏. 2018. 广元千佛崖石窟石刻造像物理风化及其影响因素研究. 中国文化遗产, (5): 34~39.

曾中懋. 1991. 四川地区古代石刻风化原因的研究. 文物保护与考古科学, 3(2): 1~6.

陈钊,兰恒星,刘世杰,都奎建. 2022. 干湿循环作用下石窟寺砂岩的抗拉强度劣化机理及破坏模式[J/OL]. 地球科学:1~13[11~24].

邓云,王金华. 2019. 云冈石窟风化特征与风化产物研究. 遗产与保护研究, 4(3): 1~5.

邓仲元,高俊英. 1990. 仁寿县牛角寨摩崖造像. 四川文物, (5): 71~77, 81, 2.

韩向娜,赵文华,陈煜,蒋顺兴,汪筱林. 2022. 哈密翼龙骨骼及其蛋(胚胎)化石差异风化原因分析. 地质论评, 68(1), 81.

黄军朋. 2018. 大足石刻卧佛摩崖造像岩体表层风化特征及机理初探[D]. 导师:段建,张景科. 兰州大学硕士学位论文.

黄克忠. 1988. 石刻的风化及保护. 文物, (2): 72~74.

靳治良,陈港泉,钱玲,苏伯民,吕功煊. 2009. 莫高窟壁画盐害作用机理研究(II). 敦煌研究, (3): 100~102.

兰恒星,吕洪涛,包鑫,李黎,陈卫昌,郭进京,刘世杰. 2022. 石窟寺岩体劣化机制与失稳机理研究进展[J/OL]. 地球科学:1~32[09-03].

李飞. 2021. 川渝地区石窟及摩崖造像调查研究综述(2011~2020年). 四川文物, (5): 83~103.

李海,胡小兰,舒开倩,周玉迪,彭红. 2016. 乐山大佛风化程度研究. 乐山师范学院学报, 31(8): 29~37.

李黎,王思敬,谷本親伯. 2008. 龙游石窟砂岩风化特征研究. 岩石力学与工程学报, (6): 1217~1222.

李震. 2020. 大足石刻卧佛造像砂岩粉化剥落病害特征及机理研究[D]. 导师:张景科. 兰州大学硕士学位论文.

梁行洲. 2017. 大足石刻砂岩材料风化程度量化评估[D]. 导师:张景科. 兰州大学硕士学位论文.

刘成禹,何满潮. 2008. 石质古建筑风化深度确定方法. 地球科学与环境学报, (01): 69~73.

刘成禹,何满潮. 2011. 对岩石风化程度敏感的化学风化指数研究. 地球与环境, 39(03): 349~354.

刘建成,肖林芝,谢振斌. 2019. 我国石质文物保护研究进展——基于国家自然科学基金资助项目的分析. 文物保护与考古科学, 31(2): 112~119.

刘雅丽. 2015. 川西地区龙泉山断裂特征及活动性评价[D]. 导师:李忠权. 成都理工大学硕士学位论文.

吕洪波,苏德辰,章雨旭,冯雪东,李春旺. 2017. 中国不同气候带盐风化作用的地貌特征. 地质论评, 63: 911~926.

潘晓轩,刘凯凯,朱志保. 2018. 牛角寨石窟微生物病害调查及其成因初探. 中国文化遗产, (4): 39~43.

祁景玉. 2006. 现代分析测试技术[M]. 上海: 同济大学出版社.

秦中,张捷,彭学艺,王兴山. 2005. 四川乐山大佛风化的初步探讨. 地理研究, (6): 928~934.

屈建军,张明泉,张伟民,贺大良,戴枫年,文子祥,王家橙. 1995. 敦煌莫高窟岩体盐风化过程的初步研究. 地理科学, (2): 182~187+200.

任建光,黄继忠,任志伟,胡翠凤. 2021. 云冈石窟盐类析出物与石雕表面风化破坏形式的关系研究. 文物保护与考古科学, 33(6): 47~51.

