

中華民國第四十六屆中小學科學展覽會
作品說明書

國中組 生物及地球科學科

031735

誰讓大衛變髒了？—酸雨對大理岩表面髒污化
的影響探討

學校名稱：臺南縣立佳里國民中學

作者： 國一 黃思瑜 國一 陳映雯 國一 謝若微 國一 陳孟妮	指導老師： 林宗祺 黃雅琪
---	---------------------

關鍵詞：酸雨、大理岩、石膏

誰讓大衛變髒了？

—酸雨對大理岩表面髒污化的影響探討

摘要

酸雨對於大理岩的影響，主要是酸性物質對大理岩本身的分解作用，除了產生二氧化碳和水之外，亦將鈣離子帶走，導致大理岩建築或雕像外形的改變與質量的減輕。實驗發現酸雨的 pH 值愈低，表示酸的濃度愈高，對於大理岩的侵蝕也愈嚴重。此外，不同的酸對大理岩的侵蝕程度也不太相同，侵蝕能力大小為：硝酸 > 鹽酸 > 硫酸 > 醋酸。

酸雨中的硫酸對大理岩除分解作用外，存在另一種型式的破壞。大理岩分解產生的鈣離子會進一步與硫酸根結合，在大理岩表面形成不易溶於水的白色粉狀結晶—石膏。石膏晶體具有高滲透性與吸附雜質的能力，成為大理岩表面污損的主要原因。

關鍵字：酸雨、大理岩、石膏

壹、研究動機：

在五月的某天悶熱的午後，自然老師利用一則有趣的新聞來吸引我們的注意力，順便介紹空氣污染及酸雨對環境的影響。新聞的內容是一個全球知名的男子要洗澡來慶祝生日的報導，而他上一次洗澡遠在 160 年之前。這位舉世矚目的男主角不是別人，正是米開朗基羅的傑作—大衛像。歷經百年的風吹雨打，大衛變髒了而需要加以清洗一番，而什麼因素使它變髒，則是讓我們更感興趣的問題！

我們大膽地假設空氣污染造成的酸雨是造成大衛像表面髒污的主要原因，進一步搜尋相關研究及報導後發現，大部分的內容均在強調酸雨遇到大理岩會起化學變化，產生二氧化碳氣體，而使大理岩本身受到侵蝕而減少。雖有對大理岩雕像及建築髒污的描述，多以空氣污染或酸雨等因素帶過，甚少說明大理岩表面髒污化的成因。因此，我們便以此為出發點，開始了這一次的探索之旅。

貳、研究目的：

- 一、探討酸雨的組成成分對碳酸鈣的影響。
- 二、探討造成大理岩雕像表面污損的可能原因。

參、研究設備及器材：

器材名稱	數量	器材名稱	數量
三樑天平	1	方解石	20
燒杯	20	摩氏硬度標準礦物組	1
酒精燈	8	純硫酸	1
三腳架	8	純硝酸	1
陶瓷纖維網	8	純鹽酸	1
研鉢	1	純醋酸	1
吹風機	1	市售碳酸水	2
夾子	2	數位相機	1
稱量紙	200	拉曼光譜儀*	1

*拉曼光譜儀由國立成功大學地球科學系礦物科技研究群提供與指導

肆、研究過程與方法：

一、選擇受測的岩石：

大衛像是由大師米開朗基羅花費 4 年（1501-1504）雕塑而成，迄今已有 500 年的歷史。大衛像的原石是一塊純白無暇的大理岩，是一種常見的雕塑材料，也廣泛地用於建築上。大理岩和石灰岩主要組成礦物為方解石，化學成分為碳酸鈣（ CaCO_3 ）。

(一)大理岩與石灰岩的差別：

石灰岩與大理岩的化學組成相似，但形成原因不同：石灰岩主要由含碳酸鈣的生物化石與泥、砂等沉積物在大海或湖泊底層經固化膠結而成，屬於沉積岩；大理岩則是由石灰岩受到溫度與壓力增加，發生變質作用而成大理岩，屬於變質岩。使用放大鏡觀察，石灰岩由細粒的方解石組成，常可見到化石碎片出現其中，顏色較淡；大理岩因經過再結晶作用，方解石顆粒較大，彼此鑲嵌緊密，常出現由其它礦物組成的深色條紋。另一個較大的差異在於岩石的孔隙大小，石灰岩的組織較為鬆散，孔隙較大，滲透性較佳；大理岩組織較為緊密，孔隙較小，滲透性較差。

