闵世杰,代群威,崔 杰,等.黄龙钙华边石坝退化特征及其修复保育材料研究[J].中国岩溶,2021,40(1):99-104.
DOI:10.11932/karst20210110

黄龙钙华边石坝退化特征及其修复保育材料研究

闵世杰[1],代群威[1,2],崔 杰[1],李琼芳[3],党 政[4],罗尧东[1],董发勤[1]
(1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010; 3. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 4. 西南科技大学应用技术学院, 四川 绵阳 621010)

摘 要:钙华边石坝是地表岩溶景观的重要组成部分,易受到环境因素的影响而发生退化现象。本文分析了黄龙钙华边石的退化特征,制备了以废弃钙华为原料的修复保育型块,探讨了助剂添加量对型块强度的影响和型块在液相条件下的溶出特征。结果表明:边石坝退化特征主要包括水量减少而造成的剥落、裂缝、坍塌、孔洞等现象,急待修复;钙华型块是良好的边石坝生态修复材料,不同助剂添加量对型块强度的影响不一,将钙华促生剂控制在10%~30%,增强剂添加量控制在0.1%以内时,型块能同时具有良好的抗折、抗压强度;液相溶出实验显示溶出液pH和E_c均随时间延长而降低,这一现象可能与碳酸钙沉积有关。研究结果可为人工介入岩溶景观的修复保育提供理论支撑。

关键词:岩溶景观;退化特征;修复保育材料;钙华型块
中图分类号:P901 **文献标识码**:A
文章编号:1001-4810(2021)01-0099-06 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

0 引 言

岩溶系统是地球表层系统的重要组成部分[1],全球岩溶面积占陆地面积的12%[2]。岩溶地区包含丰富的山地、森林、物种等资源,具有较高的观赏性和旅游价值[3-4]。

黄龙景区位于四川岷山山脉,是高山岩溶的典型代表[1]。黄龙岩溶地区的景观资源、水资源、物种资源尤为重要。钙华作为岩溶地貌的重要组成部分[5]。黄龙钙华边石坝规模庞大,共有2 331个边石坝彩池。由于黄龙景区水量下降[6-12],造成钙华体缺少岩溶水的补给,钙华沉积中断,导致边石坝出现剥落、裂缝、坍塌、孔洞等现象[13-14]。据统计,黄龙景区中岩溶衰退区和永久退化区面积约50万m^2[15],极大地影响了景区的观赏性与旅游价值,因此,亟需开展黄龙景区修复保育研究工作,以减缓钙华退化。

针于黄龙景区钙华的退化问题,学者们提出了不同的保护对策[16-20],但对景区内受损钙华于保育修复材料鲜却有报道[21-22]。本文探讨了钙华彩池边石坝的退化特征,并针对边石坝退化现象,利用废弃钙华为原料,制备保育修复材料,通过调整助剂添加量对材料强度的影响以及材料液相溶出特性,找出最适合的修复保育材料,对修复同类岩溶景观具有实际工程意义。

1 实验方法

1.1 药品和仪器

实验仪器:颚式破碎机(贵阳探矿机械厂);粉末压片机(天津科器公司);SevenMulti型pH/电导率测试仪(成都世纪方舟科技有限公司);ETM305F-2型微机控制电子压力试验机(深圳万测试验设备有限

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41877288,41973053,41572035)
第一作者简介:闵世杰(1994-),男,硕士研究生,研究方向:环境生态修复。E-mail:minshijie1994@163.com。
通信作者:代群威(1978—),男,博士,教授,研究方向:环境污染调控与生态修复。E-mail:qw_dai@163.com。
收稿日期:2020-09-20

万方数据

公司)。

实验药品:废弃钙华、钙华促生剂、钙华增强剂。

1.2 修复保育材料的制备

将废弃钙华破碎后,按照一定比例加入钙华增强剂、钙华促生剂后,搅拌均匀,转移到230 mm×115 mm×60 mm模具中,利用粉末压片机压制成钙华型块,随后在自然条件下养护28 d。

