文章编号:1674-2974(2024)11-0197-11 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024121

干湿循环作用下可溶盐对古建筑青砖劣化机理研究

张景科[1,2†],张浩[1],王南[1],白东明[1],张理想[1],索晨阳[1]
(1. 兰州大学 土木工程与力学学院,甘肃 兰州,730000;
2. 兰州大学 西部灾害与环境力学教育部重点实验室,甘肃 兰州 730000)

摘 要:设置以Na_2SO_4、NaCl、$MgSO_4$及3种盐两两组合为条件的盐溶液,对青砖试样进行干湿循环试验,研究干湿循环中可溶盐对青砖质量、表面硬度、弹性波速和色差等的影响.从宏观、细观、微观多尺度及矿物成分变化角度分析青砖劣化机制.结果表明:试验前后试块质量和波速先上升后下降,硬度持续下降,抗压强度以及毛细吸水率等均有不同程度降低.Na_2SO_4对青砖表层及一定深度造成严重损伤;$MgSO_4$对砖中孔隙造成破坏,从而造成细小裂隙发育,但不会对青砖表层造成较大损伤;相较而言,NaCl仅对砖表层有微弱侵蚀.混合盐之间的相互作用会使其本身的结晶位置、数量及溶解度发生变化,从而产生不同的劣化模式.与单盐相比,混合盐室内劣化特征与实际赋存环境下的病害特征更相符.研究成果可为相关青砖文物的保护修复提供理论依据.

关键词:砖结构;可溶盐;干湿循环;多尺度;劣化机理
中图分类号:TU522 **文献标志码**:A

Study on Deterioration Mechanism of Blue Bricks of Ancient Buildings under Coupling Effect of Drying-wetting Cycles and Soluble Salts

ZHANG Jingke[1,2†], ZHANG Hao[1], WANG Nan[1], BAI Dongming[1], ZHANG Lixiang[1], SUO Chenyang[1]
(1. School of Civil Engineering and Mechanics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
2. Key Laboratory of Mechanics on Disaster and Environment in Western China, the Ministry of Education of China, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Salt solutions based on Na_2SO_4, NaCl, $MgSO_4$ and their pairwise mixed salts were set up to conduct drying-wetting cycle tests on blue brick samples, and the effects of soluble salts in the drying-wetting cycles on the quality, surface hardness, elastic wave velocity and color difference of blue bricks were studied. The deterioration mechanism of blue bricks was analyzed from the perspectives of macroscopic, fine and microscopic multi-scale and mineral composition changes. The results show that the mass, wave velocity and hardness of the test all increase first and then decrease, and the hardness continues to decrease. The compressive strength and capillary water absorption

* **收稿日期**:2023-12-10
基金项目:白衣寺塔及菩萨殿保护修缮工程前期勘察研究项目(071100271),Preliminary Investigation and Research Project for the Protection and Restoration of the Ancient Pagoda in Baiyi Temple and Bodhisattva Hall(071100271)
作者简介:张景科(1980—),男,甘肃兰州人,兰州大学教授,博士
† 通信联系人,E-mail: zhangjink@lzu.edu.cn

rate are reduced to varying degrees. Na_2SO_4 causes serious damage to the surface layer and a certain depth of blue bricks. $MgSO_4$ destroys the pores in the brick, resulting in small cracks, but it is difficult to damage the surface layer of blue bricks. In contrast, NaCl only weakly erodes the surface layer of the brick. The interaction between the mixed salts changes their location of crystallization, quantity, and solubility, then it results in different deterioration patterns. Compared with single salt, the deterioration characteristics in the mixed salt chamber are more consistent with the disease characteristics in the actual occurrence environment. The results of this research will provide a reference for the protection and restoration of related buildings of brick cultural heritage.

Key words: brick construction; soluble salts; drying-wetting cycles; multi-scale; deterioration mechanism

青砖在我国制造和使用的年限久远,且被广泛使用于各类古建筑,是我国重要的传统建筑材料[1].可溶盐对青砖文物的破坏普遍存在,现存众多砖砌古建筑均遭受可溶盐不同程度的侵蚀,如南京明城墙的片状剥落[2]、西安城墙砌砖表层的粉化和剥离现象[3]以及平遥古城青砖表层颗粒脱落和盐分结晶等[4].

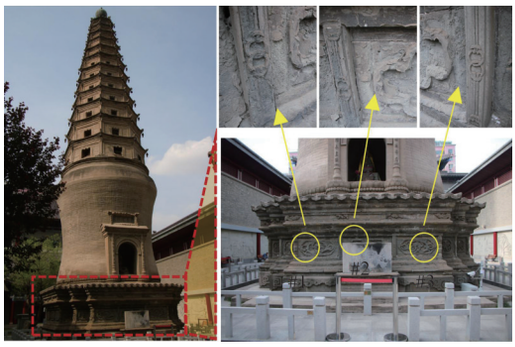
潮湿环境下,砖石文物的劣化更易发生.砖墙长期处于毛细水浸润状态下,易出现表面粉化剥落现象[5].王亮等[6]总结易溶盐对黏土砖腐蚀机理,表明导致黏土砖劣化的主要原因是某些盐结晶时体积增大产生的膨胀压力.张中俭[4]、范永丽等[7]通过分析古砖成分和微观结构,对古砖在可溶盐作用下的破坏过程进行详细说明,即可溶盐在干湿条件下的反复溶解和结晶,对砖孔隙壁造成反复挤压并产生疲劳破坏,在宏观上则表现为砖体表面的粉化、剥落.和玲等[8]对陕西西安大雁塔和陕西扶风法门寺塔古砖孔隙进行测试,表明较大孔隙的古砖更易受水中可溶盐的侵蚀.Manohar等[9]认为砖中大于1 μm的孔隙有利于砖本身抵抗盐结晶的破坏.这是由于大孔隙为晶体生长提供较大的空间,结晶压力较小;而对于纳米级的小孔,晶体的生长空间有限,易挤压孔隙壁,从而会被破坏.

在室内模拟方面,可溶盐对岩石的劣化研究相对成熟.Goudie等[10-11]采用常见可溶盐进行试验,发现Na_2SO_4以及$MgSO_4$在干湿循环条件下会对岩石产生强烈破坏.Rodriguez-navarro等[12]使用Na_2SO_4-NaCl混合盐对石灰岩进行盐循环试验,表明Na_2SO_4和NaCl的不同损伤行为主要是由结晶模式的差异造成.Desarnaud等[13]表明在干湿循环中Na_2SO_4会对岩石造成严重损害;NaCl在反复潮解与干燥过程中会生成更大的晶体,从而导致材料孔隙损伤[14].在烧制砖的研究中,Yue等[15]通过室内试验发现,$MgSO_4$对灰砖破坏程度大,NaCl次之,$CaCl_2$几乎无影响.Jin等[16]等通过对西安城墙古砖进行XRD等测试,揭示了不同浓度Na_2SO_4对古砖风化类型的影响,但未具体描述各类风化后的状态.严绍军等[17]以大雁塔古砖为研究对象,使用饱和Na_2SO_4进行室内干湿循环试验,发现砖体孔隙中富集大部分Na_2SO_4后,晶体对孔隙有明显挤压.

现有研究表明,可溶盐的侵蚀会导致青砖等多孔材料产生严重劣化.对于砖劣化机理的研究,主要集中在对文物风化后的产物进行分析,对劣化过程中青砖变化的全过程记录以及对其内部结构特征演化机理分析较少.而砖石等多孔材料的劣化通常是由两种及两种以上可溶盐引起.目前对于干湿循环作用下混合盐对青砖的劣化机理研究依然不够充分,还需开展进一步的研究.