在本研究中，選擇何種岩石進行實驗，是最初面臨的難題。我們所收集的到大理岩與石灰岩標本，均不如大衛像原岩般潔白無暇，岩樣中尚有其它礦物及雜質。我們也曾想利用較易取得的蚶殼作為實驗的材料，最後仍因貝殼內含有泥砂等沉積物而放棄。經由老師的建議，決定選用大理岩的組成礦物—方解石，主要理由為大部分的方解石成分均極接近純的碳酸鈣（黃怡禎，民 91），以方解石作為實驗材料可在忽略其它礦物所造成的影響。

(二)方解石的鑑定：

我們委請學校採買一批約 20 顆藍綠色方解石（cyan calcite），這些礦物的外觀與顏色與我們對方解石的認知有很大的出入。為了保險起見，我們依「岩石與礦物圖鑑」（朱靜江，民 85）所提供的鑑定方法，來鑑定方解石的真偽。

1. 顏色：純的方解石顏色為白至無色，但會受含雜質元素的影響，而改變顏色。本研究所使用的藍綠色方解石，可能內含銅離子所致。（梁繼文，1987）
2. 條痕：同一礦物可能有多種顏色，但其條痕（粉末）顏色只有一種，我們利用研鉢將方解石磨成粉末（照片一），可得知條痕顏色為白色（照片二）。



照片一：方解石磨粉



照片二：方解石白色粉末

3. 硬度：利用學校的摩氏度標準礦物檢驗，方解石的摩氏硬度為 3。
4. 解理：利用重物敲擊方解石，發現有發達的三組解理，小碎塊多為菱面體。
5. 化學性質：遇冷稀鹽酸會立即起泡，表示其組成為碳酸鈣。

綜合上述幾點，我們所使用的礦物具有白色條痕、摩氏硬度 3、具三組發達解理及遇冷稀鹽酸會起泡等特性，可確定為方解石，而非其它礦物。

二、決定酸的種類與濃度：

(一)酸雨的定義與組成：

「酸雨」，顧名思義，雨水是酸性的。正式的名稱應為「酸性沉降」，可分為濕沉降與乾沉降兩種，前者指的是所有氣狀污染物或粒狀污染物，隨著降水而落到地面者；後者則指在不下雨的日子，從空中降下來的落塵所帶的酸性物質。

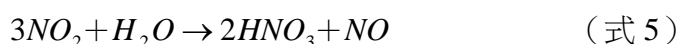
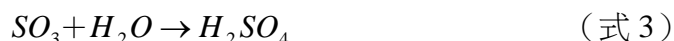
在化學上，常以 pH 值來表示溶液的酸鹼性。純水的 pH 值等於 7 為中性，但大氣中含有大量二氧化碳（表一），二氧化碳在常溫時溶解於雨水中形成碳酸（式 1），達到氣液相平衡後，天然雨水之 pH 值約為 5.6，呈弱酸性。自然界中，仍有其它物質可使雨水進一步酸化，依據(89)環保署字第 0000713 號函解釋，雨水 pH 值小於 5.0 時為酸雨。

表一：造成酸雨的主要氣體來源

氣體種類	氣體來源	氣體濃度
二氧化碳 CO ₂	大氣、呼吸、燃燒、石灰岩分解	355 ppm
二氧化硫 SO ₂	天然來源：火山氣體	0-0.01 ppm
	人造來源：燃燒含硫化石燃料	0.1-2.0 ppm
一氧化氮 NO	天然來源：閃電結合	0.01 ppm
	人造來源：內燃機結合	0.2 ppm

導致雨水 pH 值進一步下降的主因來自二氧化硫及一氧化氮，兩種氣體溶於水中分別生成硫酸（式 2-3）與硝酸（式 4-5）。二氧化硫主要來自火山氣體及燃燒化石燃料，一氧化氮則來自閃電及內燃機等作用。另外，鹽酸及生物產生的有機酸亦可能成為酸雨的來源之一。