任建光,黄继忠,王旭升. 2013. 云冈石窟龙王庙沟风化砂岩风化深度与风化速度环境磁学无损探测. 工程勘察, 41(9): 69~74.

沈云霞. 2017. 西北干旱区遗址土盐风化机理研究[D]. 导师:谌文武. 兰州大学博士学位论文.

孙博,张虎元,张鹏,申喜旺,杨天宇. 2022. 乐山大佛胸部渗水病害特征研究[J/OL]. 西南交通大学学报:1~9[2022-09-05].

王光建. 2008. 化工产品手册——无机化工原料[M]. 北京: 化学工业出版社.

王旭东,张虎元,郭青林,吕擎峰. 2009. 敦煌莫高窟崖体风化特征及保护对策. 岩石力学与工程学报, 28(5): 1055~1063.

吴晓铃. 2021. 摸清四川石窟家底[N]. 四川日报: 8~10.

谢振斌. 2005. 巴中南龛石窟风化破坏原因及防风化加固保护. 四川文物, (3): 82~86.

杨善龙. 2009. 敦煌莫高窟崖体中水、盐分布现状初步研究[D]. 导

师:王旭东. 兰州大学硕士学位论文.

杨盛清. 2022. 石窟寺砂岩盐风化与水盐运移响应关系研究[D]. 导师:张虎元. 兰州大学硕士学位论文.

叶飞. 2016. 敦煌莫高窟砂砾岩风化特征研究[D]. 导师:谌文武. 兰州大学硕士学位论文.

张虎元,杨盛清,孙博,朱江鸿. 2021. 石质文物盐害类型与蒸发速率的关系研究. 岩石力学与工程学报, 40(S2): 3284~3294.

张景科, 梁行洲,叶飞,郭志谦,谌文武,郭青林,于宗仁. 2018. 敦煌莫高窟北区崖体沿纵深方向风化特征研究. 工程地质学报, 26(6): 1499~1507.

张景科,王玉超,邵明申,梁行洲,李黎,张理想. 2021. 基于原位无/微损测试方法的砂岩摩崖造像表层风化特征与程度研究. 西北大学学报(自然科学版), 51(3): 379~389.

张连凯,覃小群,刘朋雨,黄奇波. 2016. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气 CO₂ 消耗. 地质学报, 90(8): 1933~1944.

张宁,卜海军,郭宏. 2018. 广元千佛崖石窟石刻造像化学风化机理研究. 中国文化遗产, (5): 40~45.

张赞勋,付林森,江东云,姚金石. 1996. 大足石刻风化物可溶盐形成及破坏作用机理[C]. 见:第五届全国工程地质大会文集. 北京:地震出版社: 17~24.

张赞勋,付林森,姚金石,汪东云. 1995. 大足石刻砂岩的岩石学特征. 重庆建筑大学学报, (2): 58~62.

张赞勋,汪东云,付林森,姚金石. 1993. 北山石窟岩体风化产物的形成及其破坏作用. 重庆建筑工程学院学报, (3): 67~75.

赵凡,姚雪,谢振斌. 2022. 水岩作用对沈府君阙表层剥落影响机制分析. 西北大学学报(自然科学版), 52(2): 213~223.

钟世航. 2005. 石雕风化深度的检测及石窟岩体裂缝深度探查[C]. 见: 2005 年云冈国际学术研讨会论文集(保护卷). 北京:文物出版社: 241~245.

宗静婷,王淑丽,张忠永. 2011. 四川广元千佛崖石窟造像表面风化的环境地质问题分析. 地球科学与环境学报, 33(2): 185~190.

Angeli M, Hébert R, Menéndez B, David C, Bigas J P. 2010. Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulfate. Engineering Geology, 115(3):193~199.