兰州市白衣寺塔修建于明代,现位于甘肃省兰州市博物馆内[图1(a)],1981年9月10日被甘肃省人民政府公布为省级文物保护单位.因其暴露在自然环境中400余年,经受冻融循环、风雨侵蚀以及毛细水的浸润作用,塔基古砖表面发育了多种病害,其表面层片状剥落以及酥碱与泛盐尤为严重.

鉴于此,本文以兰州市白衣寺塔作为研究对象,在室内设置单盐、混合盐的干湿循环试验.在循环过程中,对试样的质量、里氏硬度、弹性波速指标等进行测试,再结合XRD(X射线衍射)及SEM(扫描电子显微镜)测试结果综合阐述盐对青砖劣化作用机制,为保护修复青砖类文物提供依据.



(a)白衣寺塔　　(b)可溶盐测试取样位置

图 1　兰州白衣寺塔及取样位置

Fig.1　Full view of the Ancient Pagoda in Baiyi Temple of Lanzhou and sampling points

1　试验概况

1.1　试验方案及依据

为了确定所使用可溶盐种类,取不同位置的白衣寺塔塔基古砖表层风化产物并进行离子色谱分析[图 1(b)],检测出砖风化后产物中的可溶盐以硫酸盐、氯盐以及硝酸盐为主(表 1).考虑到硫酸盐、氯盐对多孔材料的破坏效果明显且在自然环境中普遍存在[18],本次选择 Na_2SO_4、NaCl、$MgSO_4$ 三种盐进行试验.混合盐使用等质量浓度的上述 3 种盐两两组合,即 Na_2SO_4-NaCl 组、Na_2SO_4-$MgSO_4$ 组以及 NaCl-$MgSO_4$ 组,单盐与混合盐共 6 组.依据白衣寺塔消防水池地下水质分析报告可知,在所有离子中,SO_4^{2-} 浓度最高,为 1.02 g/L,依据规范 *Natural stone test methods determination of resistance to salt crystallization* (*BS EN 12370—2020*),此类试验的盐循环一般选择浓度为 14% 的可溶盐,但是高浓度的盐溶液会使样品的破坏速率急剧增加,导致一些指标的测试缺失.经过前期预实验的研究,认为 5% 浓度的盐溶液较为适合.在混合盐组,每种可溶盐设置为 2.5% 浓度,每组两种盐,其等效为 5% 浓度.

表 1　塔体砖易溶盐的成分

Tab.1　Soluble salt contents of the bricks of the pagoda

mg·kg^{-1}

样品编号	Cl^-	NO^{3-}	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	132.25	95.63	105.56	121.52	2.45	26.50	174.53
2	178.32	127.68	141.02	147.32	1.49	27.00	157.35
3	190.87	112.91	178.94	120.66	12.15	19.99	157.58

1.2　试验仪器与材料

本次试验所采用的仪器有:JJ1000Y 型电子天平,量程 2 000 g,精度 0.01 g;TH-120A 型(D 型)硬度计;RSM-SY5N 型超声波检测仪;AO1052 便携式电子显微镜,300 万像素,放大倍率为 10 ~ 300 倍;101-3SB 型电热恒温干燥箱,最高温度 300 ℃,控温精度 ±1 ℃;ApreoS 扫描电子显微镜;X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪,测量范围(2θ)为 0°~167°;NR10QC 手提式色差仪,色彩模式为 CIEL*a*b.

通过对兰州市博物馆现存有关古砖来源的记录进行分析发现,在 20 世纪 80 年代塔基砖雕有部分替换.基于中国文物古迹保护准则中尽可能减少干预的原则,本次采用与替换砖雕相同工艺的现代青砖进行试验.该青砖的基本物理力学性质指标如表 2 所示;其粒径分布如图 2 所示,颗粒以粉粒和黏粒为主.青砖作为一种人工烧制的建筑材料,相比于砂岩等易风化的岩石,其粒径更小,更加密实,在风化过程中的差异较大.将青砖加工成边长为 50 mm 的立方体砖块,作为本次试验的样块(共 60 块).

表 2　试样基本物理力学性质指标

Tab.2　Basic physical and mechanical indices of specimens

块体密度/(g·cm^{-3})	颗粒密度/(g·cm^{-3})	开孔孔隙率/%	总孔隙率/%	吸水率/%	毛细吸水系数/(g·m^{-2}·s$^{-0.5}$)	单轴抗压强度/MPa
1.58±0.03	2.89±0.04	34.64±0.31	45.33±0.36	20.53±0.52	385.08±6.28	20.73±1.13

1.3　试验过程

在试验前,将所有试样于 105 ℃下烘干并冷却至恒重(当间隔 24 h 的两次称量之间的差异不大于第一次称量的 0.1% 时,即认为达到了恒定质量),测试所有组样品的质量、里氏硬度、弹性波速以及色差,并进行显微定点拍摄.

白衣寺塔处于城市环境下,由于建筑物遮挡等因素,在上午 9:00 左右开始阳光照射,在下午 5:00 左右停止,即每日在阳光下蒸发的时间约为 9 h,在无阳光下持续时间约为 15 h,故而将干湿循环设置为:每日 17:00—次日 9:00 放入盐溶液中浸泡(常温 20 ℃),次日 9:00—17:00 放入电热恒温干燥箱内烘干水分(高温 105 ℃),此为一个循环(即一个周期)[4].为了保证溶液的浓度,每次循环前重新配置.

每个循环测试完之后对样品进行质量、硬度以及波速测试;每 5 个循环进行色差测试;每 10 个循环

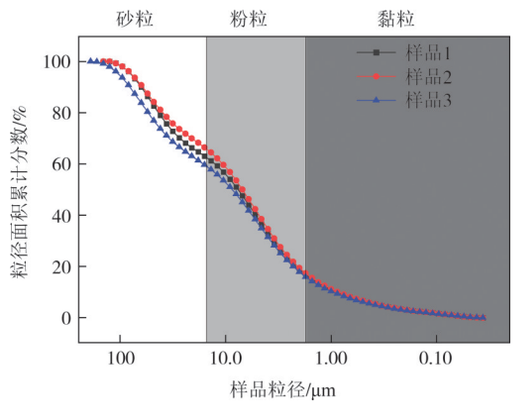


图2 初始样品粒径分布

Fig.2 The particle size distribution of the original specimen

进行表观特征记录和显微定点拍摄. 试验进行40个循环后,试块的上述指标衰减严重且样品损坏,停止试验. 对试验后的试块进行毛细吸水测试以及抗压强度测试,与试验前对比. 测试结果均为3块平行试样指标的平均值. 对试样进行切割,取试样的表层及里层进行XRD以及SEM等指标测试.

2 试验结果

2.1 表观特征变化

试验前,试样表面光滑平整,结构致密且棱角分明. 随着试验进行,Na_2SO_4组试样表面出现盐分堆积且棱角处开始出现剥落,最后棱角消失,试样开裂(图3). NaCl组表面边缘出现白色结晶,结束时棱角处出现少量破损脱落. $MgSO_4$组在试验开始后第7周期产生裂隙,而后沿着试块中间的主裂缝向四周扩散并贯通整个试块.