（Casiday and Frey, 1998）



(二)決定酸的種類與濃度：

1. 以市售的蘇打水（碳酸水）模擬碳酸對大理岩的影響。
2. 以硫酸、硝酸、鹽酸及醋酸四種純酸來模擬酸雨的組成。（各種酸的組成成份，如附表一）
3. 我們依據兩個原則來決定酸的濃度。一方面提高酸的濃度，來加快反應速率，以縮短實驗時間。另一方面要避免方解石與酸完全反應，需限制酸的濃度大小。
3. 最後決定每一種酸均採用 1M、0.5M、0.2M 及 0.1M 四種濃度。以鹽酸為例，若假設在水中可以完全解離，同體積的鹽酸溶液與酸雨最低標準（pH=5.0）相比較，1 M 與 0.1M 的鹽酸溶液中氫離子（H⁺）的濃度分別為酸雨的 10⁵ 與 10⁴ 倍。

三、模擬酸雨對大理岩雕像的影響：

(一)實驗步驟：

1. 利用鐵錘將方解石較不規則的邊緣削去，並去除其他礦物。
2. 利用 1 mm² 的方格紙進行每一顆方解石表面積的測量。
3. 利用三樑天平測量每一顆方解石的質量。
4. 配製特定濃度的純酸溶液。（此部分由學校老師協助）
5. 依方解石的質量決定丟酸的種類與濃度。原則上，高濃度的酸配上大質量的方解石。
6. 將方解石以 3 分鐘的間隔依序丟入 200 mL 特定濃度的酸中。

7. 經過 1 小時後，利用夾子將方解石取出，並利用吹風機將礦物表面的殘留液體吹乾，模擬雨水被曬乾或風乾的過程。
8. 利用三樑天平測量方解石的質量。
9. 將方解石丟入酸中繼續反應。
10. 在歷經 2.5 小時、4 小時、1 天、2 天、3 天、4 天及 5 天，重複步驟 7-9。
11. 五天後將方解石取出後，利用酒精燈將殘餘酸液烘乾至 50 mL 以下，再靜置冷卻數天，觀察燒杯內的結晶物。

伍、研究結果：

一、方解石表面積與質量的測量：

丟酸種類	質量 1 (g)	質量 2 (g)	質量 3 (g)	平均質量 (g)	表面積 (cm ²)
碳酸(加蓋)	5.780	5.830	5.820	5.810	8.330
碳酸(不加蓋)	3.190	3.210	3.210	3.203	7.740
硫酸 1M	42.070	42.040	42.050	42.053	28.420
硫酸 0.5M	30.500	30.535	30.450	30.495	31.450
硫酸 0.2M	27.300	27.040	27.090	27.143	28.710
硫酸 0.1M	18.030	18.000	17.990	18.007	19.250
硝酸 1M	35.270	35.130	35.200	35.200	24.445
硝酸 0.5M	30.550	30.540	30.480	30.523	25.790
硝酸 0.2M	23.590	23.710	23.670	23.657	22.090
硝酸 0.1M	17.560	17.580	17.530	17.557	18.040
鹽酸 1M	33.700	33.890	33.860	33.817	25.540
鹽酸 0.5M	29.900	29.910	29.920	29.910	28.800
鹽酸 0.2M	22.650	22.585	22.510	22.582	20.460
鹽酸 0.1M	14.380	14.370	14.360	14.370	14.010
醋酸 1M	30.650	30.650	30.690	30.663	22.350
醋酸 0.5M	28.730	27.560	27.560	27.950	24.660
醋酸 0.2M	19.250	19.235	19.200	19.228	17.480
醋酸 0.1M	9.810	9.600	9.540	9.650	15.800

二、方解石在各種酸中的反應狀況：(各酸中方解石的詳細質量變化請參考附表二)