1.3 型块强度测试

抗压、抗折强度测试步骤参照《砌墙型试验方法》GB/T2542-2012,使用ETM305F-2型微机控制电子压力试验机测定其强度。

1.4 XRD分析

取3.50 g样品研磨至无颗粒感,过200目筛,在65 ℃下烘24 h,制备成圆片。利用X射线衍射仪(XRD,荷兰帕纳科X'pert PRO)测试其物相组分。测定条件为:铜靶,管压40 kV,管流40 mA,步长0.033°,积分时间0.2 °/min,扫描范围3°~80°。

1.5 助剂添加量实验

钙华成型实验压力为3 MPa,其他制备条件保持不变,设计了钙华促生剂添加量为0,5%,8%,10%,15%,20%,30%以及钙华增强剂添加量为0.05%,0.1%,0.2%,0.25%,0.3%的单因素试验组,在空气中养护28 d后测定钙华成型块的抗压能力和抗折强度。

1.6 液相溶出实验

将钙华型块浸泡在蒸馏水中,液固比10∶1。分别在10 min,1 h,3 h,6 h,12 h,1 d,2 d,3 d,5 d,7 d,10 d,16 d时测定液相pH、Ec浓度。pH、Ec浓度采用SevenMulti型pH/电导率测试仪(成都世纪方舟科技有限公司)测定。

2 结果与分析

2.1 边石坝退化特征及原因

发育良好的岩溶系统中,"沉积"与"溶蚀"是处于一个相对稳定平衡的状态,但作为黄龙钙华岩溶景观资源的主要钙华类型——边石坝[2],近几年出现了不同程度的退化。课题组在野外调查中发现(图1),大部分彩池因长期缺水而形成了干彩池,其中部分边石坝因久旱、久雨交替,发生浅裂隙和裂缝的表生退化现象;同时,由于季节性温差变化较大,反复的冻融,造成了边坝极不稳定,出现坝体垮塌、剥落等损毁现象。据调查,黄龙景区中岩溶衰退区和永久退化区面积约50万m²[15],总结其退化原因主要有以下两点:

(1)地表水下渗量增加和地表水流改道,造成部分钙华彩池出现干涸或者季节性干涸,钙华因缺少水的涵养而发生了风化作用;