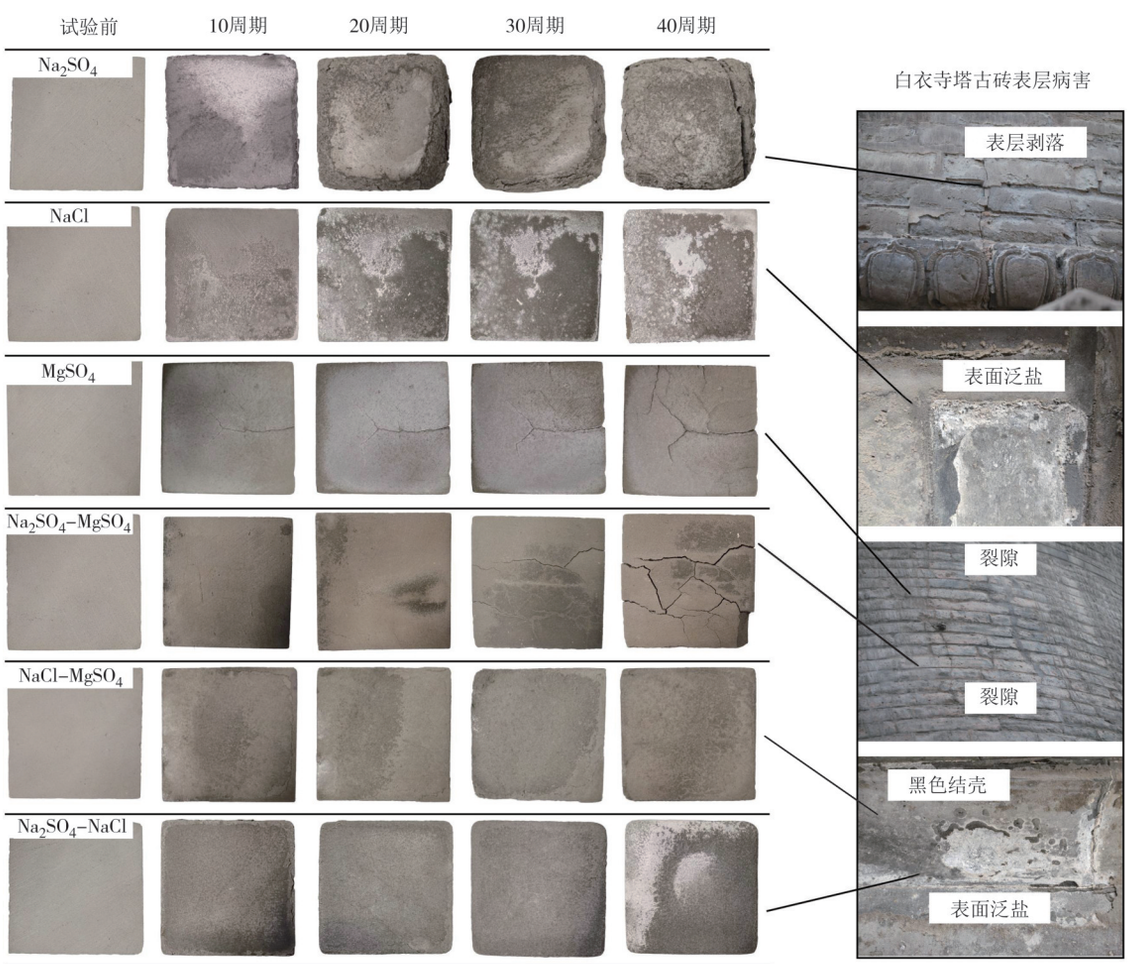


图3 试样表观结构特征

Fig.3 Apparent structure characteristics of samples

Na_2SO_4–$MgSO_4$组在10周期时,试块表面发育微小裂隙,并且伴随着黑色结壳;30周期时,裂隙贯通整个试块;40周期时裂隙发育更加密集,且宽度更大. NaCl–$MgSO_4$组试块表层逐步粉化,但未产生裂隙,局部颜色加深. Na_2SO_4–NaCl组在10周期时,表面有黑色物质堆积并伴随棱角处的少量剥落,最后

盐分堆积在试块表面.

与 Na_2SO_4-$MgSO_4$ 组以及 Na_2SO_4-NaCl 组相比,Na_2SO_4 组表面劣化更明显.含有 NaCl 组表面产生白色盐结晶,但对表观侵蚀较小,无明显脱落.含有 $MgSO_4$ 组产生的效果与其混合的盐有关,在混合 Na_2SO_4 时产生裂隙,在混合 NaCl 时则不会.各组试验劣化特征均能与白衣寺塔古砖病害对应,如表层剥落、表面泛盐且出现裂隙等.

2.2　质量变化规律

不同盐作用下试样的质量与循环周期的变化关系如图 4 所示.不同种类的可溶盐作用下青砖试块的质量均呈现出先上升后下降的趋势.试样质量在试验初期上升,其原因为溶液中的可溶盐通过砖孔隙进入内部,蒸发结晶后在孔隙内部以及表面附着.随着劣化进行,试样表层部分脱落,质量下降.Na_2SO_4 组表层劣化严重(图 3),在质量下降阶段的下降幅度最大.NaCl 组在上升期斜率最大,其原因是 NaCl 晶体对青砖孔隙的填充,同时大量的盐分会附着在试块表面.$MgSO_4$ 组在质量上升到最高后会持续一段时间,而后呈现缓慢下降趋势.Na_2SO_4-$MgSO_4$ 组和 NaCl-$MgSO_4$ 组质量在 35 周期左右达到峰值,而后略微下降.Na_2SO_4-NaCl 组均在 7 周期左右质量达到最高点并趋于稳定,而后缓慢下降.

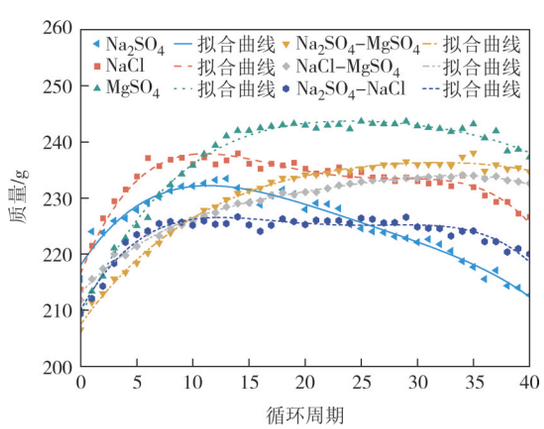


图 4　质量与循环周期的变化关系

Fig.4　The relationship between mass and period

2.3　表面硬度变化规律

图 5 为表面硬度与循环周期的变化关系.里氏硬度能够反映试样表面的粗糙度以及在劣化过程中脱落程度[19].循环过程中表面硬度集中在 270~383 HLD,总体呈下降趋势.Na_2SO_4 组在循环初期下降明显,而后平稳,在 25 周期后又迅速降低,直至最低点.说明在前期 Na_2SO_4 对青砖表层侵蚀严重,由于青砖对 Na_2SO_4 具有一定耐受力[17],故而存在一段平稳时期,但是后期盐分含量富集到一定程度时,产生的侵蚀效果增大,其硬度会迅速衰减.NaCl 组硬度值初期衰减剧烈,而后缓慢,其原因是初期 NaCl 覆盖在试块表面,但随着时间变化,其覆盖层厚度增加速度逐渐降低,因而硬度趋向平稳.相较而言,$MgSO_4$ 组则是前中期衰减缓慢而后期有加速衰减趋势.