(一)碳酸：

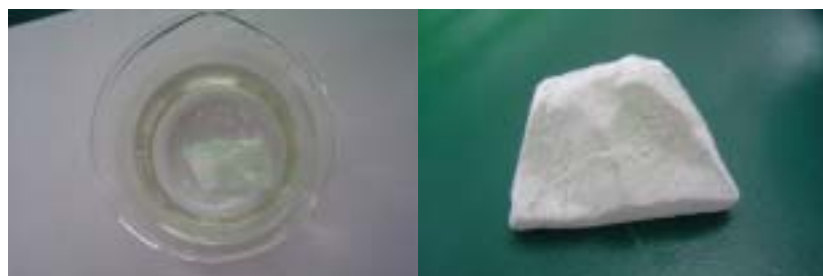
初期均有大量氣體產生，48 小時後無氣體產生，再量測質量變化。加蓋碳酸中的方解石質量無明顯變化，未加蓋碳酸質量減少 0.053 克 (3.203 克→3.150 克)，相當於每平方公分消耗 0.007 克的方解石。

(二)硫酸：

	0 小時	1 小時	2.5 小時	4 小時	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天
硫酸 1M	--	--	--	--	+◎	+◎	+◎	+◎	+◎
硫酸 0.5M	--	--	--	--	+◎	+◎	+◎	+◎	+◎
硫酸 0.2M	--	--	--	--	+◎	+◎	+◎	+◎	+◎
硫酸 0.1M	--	--	--	--	+◎	+◎	+◎	+◎	+◎

+：表面有結晶出現；◎：溶液底部有結晶出現；★：溶液顏色改變

1. 方解石丟入硫酸後，立即有氣體產生 (照片三)。利用吹風機將方解石吹乾稱重時，可發現表面有白色粉末出現，但質量沒有明顯變化。
2. 反應 24 小時後，各濃度的硫酸溶液底部均出現白色沉澱物，且方解石表面亦出現白色粉末 (照片四)，溶液維持澄清透明。持續至實驗結束，質量變化不大。



照片三：方解石與硫酸反應

照片四：溶液底部 (左) 及礦物表面 (右) 出現白色物質

(三)硝酸：

	0 小時	1 小時	2.5 小時	4 小時	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天
硝酸 1M	--	--	+◎	+◎	◎	◎	◎	◎	◎
硝酸 0.5M	--	--	+◎	+◎	◎	◎	◎	◎	◎
硝酸 0.2M	--	--	--	--	◎	◎	◎	◎	◎
硝酸 0.1M	--	--	--	--	--	--	◎	◎	◎

+：表面有結晶出現；◎：溶液底部有結晶出現；★：溶液顏色改變

1. 方解石丟入硝酸後，立即有氣體產生，反應為同濃度四種酸中最劇烈。利用吹風機將方解石吹乾稱重時，可發現表面有油類的光澤，質量明顯減少。
2. 方解石與 1M 硝酸反應的過程中，方解石由半透明的藍綠色轉成黃綠色，且在 2 小時

後開始在表面出現黃色薄膜。約 4 小時之後，薄膜開始剝落，沉澱在燒杯底部（照片五）。24 小時之後，黃色沉澱顏色加深為紅橙色（照片六）。

3. 濃度較低的硝酸溶液，也會出現黃橙色沉澱物，但濃度愈低，出現的時間愈晚，且產生黃色薄膜的現象愈不明顯。



照片五：硝酸中的黃色薄膜



照片六：硝酸中紅橙色沉澱

(四)鹽酸：

	0 小時	1 小時	2.5 小時	4 小時	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天
鹽酸 1M	--	--	--	--	--	◎	◎	◎	◎★
鹽酸 0.5M	--	--	--	--	--	◎	◎★	◎★	◎★
鹽酸 0.2M	--	--	--	--	--	--	◎	◎★	◎★
鹽酸 0.1M	--	--	--	--	--	--	◎	◎	◎★

+：表面有結晶出現；◎：溶液底部有結晶出現；★：溶液顏色改變

1. 方解石丟入鹽酸後，立即有氣體產生，反應劇烈。質量明顯減少。
2. 48 小時後，1M 及 0.5M 的鹽酸濃液中有少量褐色物質沉澱，72 小時後，各濃度的鹽酸溶液均出大量白色物質沉澱。
3. 0.5M 的鹽酸溶液在 72 小時後變黃，其它溶液也在之後陸續出現相同狀況。