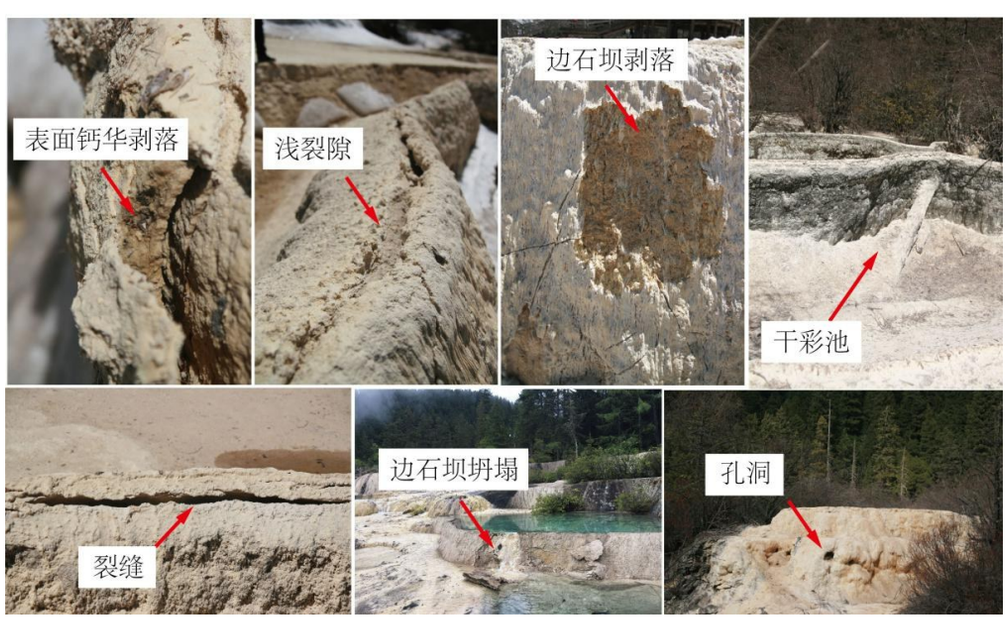


图1 钙华彩池边石坝退化特征

Fig1 Degradation characteristics of travertine rimstone dam

万方数据

(2)过度的旅游活动以及人为破坏对溪流水造成污染,致使水中藻类加速繁殖,影响钙华沉积速率。

2.2　原材料选取

钙华边石坝作为景观资源的重要组成部分,其修复保育材料的选取至关重要,常规的建筑材料会对钙华地质地貌造成破坏[20]。为了保护世界自然遗产,有必要选出更加适合钙华边坝的修复材料。本研究选取了不同地点边石坝钙华进行XRD测试,以便更准确地了解不同地区钙华边坝的物质组成。测试结果表明,钙华边石坝矿物相以方解石为主(图2),与课题组前期研究钙华型块的主要矿物相保持一致[21]。因此,选择钙华型块作为边石坝的修复材料,不仅不会破坏其地质地貌,而且与边石坝相容性也较好,可以达到生态修复目的。

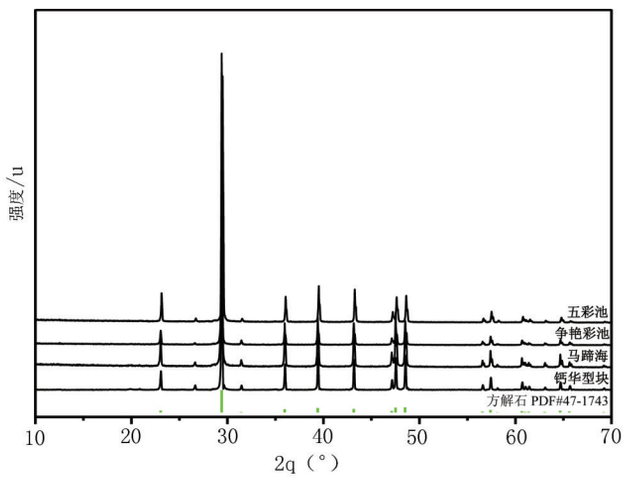


图2　钙华矿物组成

Fig. 2　Travertine mineral composition

2.3　助剂添加量对钙华型块强度的影响

钙华促生剂与钙华增强剂是钙华型块的重要添加助剂,其主要作用是在一定程度上增强钙华型块的强度。为了寻找添加助剂的合适量,测定了添加单位助剂添加量下的型块强度变化(图3)。如图3所示,促生剂对型块的抗压、抗折强度有显著提升作用(图3a)。随着促生剂增加,型块强度的变化量先增大后减小,在20%以后变化量逐渐减小,但强度持续增长。

在材料中适当添加纤维是一种提升材料性能的可行且高效的方法[23-24]。增强剂对型块抗折强度有提升作用,但是会降低材料的抗压强度(图3b)。如图所示,在0~0.3%范围内,随着促生剂添加量的增长,型块抗压强度持续降低,抗折强度在0.08%~0.13%内呈下降趋势,随后继续增长。综合考虑,钙华促生剂添加量应控制在10%~30%,钙华增强剂应控制在0.10%以内。