Bharmoria P, Gehlot P S , Gupta H, Kumar A. 2014. Temperature-dependent solubility transition of Na₂SO₄ in water and the effect of NaCl therein: solution structures and salt water dynamics. The Journal of Physical Chemistry B, 118(44): 12734~12742.

Bu Haijun, Zhang Ning, Guo Hong. 2018. Research on physical weathering and influencing factors of stone carvings in Qianfoya Grottoes, Guangyuan . Chinese Cultural Heritage, (5): 34~39.

Chen Zhao, Lan Hengxing, Liu Shijie Du Kuijian. 2022&. Classification system of typical engineering geological deformation and failure modes in grottoes [J/OL]. Earth Science: 1~13 [2022-11-24].

Cooke R U. 1968. Smalley I J. Salt weathering in Deserts. Nature, 220: 1226~1227.

Cooke R U. 1979. Laboratory simulation of salt weathering processes in arid environments. Earth Surface Processes, 4(4):347~359.

Cooke R U. 1981. Salt weathering in deserts. Proceedings of the Geologists' Association[M], 92(1):1~16.

Deng Yun, Wang Jinhua. 2019&. Study on weathering characteristics and weathering products of Yungang Grottoes. Heritage and Conservation Research, 4(3): 1~5.

Deng Zhongyuan, Gao Junying. 1990. Cliff statues in Niujiao Village, Renshou County. Sichuan Cultural Relics, (5): 71~77, 81~82.

Driessche A, Stawski T M, Benning L G, Kellermeier M. 2017. Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram. 出版地: Springer International Publishing: 227~256.

Granneman S, Shahidzadeh N, Lubelli B, Hees R V. 2017. Effect of borax on the wetting properties and crystallization behavior of sodium sulfate. Crystengcomm, 19(7): 1106~1114.

Han Xiangna, Zhao Wenhua, Chen Cong, Jiang Shunxing, Wang Youlin. 2022&. Study on the unusual weathering of the bones and eggs accumulation with embryos fossils of Hamipterus tianshanensis. Geological Review, 68(1), 81.

Hebert R, Angeli M, Doehne E, Dochez S. 2012. Recording of the thermal evolution of limestones undergoing experimental accelerated ageing tests [C]//12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, October,22~26, +11.

Huang Junpeng. 2018&. Granular disintegration characteristics and mechanism study of niche of Shakyamuni entering nirvana at dazu rock carvings [D]. Tutor: Duan Jian, Zhang Jingke. Master's thesis of Lanzhou University.

Huang Kezhong, 1988#. Weathering and Protection of Stone Grottoes. Cultural Relics, (2): 72~74.

Jin Zhiliang, Chen Gangquan, Qian Ling, Su Bomin, Lü Gongxuan. 2009&. Study on salt damage mechanism of Murals in Mogao Grottoes (洞). Dunhuang Research, (3): 100~102.

Kwaad F J P M. 1970. Experiments on the granular disintegration of granite by salt action. In: University of Amsterdam Fysiche Geographie en Bodernkundung Lab, Publication 16, From field to laboratory: 67~80.

LAN Xingxing, Lü Hongtao, Bao Han, Li Li, Chen Weichang, Guo Jinjing, Liu Shijie. 2022&. Advances in degradation and instability mechanism of grotto temple rock mass [J/OL]. Earth Science :1~32[2022-09-03].

Li Fei, 2021&. Survey and research of grottoes and cliff statues in Sichuan and Chongqing area (2011~2020). Sichuan Cultural Relics, (5):83~103.

Li Hai, Hu Xiaolan, Shu Kaiqian, Zhou Yudi, Peng Hong. 2016&. A study of weathering degree of Leshan Giant Buddha . Journal of Leshan Teachers University, 31(8): 29~37.

Li Li, Wang Sijing, Gu Ben. 2008&. Study of weathering characteristics of sandstone at Longyou Grottoes . Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, (6):1217~1222.