(五)醋酸：

	0 小時	1 小時	2.5 小時	4 小時	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天
醋酸 1M	--	--	--	--	--	◎	◎	◎	◎
醋酸 0.5M	--	--	--	--	--	◎	◎	◎	◎
醋酸 0.2M	--	--	--	--	--	◎	◎	◎	◎
醋酸 0.1M	--	--	--	--	--	--	◎★	◎★	◎★

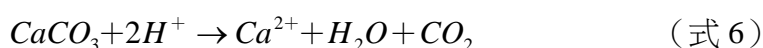
+：表面有結晶出現；◎：溶液底部有結晶出現；★：溶液顏色改變

1. 方解石丟入醋酸後，立即有氣體產生，反應為同濃度四種酸中最緩慢。利用吹風機將方解石吹乾稱重時，可發現表面有少量白色至透明的細小結晶出現，質量減少。

2. 48 小時後，1M 的醋酸濃液中有少量褐色粉末沉澱。72 小時後轉變成紅色粉末，且有不同且較大的透明至白色結晶析出。
3. 除 0.1M 的醋酸溶液外，各溶液底部在 48 小時後均出現明顯透明至白色結晶。各濃度的酸仍持續與方解石反應，可見到礦物表面有氣泡附著。
4. 0.1M 的醋酸溶液顏色在 72 小時後變黃。

陸、討論：

方解石與酸反應會產生水、二氧化碳與鈣離子（式 6），方解石表面不斷被分解而消耗，導致質量的減少。另一方面，溶液中鈣離子因方解石分解而不斷增加，當濃度達到飽和時，鈣離子與酸根離子結合形成鹽類，結晶在方解石表面，導致質量的增加。因此，方解石單位面積的質量變化主要受「分解量」及「結晶量」相互影響。國二課本提到：化學反應的速率受到反應物種類、溫度、濃度及表面積……等因素的影響（郭重吉，民 94）。為了將表面積列為控制變因，我們利用單位面積的質量變化（ g/cm^2 ）來進行討論。



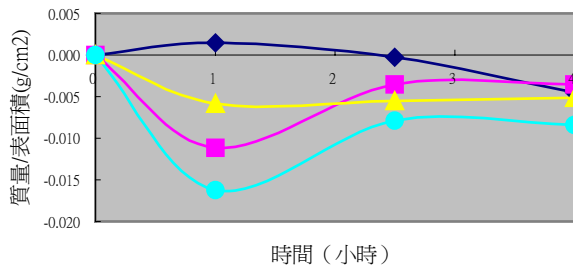
一、碳酸對方解石的影響：

為了估算碳酸對大理岩的影響，我們使用市售調酒用的蘇打水（碳酸水）來進行模擬實驗。我們先以石蕊試紙檢驗碳酸的酸鹼性，確定非由小蘇打粉調配而成（溶液呈鹼性），而是以高壓將二氧化碳溶於水所製成的碳酸。加蓋的碳酸可能因水中的二氧化碳飽和及上方二氧化碳壓力太大，而使方解石與氫離子的反應停止，48 小時後的質量變化近乎零。

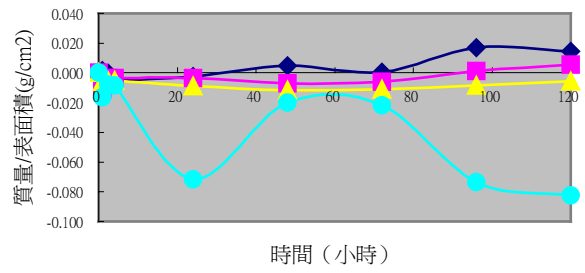
在未加蓋的碳酸中，因壓力減少而有大量二氧化碳逸失，在達平衡後碳酸趨近於天然雨水的 pH 值（5.6）。丟入其中的方解石初期因碳酸濃度較高而快速減少質量，但數小時之後便無明顯氣泡產生，48 小時後質量即無明顯變化。換算後，每平方公分約消耗 0.007 克的方解石，遠低於其它酸對方解石的影響。因此，在本實驗中將碳酸對大理岩的影響忽略不計。