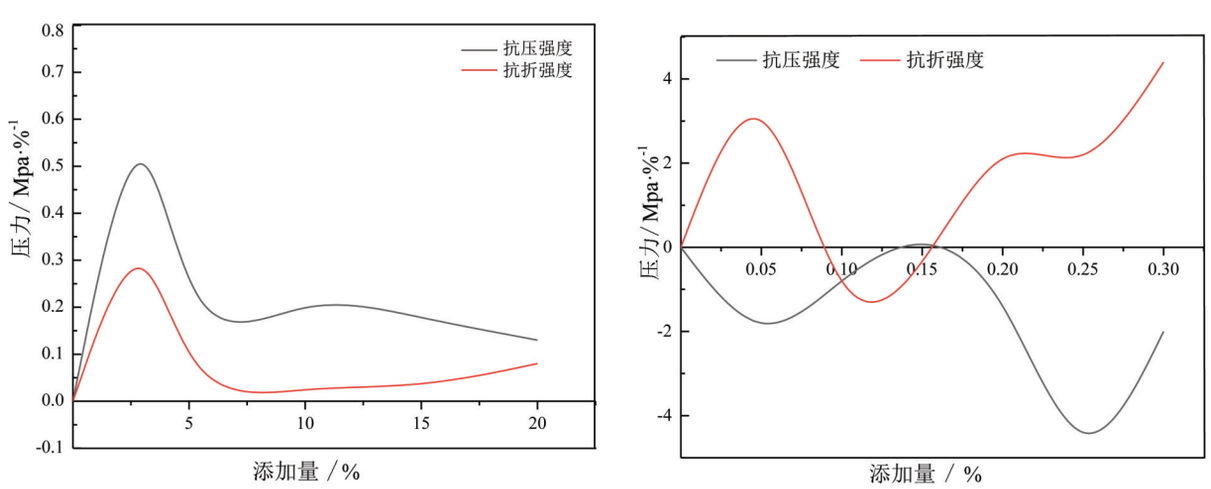


图3　助剂添加量对型块强度的影响

Fig. 3　Influence of additive amount on the strength of mold block

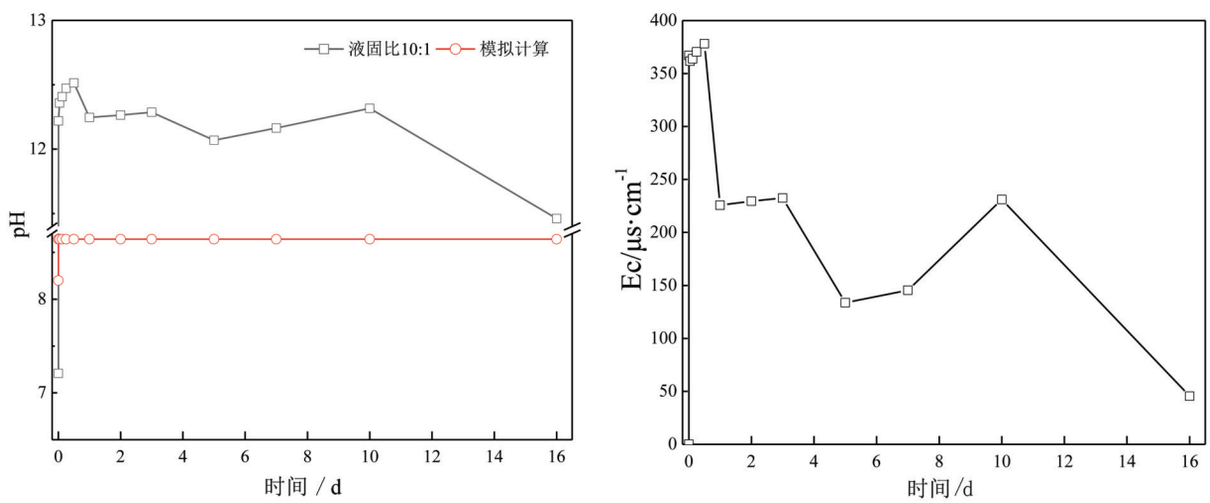
2.4　钙华型块液相溶出pH、Ec浓度变化

为了探讨钙华型块在液相条件下pH、Ec浓度的变化,设计型块的液相溶出实验,并模拟计算实际条件下的pH变化(图4)。第1天pH快速升高(图4a),使溶出液pH上升至12左右。第2天开始,液相pH开始逐渐降低,型块溶出的碱性物质开始反应[21],向

万方数据

$CaCO_3$沉积方向发生，表明型块在水中的溶出物质能够促进钙华沉积，对退化受损的钙华景观具有很好的修复作用。同时根据实验室前期溶出数据，模拟型块在黄龙沟迎宾彩池保育修复时水体的pH变化，设置初始pH为8.2，最终水体pH稳定在8.64，表明型块溶出物质对pH影响很小，不会对景区水环境造成影响。