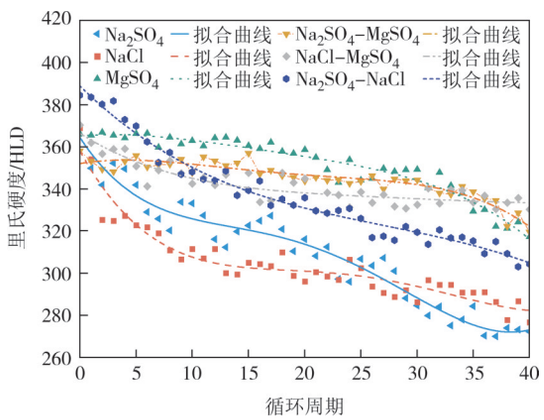


图 5　表面硬度与循环周期的变化关系

Fig.5　The relationship between surface hardness and period

在混合盐中 Na_2SO_4-NaCl 组表面硬度下降明显,这是由 Na_2SO_4 与 NaCl 共同作用的结果,但是其降低幅度却小于两种盐单独作用时.Na_2SO_4-$MgSO_4$ 组、NaCl-$MgSO_4$ 组表层硬度变化较小,与试验前相比仅分别损失 10.60%、10.75%(图 6),表明 $MgSO_4$ 对青砖表层侵蚀弱.

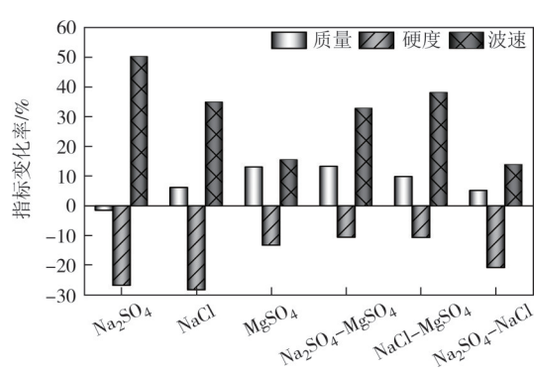


图 6　试验后试样指标损失率

Fig.6　Index loss rates of samples after tests

2.4　纵波波速变化规律

不同组别的试样波速值总体呈现先增加后减小趋势.前期试块孔隙被可溶盐结晶逐渐填充,波速升高(图 7).随着循环进行,孔隙的破坏和裂隙的发育使得波速下降.Na_2SO_4 组上升到 28 周期达到峰值,随后略微下降,结合质量变化,说明即使 Na_2SO_4 对青砖表层侵蚀严重,但内部仍保持着相对密实的状态.

NaCl组波速在32周期达到峰值,而后降低,但质量下降的幅度比Na_2SO_4组小,表明NaCl对表层侵蚀较弱.$MgSO_4$组、Na_2SO_4-$MgSO_4$组波速均在前期迅速增长,达到峰值后迅速下降.结合表观特征分析,$MgSO_4$使青砖产生大量裂隙,对试样内部结构破坏大.NaCl-$MgSO_4$组波速变化与NaCl组类似,但质量变化差异较大,表明$MgSO_4$削弱NaCl对青砖表层侵蚀能力,而NaCl同样减小$MgSO_4$对青砖内部破坏效果.Na_2SO_4-NaCl组波速在19周期最高,整体起伏不大.

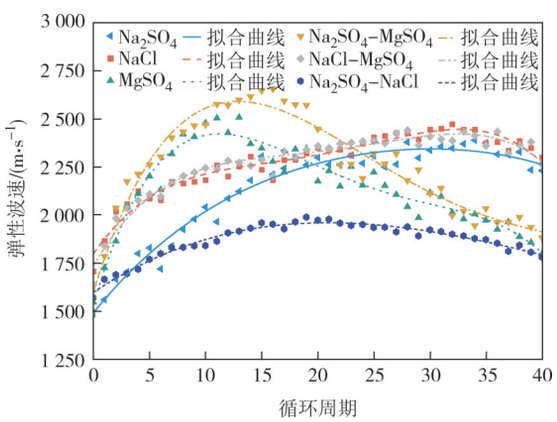


图7 纵波波速与循环周期的变化关系

Fig.7 The relationship between P-wave velocity and period

2.5 微观特征变化

在试验前,试样表面颗粒排列密实,表面平滑.随着试验的进行,Na_2SO_4组、Na_2SO_4-NaCl组表面颜色变暗,且伴随着颗粒剥落(图8).Na_2SO_4-NaCl组硫酸钠含量低,对试样破坏程度低,故而出现剥落较晚.$MgSO_4$组表面出现裂隙,并且逐步扩大.Na_2SO_4-$MgSO_4$组在10周期后,表面出现微裂隙以及溶蚀孔,但裂隙发育缓慢.NaCl组、NaCl-$MgSO_4$组表面陆续出现深色斑点并且逐渐增多,但斑点较为分散且未集中成片出现.

2.6 毛细吸水率、抗压强度和色差变化

毛细吸水系数能够反映砖石等多孔材料的孔隙变化.本次依据《天然石材试验方法 第13部分:毛细吸水系数的测定》(GB/T 9966.13—2021)[20]对试样进行测试,取单位面积试样质量增加量与时间平方根的线性拟合斜率作为吸水系数.结果表明各条件下试样吸水系数损失率均在20%以上(图9).其中NaCl-$MgSO_4$组和NaCl组吸水系数损失率较大,这是由于NaCl对青砖孔隙进行填充,占据了孔隙的空间.$MgSO_4$组、Na_2SO_4-$MgSO_4$组也有类似的填充作用,但试样表面的裂纹有利于毛细水的传输,故而吸

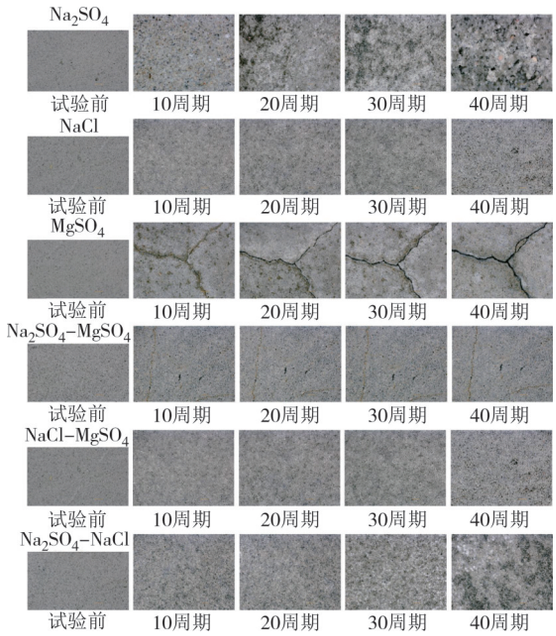


图8 试样微观结构特征

Fig.8 Microstructure characteristics of samples

水系数损失率仅分别为23.91%、21.33%.