圖一：同酸不同濃度的時間與單位面積質量變化關係圖

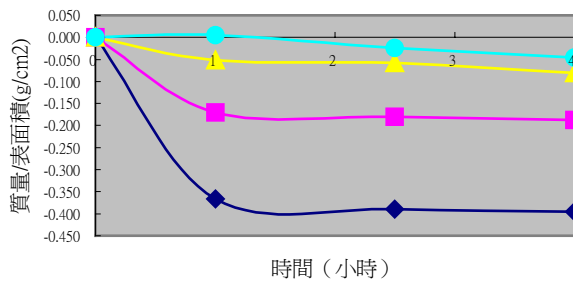
(◆ : 1M ; ■ : 0.5M ; ▲ : 0.2M ; ● : 0.1M)



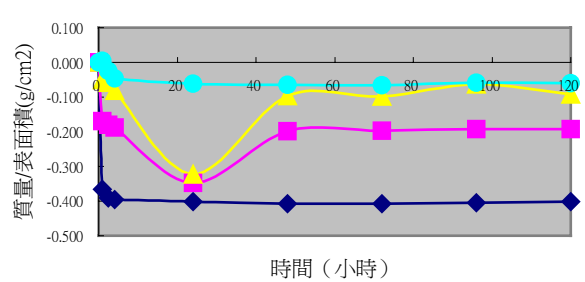
(A) 硫酸—4 小時



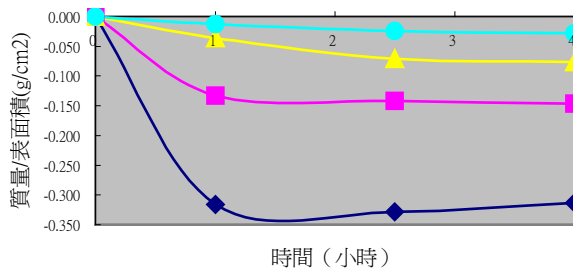
(B) 硫酸—120 小時



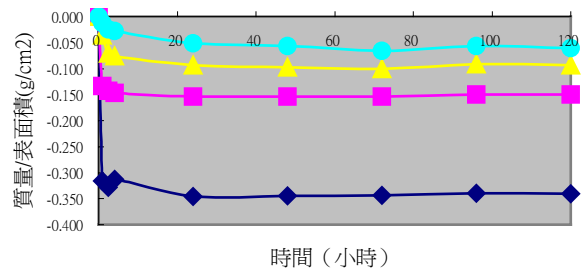
(C) 硝酸—4 小時



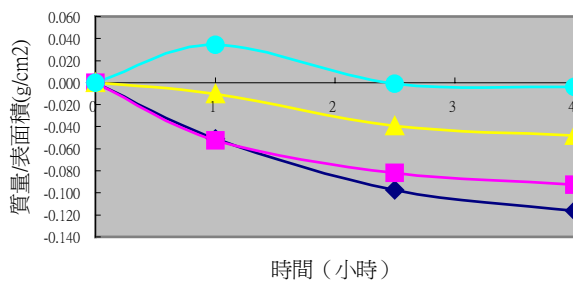
(D) 硝酸—120 小時



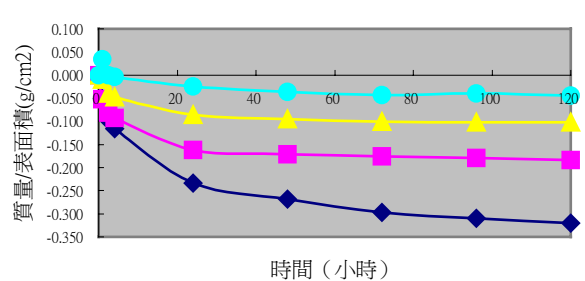
(E) 鹽酸—4 小時



(F) 鹽酸—120 小時



(G) 醋酸—4 小時



(H) 醋酸—120 小時

二、同一種酸，不同濃度對方解石的影響：

從同一種酸的時間對單位面積質量變化關係圖（圖一），我們發現除了硫酸之外，整體的趨勢為濃度愈大，方解石的質量減少愈多。這代表酸雨中酸性物質濃度愈高，即雨水的 pH 愈低，可使更多的大理岩被分解。