溶液电导率是表征溶液中可溶解性物质多少的一种指标，测定电导率可间接知道溶液中可溶解性物质的数量(图4b)。结果显示，溶出液中的溶解性物质在减少。初始时刻，溶出剂的电导率为0.23 μs·cm^{-1}；在第1天，随着时间的增加，溶出液的电导率在逐渐增加，第2天开始，溶出液的电导率逐渐减低，在第16天降低至45.51 μs·cm^{-1}。分析原因，可能是溶出液中的Ca^{2+}等阳离子和CO_3^{2-}，OH^-等阴离子因发生反应产生沉积，使溶出液中离子含量降低，该现象与pH、Ec浓度变化结果十分相符。



a.pH变化　　b.E_c浓度变化

图4　钙华型块液相溶出pH、Ec浓度变化

Fig. 4　Changes of pH and Ec concentration of travertine block in liquid phase dissolution

2.5　制备钙华型块强度与修复环境中岩石的对比

本研究对比了张家沟自然纹层钙华、砂岩、玄武岩、石灰岩与制备的钙华型块抗压强度(图5)，在面积16 cm^2，高径比均为1:1的条件下，玄武岩、石灰岩的抗压强度[25]明显高于制备型块，砂岩略高于制备型块，在张家沟自然纹层钙华的抗压强度只有0.5 MPa，远远低于制备钙华型块。虽然制备的钙华型块的抗压强度不如砂岩、石灰岩等岩石，但高于自然纹层钙华，表明制备钙华型块在抗压强度上能够满足自然钙华的保育修复需求。

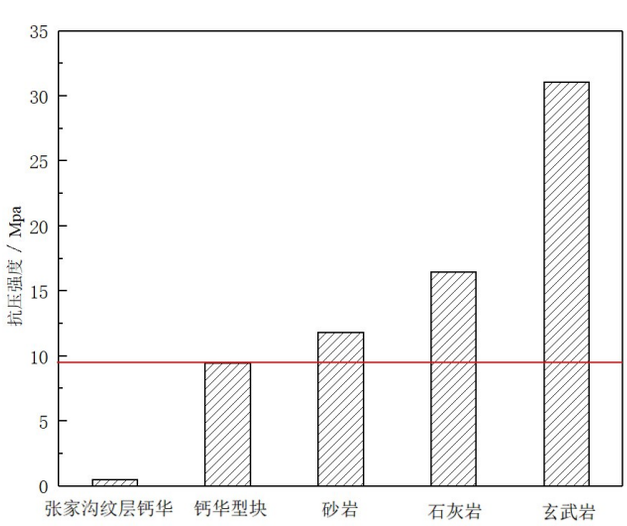


图5　钙华型块强度对比

Fig. 5　Strength comparison of travertine block

3　讨　论

3.1　钙华边石坝退化原因及保育修复分析

目前钙华边石坝的主要退化类型有剥落、坍塌、裂缝以及因长期缺水造成的干彩池。众多研究表明，水循环系统是钙华景观生成与演化的关键，目前造成黄龙钙华景观退化主要原因是地表水量减少[6-12]，边石坝钙华因缺少水流涵养而退化，极大地影响了钙华景观的生长与保育，如果不及时地对其

万方数据

进行人工干预,将造成部分钙华景观退化损毁[7],因此,及时修复钙华边石坝十分必要。

对于钙华边石坝的保育修复,首先应考虑材料的适用性,边石坝作为岩溶景观资源主要表现形式之一,一定要确保修复材料不会对原本的景观地貌造成破坏,目前对于此类修复材料的研究鲜有报道。本研究所制备的钙华型块,其矿物相主要为方解石,与边石坝钙华物质成分保持一致。通过强度对比,型块抗压强度可以达到9.47 MPa,低于砂岩等常见岩石,但是远高于张家沟自然纹层钙华抗压强度,表明本研究所制备的型块可以能满足保育修复强度需求,且二者矿物相保持一致,修复后表面不会对原本地貌造成破坏。