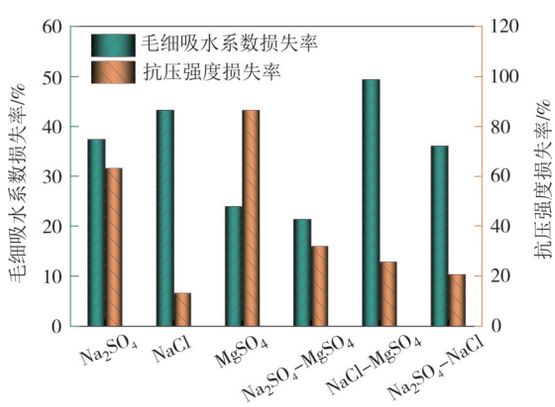


图9 试验前后试样吸水系数损失及强度损失

Fig.9 The water absorption loss and strength loss of specimens before and after the test

对不同条件下的试块在试验机下进行单轴压缩试验并与新鲜试样抗压强度对比,得出其强度损失率(图9).$MgSO_4$组、Na_2SO_4组损失率最大,分别为86.50%、63.27%;但Na_2SO_4-$MgSO_4$组损失率比前两者小,为31.99%.损失率最小为NaCl组,仅13.16%.结果表明Na_2SO_4对试块表层及一定深度进行劣化从而使其抗压强度降低,而$MgSO_4$在干湿循环作用下对青砖的内部结构会造成严重破坏.

在试验进行中,不同条件下试样的a、b、L值(a表示红绿,b表示黄蓝,L表示亮暗)变化有所不同(见图10).a值总体趋势为先减小后增大,其中Na_2SO_4-$MgSO_4$组的a值相较于初始值上升较多,故而偏红

色;b 值除 Na_2SO_4–$MgSO_4$ 组和 NaCl–$MgSO_4$ 组外,总体呈下降趋势;L 值除 NaCl 组以及 Na_2SO_4–NaCl 组小幅度下降之外,其余组均有较大下降. 根据 CIEL*a*b 色彩系统,人眼所感觉到的色差阈值为 2.37[21]. 因此,除 Na_2SO_4–NaCl 组外(ΔE=1.93),其余组根据人的敏锐感知度均能分辨出. 结果表明,随着 L 值的下降,$MgSO_4$ 倾向于在试块表面产生黑褐色物质,Na_2SO_4 次之. NaCl 结晶后附着在表面,延缓了试样表面变黑的过程.

3　分析与讨论

3.1　矿物与化学成分变化

试验后,不同试验组试样表层和里层的矿物含量发生了明显的变化(表 3). 在循环过程中,试样表层发生水岩作用,致使颗粒间的胶结物质流失,相对稳定的石英则留在表层,从而表层石英含量高于里层[22].

钾长石在不同试验条件下均有不同程度的溶解,尤其在 Na_2SO_4–$MgSO_4$ 组、Na_2SO_4–NaCl 组溶解程度大. SO_4^{2-} 可增强水对硅酸盐的侵蚀作用[23],其具体的反应式如下[24]:

$$KAlSiO_3+H_2O\rightarrow KOH+SiO_3+Al_4[Si_3O_{10}](OH)$$

$$KAlSiO_3+Al_4[Si_3O_{10}](OH)+K^+\rightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+SiO_2+H_2O+H^+$$

相较而言,钠长石在溶解的过程中能够溶解出 Na^+,与 Na_2SO_4 溶液的 Na^+ 形成同离子效应,故而钠长石在 Na_2SO_4 溶液中的溶解受到抑制[25].

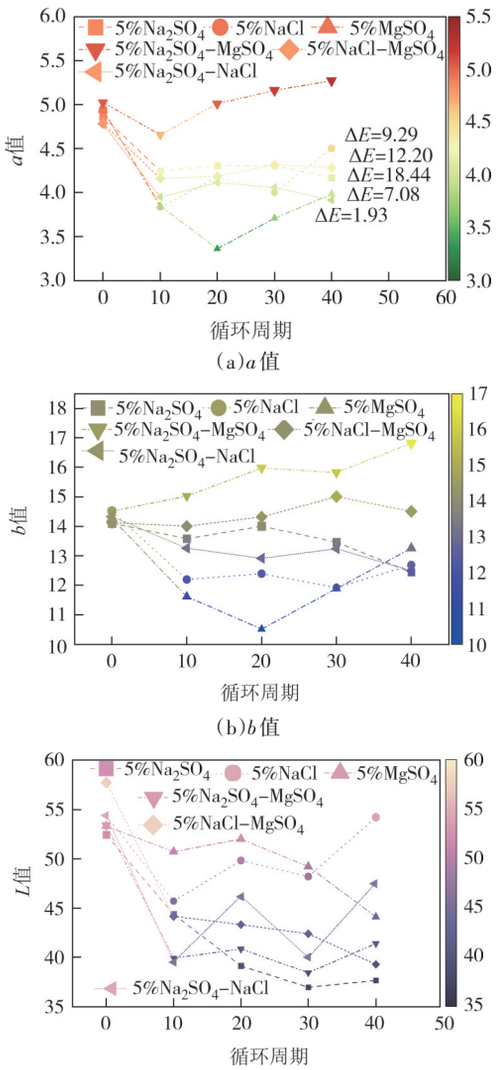


图 10　色差与试验周期关系

Fig.10　The relationship between color difference and period

表 3　循环试验前后试样的 X 射线衍射矿物分析

Tab.3　X-ray diffraction and mineral analysis of specimens before and after cycles　　%

组别		石英	钾长石	钠长石	方解石	石盐	无水芒硝	黏土矿物	其他矿物
Na_2SO_4	里层	39.9	7.6(19.0)	10.4(26.1)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	6.3(15.8)	14.6(36.6)	21.3(53.4)
	表层	58.3	8.6(14.8)	10.8(18.5)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	7.1(12.2)	6.9(11.8)	8.3(14.2)
NaCl	里层	43.1	4.7(10.9)	13.1(30.4)	5.7(13.2)	1.5(3.5)	0.0(0.0)	31.4(72.9)	0.5(1.2)
	表层	43.8	3.6(8.2)	9.0(20.5)	14.8(33.8)	2.7(6.2)	0.0(0.0)	24.1(55.0)	2.0(4.6)
$MgSO_4$	里层	44.4	8.4(18.9)	12.2(27.5)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	16.3(36.7)	18.8(42.3)
	表层	56.7	10.9(19.2)	12.5(22.0)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	13.9(24.5)	6.0(10.6)
Na_2SO_4–$MgSO_4$	里层	40.8	3.1(7.6)	9.7(23.8)	13.0(31.9)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	29.7(72.8)	3.7(9.1)
	表层	33.4	3.5(10.5)	13.5(40.4)	13.0(38.9)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	32.7(97.9)	4.0(12.0)
NaCl–$MgSO_4$	里层	38.2	8.7(22.8)	10.2(26.7)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	6.5(17.0)	36.5(95.5)
	表层	48.4	9.6(19.8)	11.4(23.6)	0.0(0.0)	2.7(5.6)	0.0(0.0)	18.4(38.0)	9.5(19.6)
Na_2SO_4–NaCl	里层	32.0	2.3(7.2)	11.9(37.2)	27.4(85.6)	1.8(5.6)	0.0(0.0)	17.7(55.3)	7.0(21.9)
	表层	38.0	5.6(14.7)	11.0(28.9)	18.0(47.4)	1.6(4.2)	0.0(0.0)	24.2(63.7)	1.6(4.2)
试验前		42.3	10.0(23.6)	12.5(29.6)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	11.8(27.9)	23.4(55.3)

注:“其他矿物”中包括白云石、菱铁矿、菱镁矿、角闪石、石膏、硬石膏、普通辉石. “()”中的数据是除石英外的矿物与石英的相对比值.