Li Zhen, 2020. Study on the characteristics and mechanism of sandstone silty peeling disease of the Dazu Stone Sculpture of Reclining Buddha [D]. Tutor: Zhang Jingke. Master's thesis of Lanzhou University.

Liang Xingzhou. 2017&. Quantitative Assessment of Weathering Degree of Sandstone Materials in Dazu Rock Carvings [D]. Tutor: Zhang Jingke. Master's thesis of Lanzhou University.

Lindstorm N, Heitmann N, Linnow K, Steiger M. 2015. Crystallization behavior of NaNO₃—Na₂SO₄ salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior. Applied Geochemistry, 63:116~132.

Liu Chengyu, He Manchao. 2008&. Method of determining weathering depth of rock ancient buildings. Journal of Earth Sciences and Environment, (1):69~73.

Liu Chengyu, He Manchao. 2011&. Research on the sensitive chemical weathering index to rock weathering. Earth and Environment, 39(3):349~354.

Liu Jiancheng, Xiao Linzhi, Xie Zhenbin. 2019&. Protection of stone

- cultural relics in China. Analysis of NSFC—funded projects. *Science of Cultural Heritage Conservation and Archaeology*, 31(2): 112~119.
- Liu Yali, 2015#. Structural Feature and Activity Evaluation of Longquanshan Fault Belt in West of Sichuan [D]. Tutor: Li Zhongquan. Master's thesis of Chengdu University of Technology.
- Lü Hongbo, Su Dechen, Zhang Yuxu, Feng Xuedong, Li Chunwang. 2017#. Landform features of salt weathering in different climatic zones in China. *Geological Review*, 63: 911~926.
- Pan Xiaoxuan, Liu Hongkai, Zhu Zhibao. 2018#. Investigation of microbial diseases and their causes in Niujiaozhai Grottoes. *Chinese Cultural Heritage*, (4): 39~43.
- Qi Jingyu, 2006#. Modern Analysis and Testing Technology [M]. Shanghai. Tongji University Press.
- Qin Zhong, ZhangJie, Peng Xueyi, Wang Xingshan. 2005#. A study on weathering processes of Leshan Giant Buddha, Sichuan, China. *Geographical Research*, (6): 928~934.
- Qu Jianjun, Zhang Mingquan, Zhang Weimin, He Daliang, Dai Fengnian, Wen Zixiang, Wang Jiacheng. 1995#. A preliminary study on weathering process in rock body at Mogao Grottoes, Dunhuang. *Scientia Geographica Sinica*, (2): 182~187+200.
- Ren Jianguang, Huang Jizhong, Ren Zhiwei, Hu Cuifeng. 2021#. Study on the relationship between salt precipitates in Yungang Grottoes and the surface destruction forms of stone carvings. *Science of Cultural Heritage Conservation and Archaeology*, 33(6): 47~51.
- Ren Jianguang, Huang Jizhong, Wang Xusheng. 2013#. Environmental magnetism nondestructive detection of weathering depth and velocity of sandstone in Longwangmiao valley of Yungang Grottoes. *Engineering Investigation*, 41(9): 69~74.
- Rodriguez-Navarro C, Doehne E. 1999. Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms. The Journal of the British Geomorphological Research Group*, 24(3): 191~209.
- Rodriguez-Navarro C, Doehne E, Sebastian E. 1999. Origins of honeycomb weathering: The role of salts and wind. *Geological Society of America Bulletin*, 111(8): 1250~1255.
- Shen Yunxia, 2017#. Salt Weathering Mechanism of Ancient Earthen Material in Arid Area of Northwest China: A Case Study of Na_2SO_4 — NaCl Salt [D]. Tutor: Shen Wenwu. Ph. D. thesis of Lanzhou University.
- Steiger M, Asmussen S. 2008. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na_2SO_4 — H_2O and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17): 4291~4306.
- Sun Bo, Zhang Huyuan, Zhang Peng, Shen Xiwang, Yang Tianyu. 2022#. Study on the characteristics of seepage disease in the chest—abdomen of Leshan Giant Buddha [J/OL]. *Journal of Southwest Jiaotong University*: 1~9 [2022-09-05].
- Wang Guangjian. 2008#. Chemical Products Handbook—Inorganic Chemical Raw Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press.