在保育修复过程中,要根据边石坝实际受损情况,确定制备型块规格的大小,本文中所制备型块的规格,适用于坍塌较为严重的边石坝缺口。

3.2　助剂添加量及型块液相溶出浓度变化分析

添加钙华促生剂使型块的抗折、抗压强度得到显著提升,其原因可能是促生剂在型块内部生产胶黏物质,紧密填充了型块内部间隙,达到增加强度作用。增强剂对型块抗折强度有提升作用,但是会降低型材料的抗压强度,主要原因可能是:一方面增加增强剂的添加量,型块中含气量增加,从而引起型块抗压强度降低[26];另一方面,由于加入的增强剂过多,使得型块基料不能充分包裹纤维表面,导致黏结不充分。在实际制备过程中,发现大量的增强剂很难均匀分散,在搅拌过程中容易形成球团状,这极大地降低了材料内部密实度和连续性,造成材料内部缺陷,从而降低了制备型块的抗压强度。

制备型块的液相溶出实验pH、Ec浓度在第一天上升至到最大,从第二天开始逐渐下降,在第16天达到最低值。表明在实验初期有大量碱性物质溶出,导致液相pH、Ec浓度快速上升,随着时间的增加,制备型块中的碱性物质慢慢减少,同时溶出的Ca^{2+}等阳离子与溶液中的CO_3^{2-},OH^-发生反应,即:$CO_3^{2-}(aq)+Ca^{2+}(aq)\rightarrow CaCO_3(s)$,消耗了溶液中的碱性物质,使液相pH逐渐降低。根据前期实验室数据,模拟在黄龙沟迎宾彩池边石坝进行保育修复,参考黄龙沟丰水期平均水量[19],迎宾彩池丰水期pH,通过模拟计算最终pH稳定在8.64,表明在实际修复过程中,型块碱性物质溶出对保育修复地区的pH影响较小,不会对景区水环境造成影响。

4　结　论

黄龙景区的某些钙华边石坝,因水量减少和藻类加速繁殖等影响了钙华的沉积,地震等自然灾害使钙华池边坝出现不同程度的退化、损毁现象。本研究所制备的钙华型块与边石坝钙华的矿物相均为方解石,符合生态修复理念,钙华型块其抗压强度远高于张家沟自然纹层,满足保育修复强度需求。同时,制备钙华型块添加的促生剂提升了型块的强度,添加量应控制在10%~30%之间;添加的钙华增强剂能够提升型块的抗折强度,但应控制在0.10%以内。

钙华型块的修复实验初期溶液中有大量碱性物质溶出,从第2天开始型块溶出的Ca^{2+}等阳离子与溶液中CO_3^{2-}、OH^-阴离子反应,向$CaCO_3$沉积方向发生,表明型块能够促进钙华沉积。通过模拟计算可知,型块溶出的碱性物质对景区pH影响很小,不会对黄龙的水体环境造成破坏。

参考文献

[1] 李永新. 四川黄龙岩溶资源研究与保护[J]. 资源与产业,2011(S1):77-82.

[2] 聂磊. 岩溶地区石生蓝藻与岩溶发育关系研究展望[J]. 中国岩溶,2007,26(4):363-368.

[3] 袁道先. 中国岩溶学[M]. 北京:地质出版社,1994,

[4] 邹胜章,朱明秋,唐建生,等. 西南岩溶区水资源安全与对策[J]. 地质学报,2006, 80(10):1637-1642.

[5] 刘红敏,李杰,陈作州,等. 兴义马岭河峡谷瀑华藻类多样性初步研究[J]. 贵州科学, 2007(2):78-80.

[6] 郭建强. 四川九寨沟、黄龙钙华景观保护研究[J]. 四川地质学报,2005,25(1):23-25.

[7] 胥良,姜泽凡,李前银. 黄龙钙华景观演化特征及保护措施探讨. 地质灾害与环境保护[J]. 2007, 18(4):79-84.

[8] 姜泽凡,刘艳梅,胥良. 黄龙钙华景观形成及演化趋势研究[J]. 水文地质工程地质,2008(1):107-116.

[9] 郭建强,彭东,杨俊义. 松潘黄龙水循环及钙华景观成因研究[J]. 四川地质学报,2002, 22(1):21-26.

[10] 姜泽凡,胥良,张文彬. 黄龙钙华水来源研究[J]. 地质灾害与环境保护,2007,18(3):72-75.