在单盐作用下,表层黏土矿物含量相对里层较低;在多盐作用下结果相反.两种盐存在相同的离子时,会降低各自溶解度如Na_2SO_4的溶解度会受NaCl溶液的影响而降低[18].此外,氯盐、硫酸盐共存的情况下Cl^-的存在会对SO_4^{2-}在青砖试块中的扩散起到抑制作用,SO_4^{2-}进入试块孔隙内的量减少[26],导致黏土矿物溶解量相对于单盐减少.

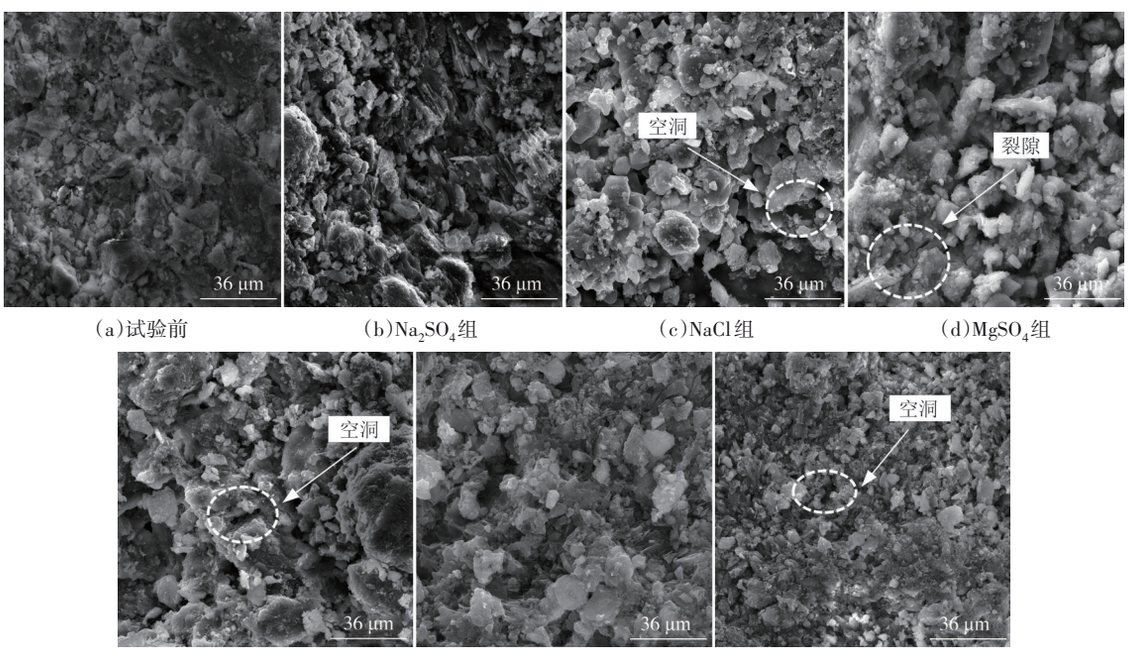
此外,一些矿物在循环前后并未表现出良好的规律.这是由于在风化过程中,不论是室内加速风化还是自然风化都会增加砖块的不均匀性[27],因此某些成分差异较大.

3.2 细观结构对比分析

在试验前,试样表面颗粒分布均匀.试验后的微观结构相对松散,表面分布一定量的盐结晶体.表层颗粒细小且不均匀,局部区域存在较大空洞[图11(b)~(g)].从放大的局部视图可以看出,较大颗粒表面存在粉末状物质,表明砖已经部分粉碎.

不同条件下的试验组微观结构有所差异.Na_2SO_4组循环后表面不再平整,起伏较大且颗粒破碎,颗粒间有明显裂纹[图11(b)].NaCl组表面颗粒保存相对较好,孔隙变大.相较于NaCl组,$MgSO_4$组颗粒破碎更加严重并产生裂隙,且大颗粒上附着较多细小粉末状物质[图11(d)].Na_2SO_4-$MgSO_4$组、NaCl-$MgSO_4$组、Na_2SO_4-NaCl组试样表面均形成结构疏松的填充物,这种松散结构会促进盐分在填充物之间结晶.

盐结晶形成的压力,在微观上使试块表面裂隙扩大,颗粒与胶结物的界面脱落;在宏观上体现为在试样表层形成细小裂隙或是体现为块状以及片状剥落[17].



(a)试验前 (b)Na_2SO_4组 (c)NaCl组 (d)$MgSO_4$组

(e)Na_2SO_4-$MgSO_4$组 (f)NaCl-$MgSO_4$组 (g)Na_2SO_4-NaCl组

图11 试验后试样表面结构的扫描电镜图片(2 000倍)

Fig.11 SEM images of surface structure of samples after tests(×2 000)

3.3 劣化机理分析

基于对干湿循环作用下青砖表观、微观分析,以及总结试块质量、硬度以及波速等参数规律,提出在不同盐作用下青砖的风化模型(图12).循环过程中,样品的破坏主要过程如下:

Na_2SO_4首先在试块表层及一定深度的区域结晶,随着结晶产生的压力以及水岩作用,颗粒之间的胶结物流失.而后边角以及表层剥落,进而表层产生细小裂隙并向内部发育.当裂隙发育到某一阶段,试块突然崩裂.由于NaCl容易在空气-溶液界面结晶,NaCl随着水分的蒸发在试块表面及孔隙中聚集.NaCl易充满较小孔隙[12],此时试块质量增加,最终试块表面少量剥落.相对而言,$MgSO_4$由于其结晶时的膨胀性,在砖体内部发育细小裂隙.由于小裂隙的产生,盐分易在此聚集产生更大压力,从而使得裂隙持续发育[28],直至试块破坏.混合盐作用下两种盐会互相影响.在Na_2SO_4-$MgSO_4$作用下,产生裂隙后,Na_2SO_4在小裂隙内结晶,对试块裂隙的发育起到了