- Wang Xudong, Zhang Huyuan, Guo Qinglin, Lü Qingfeng. 2009#. Weathering characterization and conservation treatment of cliff at Mogao Grottoes. *Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 28(5): 1055~1063.
- Wellman H W, Wilson A T. 1965. Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. *Nature*, 205(4976): 1097~1098.
- Wu Xiaoling, 2021#. Exploring the Grottoes in Sichuan [N]. *Sichuan Daily*, 8~10.
- Xie Zhenbin. 2005#. Causes of weathering damage and anti-weathering reinforcement protection of Bazhong Niche Grottoes. *Sichuan Cultural Relics*, (3): 82~86.
- Yang Shanlong. 2009#. A preliminary study of the moisture and salt distribution in the cliff of Mogao Grottoes at Dunhuang [D]. Tutor: Wang Xudong. Master's thesis of Lanzhou University.
- Yang Shengqing. 2022#. Response of sandstone salt weathering to water and salt migration in Grottoes [D]. Tutor: Zhang Huyuan. Master's thesis of Lanzhou University.
- Ye Fei. 2016#. Study on weathering characteristics of conglomerate in Mogao Grottoes, Dunhuang [D]. Tutor: Shen Wenwu. Master's thesis of Lanzhou University.
- Zeng Zhongmao. 1991#. A study on the causes of weathering for ancient sandstone carvings in Sichuan. *Science of Cultural Heritage Conservation and Archaeology*, 3(2): 1~6.
- Zhang Huyuan, Yang Shengqing, Sun Bo, Zhu Jianghong. 2021#. Research on the relationship between salt damage types and evaporation rate of stone relics. *Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 40(S2): 3284~3294.
- Zhang Jingke, Liang Xingzhou, Ye Fei, Guo Zhiqian, Shen Wenwu, Guo Qinglin, Yu Zongren. 2018#. Study on weathering characteristics of rock mass along depth direction of cliff located at north of Dunhuang Mogao grottoes. *Journal of Engineering Geology*, 26(6): 1499~1507.
- Zhang Jingke, Wang Yuchao, Shao Mingshen, Liang Xingzhou, Li Li, Zhang Lixiang. 2021#. Study on weathering characteristic and degree through non/little-destructive methods in site for sandstone cliffside figures. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 51(3): 379~389.
- Zhang Liankai, Qin Xiaoqun, Liu Pengyu, Huang Qibo. 2016#. Chemical denudation rate and atmospheric CO_2 consumption by H_2CO_3 and H_2SO_4 in the Yangtze River Catchment. *Acta Geologica Sinica*, 90(8): 1933~1944.
- Zhang Ning, Bu Haijun, Guo Hong. 2018#. Research on chemical weathering mechanism of stone carvings in Qianfoya Grottoes, Guangyuan. *Chinese Cultural Heritage*, (5): 40~45.
- Zhang Zhanxun, Fu Linsen, Jiang Dongyun, Yao Jinshi. 1996#. Mechanism of formation and destruction of soluble salts from weathered materials of Dazu Grottoes [C]. In: *Proceedings of the Fifth National Engineering Geology Congress*. Beijing: Seismological Press: 17~24.
- Zhang Zhanxun, Fu Linsen, Yao Jinshi, Wang Dongyun. 1995#. Petrological characteristics of Dazu Lithographic sandstone. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, (2): 58~62.
- Zhang Zhanxun, Wang Dongyun, Fu Linsen, Yao Jinshi. 1993#. Formation of weathered product and destroying effect of an ancient grotto in Beishan. *Journal of Chongqing Institute of Civil Engineering and Architecture*, (3): 67~75.
- Zhao Fan, Yao Xue, Xie Zhenbin. 2022#. Influence mechanism of water—rock interaction to scaling off on Shenfujunque. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 52(2): 213~223.
- Zhong Shihang. 2005#. Detection of weathering depth of stone carvings and exploration of crack depth of grotto rock mass [C]. In: *Proceedings of Yungang International Symposium 2005 (Conservation Volume)*. Cultural Relics Publishing House: 241~

245.