[11] 李前银,范崇荣. 黄龙景区水循环系统与景观演化研究[J]. 水文地质工程地质,2009, 36(1):108-112.

[12] Zhao B, Wang Y S, Luo Y H, et al. Landslides and Dam Damage Resulting From the JiuzhaigouEarthquake (8 August 2017) Sichuan China[J]. Royal Society Open Science,2018, 5(3):171418.

[13] 杨俊义. 九寨沟黄龙地区景观钙华的特征与成因探讨[D]. 成都:成都理工大学,2004.

[14] 刘再华,袁道先,何师意,等. 四川黄龙沟景区钙华的起源和

万方数据

形成机理研究[J]. 地球化学,2003(1):1-10.
[15] 张金流,王海静,董立,等. 世界遗产—四川黄龙钙华景观退化现象、原因及保护对策分析[J]. 地球学报,2012,3(1):111-120.
[16] 郭建强. 四川九寨沟、黄龙钙华景观保护研究[J]. 四川地质学报,2005(1):23-26.
[17] 邓贵平. 九寨沟世界自然遗产地旅游地学景观成因与保护研究[D]. 成都:成都理工大学,2011.
[18] 周绪纶,刘民生. 九寨沟早期钙华体的岩溶作用与湖瀑景观的形成[J]. 四川地质学报,2012(3):333-338.
[19] 张清明,唐淑,米鹏. 黄龙景区水环境保护与控制对策[J]. 低碳世界,2018(7):6-7.
[20] 党政,代群威,王可. 石灰岩在景观修复中的应用研究[J]. 化工矿物与加工,2019,48(4):68-71.
[21] 闵世杰,党政,彭启轩,等. 钙华景观修复材料的制备与应用研究[J]. 非金属矿,2020(4):4-7.
[22] 蒋小花,王智,侯鹏坤,等. 用电解锰渣制备免烧砖的试验研究[J]. 非金属矿,2010,33(1):14-17.
[23] 李云峰,李志国,郑刚. 纤维水泥土力学性能试验研究[J]. 建筑科学,2004(6):56-60.
[24] Yetimoglu T,Salbas O. A Study on Shear Strength of Sands Reinforced with Randomly Distributed discrete fibers [J]. Geotextiles &Geomembranes,2003,21(2):103-110.
[25] 唐建铠. 探究岩石抗剪强度参数与单轴抗压强度的关系[J]. 广东化工,2020,47(2):38-39.
[26] 李超飞,苏有文,陈国平,等. 稻草纤维混凝土性能研究[J]. 混凝土,2013(10):30-32,37.

Study on degradation characteristics and restoration and conservation materials of travertine marble dam,Huanglong

MIN Shijie[1],DAI Qunwei[1,2],CUI Jie[1],LI Qiongfang[3],DANG Zheng[4],LUO Yaodong[1],DONG Faqing[1]

(1. *School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan* 621010, *China*;
2. *Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan* 621010, *China*; 3. *School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan* 621010, *China*; 4. *Applied Technology School, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan* 621010, *China*)

Abstract The travertine rimstone dam is an important part of the karst landscape on the surface, and it is susceptible to degradation due to environmental factors. In this study, the degradation characteristics of travertine rimstone dam were analyzed, the restoration and conservation blocks made of waste travertine materials were proposed and prepared, and the influence of additive amount on the strength of the blocks and the dissolution characteristics of the blocks in liquid phase were discussed. The results show that, (1) the degraded characteristics of the rimstone dam mainly include the spalling, cracks, collapsed holes and other phenomena caused by the decrease in water volume, which is urgently to be repaired. (2) The restoration and conservation block of travertine type is a good ecological restoration material for rimstone dams, and different additives have different effects on the strength of the block. The block has good flexural and compressive strength when the travertine growth promoter is controlled at 10%—30% and the amount of enhancer is controlled at 0.1%. (3) The liquid phase dissolution experiment showed that the pH value and Ec of the dissolution solution decreased with time, which may be related to the deposition of calcium carbonate . The study results can provide theoretical support for artificial intervention in the restoration and conservation of karst landscapes.

Key words karst landscape, degradation characteristics, repair conservation materials, travertine type block

(编辑 张玲)

万方数据