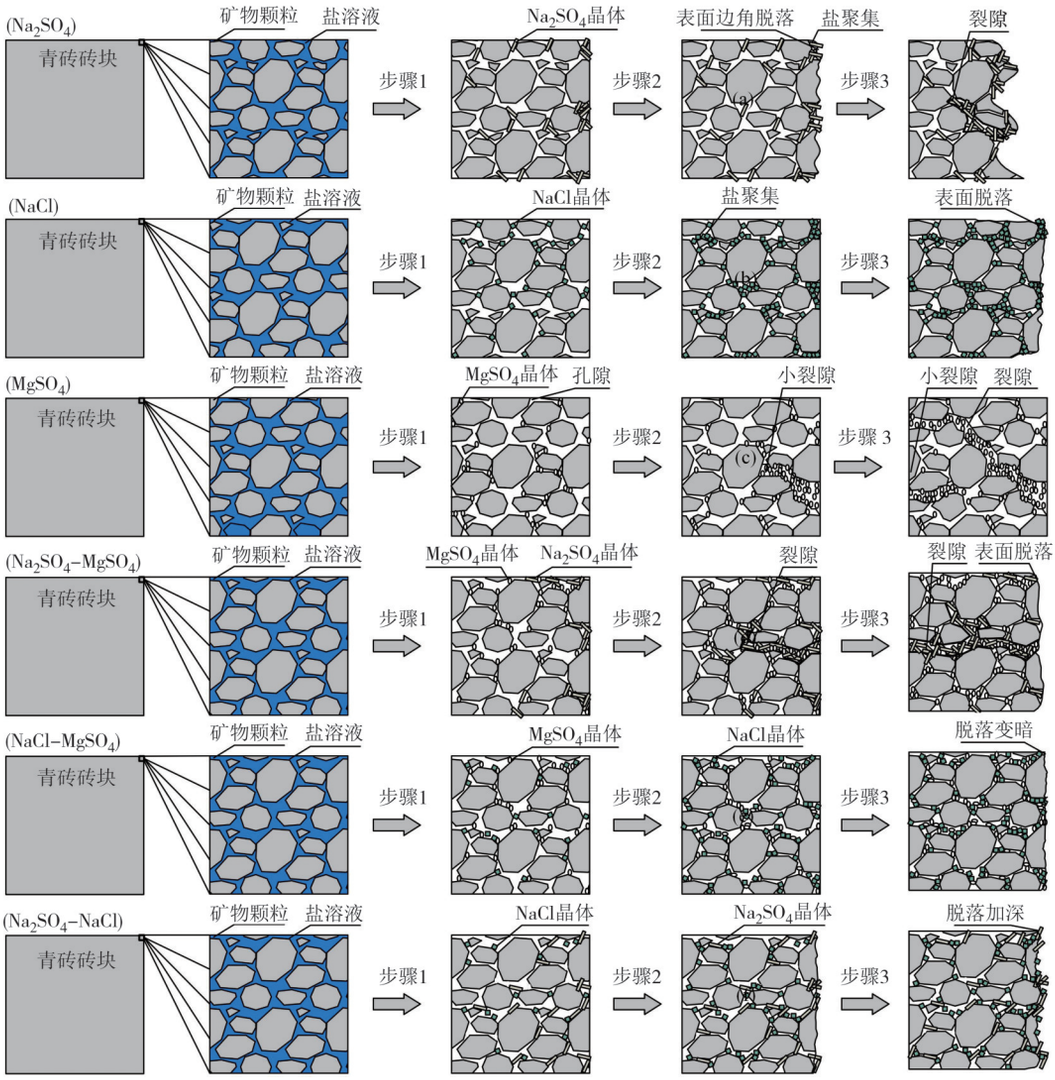


图 12　多盐作用下青砖劣化机理图

Fig.12　Degradation mechanism of blue bricks under the action of various soluble salts

加速作用. NaCl–$MgSO_4$组试块在结晶过程中,NaCl晶体占据了孔隙的一定空间,而具有破坏作用的$MgSO_4$晶体在孔隙中的量不足以使试块产生裂隙,仅表现为对表层产生微弱侵蚀. 在Na_2SO_4–NaCl作用下,NaCl会对Na_2SO_4的破坏性产生抑制作用[26]. Na_2SO_4劣化模式是典型的表面结晶生长,由于与NaCl混合,NaCl结晶占据表层,而后Na_2SO_4劣化模式变为表层下面的晶体生长[29].

Na_2SO_4对砖表层侵蚀严重,其原因是Na_2SO_4结合水生成$Na_2SO_4\cdot10H_2O$,体积膨胀314%[30]. 另外,NaCl和Na_2SO_4都会以表面风化的形式对试样产生一定破坏,但已有研究表明NaCl受环境条件变化影响小,而Na_2SO_4的结晶模式主要受温度变化的影响[31]. $MgSO_4$转化成$MgSO_4\cdot7H_2O$时,体积增加173%[32].

$Na_2SO_4\cdot10H_2O$倾向于在大孔隙中结晶,$MgSO_4\cdot7H_2O$晶体则均匀分布在整个孔隙体系中,填充大孔和小孔. 因此,$Na_2SO_4\cdot10H_2O$结晶导致试块表面呈鱼鳞状剥落,$MgSO_4\cdot7H_2O$会引起整个试块出现大量裂纹,甚至是破坏[33]. 这也能说明含有Na_2SO_4以及NaCl的试验组表面硬度大幅衰减,含有$MgSO_4$试验组表面硬度无明显下降而波速值衰减幅度大.

在干湿循环中,盐结晶形态会随温度改变而变化. $MgSO_4\cdot4H_2O$和$MgSO_4\cdot H_2O$在溶解并与水结合形成$MgSO_4\cdot7H_2O$和$MgSO_4\cdot6H_2O$时产生的压力甚至会超过Na_2SO_4转化为$Na_2SO_4\cdot10H_2O$时所产生的压力. Na_2SO_4、$MgSO_4$产生的破坏程度强于Na_2SO_4–$MgSO_4$,其原因是混合盐溶液中$Na_2SO_4\cdot10H_2O$的过饱和降低了对青砖的破坏程度[34].

4 结 论

1)在试验过程中,Na_2SO_4对青砖表观影响严重,棱角消失,表层脱落粉化且颜色变暗.$MgSO_4$对表层侵蚀小,但会使青砖产生裂隙.NaCl仅表现为附着在青砖表面.

2)盐循环过程中,试块质量及波速均呈现先增大后减小趋势,而表面硬度始终下降.Na_2SO_4组及$MgSO_4$组抗压强度显著下降,Na_2SO_4由表及里对青砖进行破坏,而$MgSO_4$对其内部损坏严重;NaCl填充青砖孔隙,使其毛细吸水率大幅度下降.

3)盐对于青砖的破坏形式在很大程度上取决于盐结晶时的自身特性.干湿作用下Na_2SO_4由于结晶时晶体的膨胀性,从表及里对砖体进行破坏;$MgSO_4$晶体对砖中小孔径的孔隙进行破坏,从而导致砖块产生裂隙;相较而言,NaCl体积膨胀小,破坏性最弱.

4)干湿循环作用下,混合盐之间的相互作用对其结晶的数量、位置及溶解度均有一定影响.在这种情况下盐的结晶破坏作用有些会被削弱.对比单盐作用,混合盐对青砖劣化作用是多种的,与实际青砖病害情况更相符.

参考文献

[1] 袁悦.有机硅保护材料对青砖砌体中水盐迁移的影响[D].杭州:浙江大学,2019.
YUAN Y. Effect of organosilicon protection materials on water and salt migration in grey brick masonry [D]. Hangzhou: Zhejiang University,2019.(in Chinese)

[2] 张琪. 南京城墙本体典型病害与分析[J]. 遗产与保护研究,2018,3(12):150-154.
ZHANG Q. Typical diseases and analysis of Nanjing City wall body[J]. Research on Heritages and Preservation,2018,3(12):150-154.(in Chinese)

[3] 赵光涛,李玉虎,张译丹,等.西安明城墙砖石表面风化因素分析[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2015,43(4):54-58.
ZHAO G T, LI Y H, ZHANG Y D, et al. Analysis of the factors in masonry surface weathering of Ming Dynasty City Wall in Xi'an [J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2015, 43(4): 54-58.(in Chinese)

[4] 张中俭. 平遥古城古砖风化机理和防风化方法研究[J]. 工程地质学报,2017,25(3):619-629.
ZHANG Z J. Weathering mechanism and prevention methods of ancient brick in Pingyao City, Shanxi Province, China [J]. Journal of Engineering Geology, 2017, 25 (3): 619-629. (in Chinese)

[5] FRANZONI E. Rising damp removal from historical masonries: a still open challenge [J]. Construction and Building Materials, 2014,54:123-136.