Zong Jingting, Wang Shuli, Zhang Zhongyong. 2011&. Study on environmental geology problem of surface weathering of grotto statues

in Guangyuan Qianfoya, Sichuan. Journal of Earth Sciences and Environment, 33(2): 185~190.

Salt weathering mechanism and climate response in

Niujiaozhai Grottoes, Renshou, Sichuan

REN Kefa¹⁾, XIE Zhenbin²⁾, WANG Ling³⁾, JIANG pengdong⁴⁾, ZHAO Fufeng¹⁾, CHEN Si¹⁾, SUN Fengyun⁵⁾

1) College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059;

2) The Sichuan Provincial Cultural and Archeology Research Institute Chengdu, 610041;

3) College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059;

4) Sichuan Shugong Highway Engineering Test and Detect Company, Chengdu 610199;

5) School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610100

Objectives: Salt weathering is one of the important reasons of weathering deterioration of stone cultural relics, but its internal mechanism and process need to be further studied.

Methods: In this paper, we collected the core and weathered samples of Buddha Grottoes from Niujiaozhai of Renshou to do the study. Their mineral and chemical compositions were compared and researched, the composition and crystallization state of soluble salt in samples are Focused.

Results: Researches show that (i) the weathered samples have 16 times higher contents of SO₃ than the core samples; (ii) the core samples were detected to have trace amounts of gypsum only in the 0~22 cm surface, whereas the weathered samples contain 17.5 times higher content of gypsum, and a few Na₂SO₄ and NaCl. This indicates that the weathering deterioration of grottoes is related to soluble salt, especially sulfate. Further studies on the properties of Na₂SO₄, NaCl and gypsum show that Na₂SO₄ can undergo repeated crystallization reaction of Na₂SO₄+H₂O $\rightleftharpoons$ Na₂SO₄·10H₂O in response to climatic conditions, the volume expansion during crystallization is 416%, especially in humid climate, the secondary crystallization of Na₂SO₄ can cause more damage to rocks. NaCl can reduce the phase transition temperature (to 17.6℃) and solubility of Na₂SO₄, and amplify its role in the process of rock weathering. CaSO₄ has slight effect on rock weathering, but it can be used as an indicator for the accumulation of soluble salts. Combined with the studies on the temperature and humidity monitoring data of Renshou Giant Buddha, it was found that the changes of daily temperature and humidity with time naturally fit the transition conditions of Na₂SO₄—NaCl system.

Conclusions: Climate changes coupled with salt weathering is the main weathering mode of the sandstone in Niujiaozhai Grottoes.

Keywords: Renshou Buddha; weathering mechanism; salt weathering; Na₂SO₄—NaCl system; climatic conditions; conservation of stone cultural relics

Acknowledgements: This study was funded by Sichuan Science and Technology Program (Grant No. 2020YFS0391)

First author: REN Kefa, male, born in 1980, is mainly engaged in mineral genesis and identification and mineral application and development research; Email: xyueren@163.com

Corresponding author: XIE Zhenbin, male, born in 1971, is mainly engaged in the protection and research of cave temples and unearthed cultural relics; Email: 492087302@qq.com

Manuscript received on: 2022-12-09; Accepted on: 2023-02-18; Published online on: 2023-02-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2023.02.065

Edited by: ZHANG Yuxu