[6] 王亮,詹予忠,沈国鹏,等. 粘土砖的腐蚀劣化机理[J]. 四川建筑科学研究,2008, 34(1): 142-145.
WANG L, ZHAN Y Z, SHEN G P, et al. The weathering and deteriorating mechanism of clay brick [J]. Sichuan Building Science,2008,34(1):142-145.(in Chinese)

[7] 范永丽,宋绍雷,路易,等. 结合热力学对古建筑墙体砖(雕)风化侵蚀机理探究[J]. 文物保护与考古科学,2020,32(1):1-9.
FAN Y L, SONG S L, LU Y, et al. Research on the weathering and erosion of wall bricks (carvings) using thermodynamics [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2020, 32(1): 1-9. (in Chinese)

[8] 和玲,甄刚,周伟强. 大雁塔和法门寺砖材保护研究[J]. 文物保护与考古科学, 2004, 16(3): 33-39.
HE L, ZHEN G, ZHOU W Q. The deterioration and consolidation of Dayan Pagoda and Famen Temple[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2004, 16(3): 33-39.(in Chinese)

[9] MANOHAR S, SANTHANAM M. Correlation between physical-mineralogical properties and weathering resistance using characterisation case studies in historic Indian bricks [J]. International Journal of Architectural Heritage, 2022, 16 (5): 667-680.

[10] GOUDIE A, COOKE R, EVANS I. Experimental investigation of rock weathering by salts[J]. Area, 1970, 2(4): 42-48.

[11] GOUDIE A S. Laboratory simulation of 'the wick effect' in salt weathering of rock[J]. Earth Surface Processes and Landforms, 1986, 11(3): 275-285.

[12] RODRIGUEZ-NAVARRO C, DOEHNE E. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern [J]. Earth Surface Processes and Landforms, 1999, 24(3): 191-209.

[13] DESARNAUD J, BERTRAND F, SHAHIDZADEH-BONN N. Impact of the kinetics of salt crystallization on stone damage during rewetting/drying and humidity cycling [J]. Journal of Applied Mechanics, 2013, 80(2): 020911.

[14] DESARNAUD J, SHAHIDZADEH-BONN N. Salt crystal purification by deliquescence/crystallization cycling [J]. EPL (Europhysics Letters), 2011, 95(4): 48002.

[15] YUE J W, LI Y, LUO Z X, et al. Study on deterioration law and mechanism of gray brick due to salt crystallization[J]. Materials, 2022, 15(8): 2936.

[16] JIN P J, ZHANG Y, WANG S, et al. Characterization of the superficial weathering of bricks on the City Wall of Xi'an, China [J]. Construction and Building Materials, 2017, 149: 139-148.

[17] 严绍军,彭立洲,农明艳,等. 大雁塔盐害及劣化模拟试验研究[J]. 文物保护与考古科学, 2022, 34(1): 71-78.
YAN S J, PENG L Z, NONG M Y, et al. Research on the salt disease and deterioration simulation of the Great Wild Goose Pagoda [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2022,

34(1): 71-78.(in Chinese)

[18] 王锦芳. 孔隙材料盐劣化及可溶盐特征[J]. 甘肃科技,2011,27(2):55-58.
WANG J F. Salt deterioration and soluble salt characteristics for porous materials[J]. Gansu Science and Technology, 2011, 27(2):55-58.(in Chinese)

[19] SITZIA F, LISCI C, MIRÃO J. Building pathology and environment: Weathering and decay of stone construction materials subjected to a Csa Mediterranean climate laboratory simulation[J]. Construction and Building Materials, 2021, 300: 124311.

[20] 天然石材试验方法 第13部分: 毛细吸水系数的测定: GB/T 9966.13—2021[S]. 北京:中国标准出版社,2021.
Test methods for natural stone: part 13: determination of water absorption coefficient by capillarity: GB/T 9966.13—2021[S]. Beijing:Standards Press of China,2021.(in Chinese)

[21] WITZEL R F, BURNHAM R W, ONLEY J W. Threshold and suprathreshold perceptual color differences[J]. Journal of the Optical Society of America, 1973, 63(5): 615-625.

[22] 李震, 张景科, 刘盾, 等. 大足石刻小佛湾造像砂岩室内模拟劣化试验研究[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(8): 1513-1521.
LI Z, ZHANG J K, LIU D, et al. Experimental study on indoor simulated deterioration of sandstone of Xiaofowan statues at Dazu Rock Carvings[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019,41(8):1513-1521.(in Chinese)

[23] 卢耀如,张凤娥,阎葆瑞,等. 硫酸盐岩岩溶发育机理与有关地质环境效应[J]. 地球学报,2002,23(1):1-6.
LU Y R, ZHANG F E, YAN B R, et al. Mechanism of Karst development in sulphate rocks and its main geo-environmental impacts[J]. Acta Geosicientica Sinica, 2002, 23(1): 1-6.(in Chinese)

[24] 康逊,胡文瑄,曹剑,等. 钾长石和钠长石差异溶蚀与含烃类流体的关系:以准噶尔盆地艾湖油田百口泉组为例[J]. 石油学报,2016,37(11):1381-1393.
KANG X, HU W X, CAO J, et al. Relationship between hydrocarbon bearing fluid and the differential corrosion of potash feldspar and albite:a case study of Baikouquan Formation in Aihu Oilfield, Junggar Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(11): 1381-1393.(in Chinese)

[25] 梁冰,郑训臻,金佳旭. 温度及硫酸盐溶液对长石溶解度影响的数值模拟[J]. 广西大学学报(自然科学版),2012,37(5): 1008-1012.
LIANG B, ZHENG X Z, JIN J X. Numerical simulation of the influence of temperature and sulfate solution on the solubility of feldspar[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2012, 37(5): 1008-1012.(in Chinese)

[26] 刘笑. 兰州市砖砌建筑外立面劣化规律与机理研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2020.
LIU X. Research on the deterioration characteristics and mechanism of brick buildings facades in lanzhou[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2020.(in Chinese)

[27] ELERT K, CULTRONE G, NAVARRO C R, et al. Durability of bricks used in the conservation of historic buildings—influence of composition and microstructure[J]. Journal of Cultural Heritage, 2003, 4(2): 91-99.

[28] ZEHNDER K, ARNOLD A. Crystal growth in salt efflorescence[J]. Journal of Crystal Growth, 1989, 97(2): 513-521.

[29] 沈云霞. 西北干旱区遗址土盐风化机理研究——以 Na_2SO_4-NaCl混合盐为例[D]. 兰州: 兰州大学, 2017:119-123.
SHEN Y X. Salt weathering mechanism of ancient earthen material in arid area of Northwest China: a case study of Na_2SO_4-NaCl salt mixtures[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017: 119-123.(in Chinese)

[30] FAHEY B D. A comparative laboratory study of salt crystallisation and salt hydration as potential weathering agents in deserts[J]. Geografiska Annaler Series A, Physical Geography, 1986, 68(1/2):107-111.

[31] KWAAD F J M. Experiments on the disintegration of granite by salt action[J]. University Amsterdam Fysisch Geografisch en Bodemkundig Laboratorium Publicatie, 1970, 16:67-80.

[32] ROTHERT E, EGGERS T, CASSAR J, et al. Stone properties and weathering induced by salt crystallization of Maltese Globigerina Limestone[J]. Geological Society of London Special Publications, 2007, 271(1): 189-198.

[33] RUIZ-AGUDO E, MEES F, JACOBS P, et al. The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates[J]. Environmental Geology, 2007, 52(2): 269-281.

[34] LINDSTRÖM N, TALREJA T, LINNOW K, et al. Crystallization behavior of Na_2SO_4-$MgSO_4$ salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior[J]. Applied Geochemistry, 2016, 69: 50-70.