(一)硫酸：

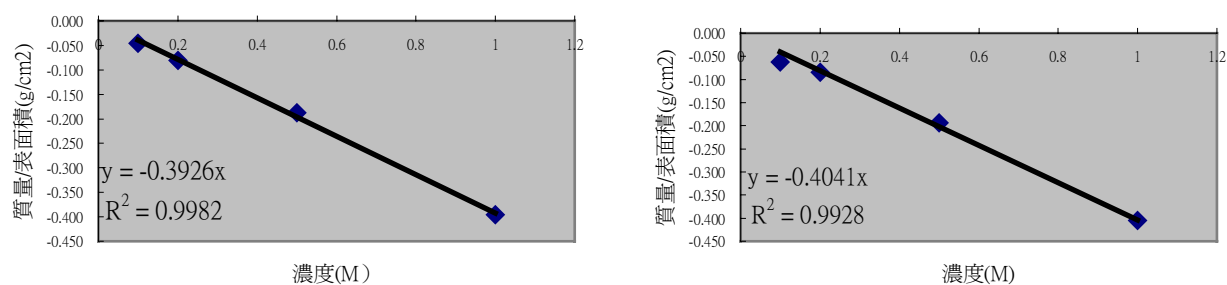
浸泡在硫酸溶液中的方解石，在模擬風乾的過程中及 24 小時後即出現大量白色結晶，可以推論結晶量的影響比例較其它酸大。短時間內或低濃度的分解量較少，結晶量的影響可能導致質量變化的劇烈起伏，甚至出現質量增加的狀況。（圖一之 A 及 B）

0.1M 硫酸溶液中的方解石在 4 小時及 36 小時測量質量時，因不小心將方解石摔破產生新鮮面與硫酸反應，而使質量大幅減少。

(二)硝酸：

長、短時間的趨勢大致符合預測。初期以分解作用為主，溶液達飽和後，分解量與結晶量達到平衡，質量變化曲線趨於水平。0.5M 及 0.2M 硝酸溶液的方解石在 24 小時質量變化有遽降的狀況，推測可能溶液達過飽和，分解量達最大值且結晶未出現在礦物表面所致。

我們進一步利用 4 小時及結晶出現後的質量變化平均值對濃度作圖（圖二），發現濃度與單位面積的質量變化均成正比關係，代表分解量為控制質量變化的主要因素，且形成的硝酸鈣溶解度高不易結晶。

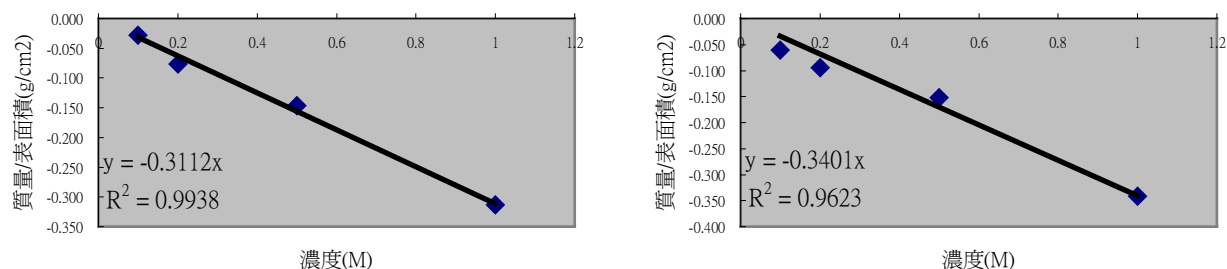


圖二：硝酸濃度與單位面積質量變化的關係圖（左：4 小時；右：結晶出現後）

(三)鹽酸：

鹽酸的反應趨勢亦符合預期，與硝酸類似。再利用 4 小時及結晶出現後的質量變化平均值對濃度作圖（圖三），亦發現濃度與單位面積的質量變化均成高度的正比關係，代表分解

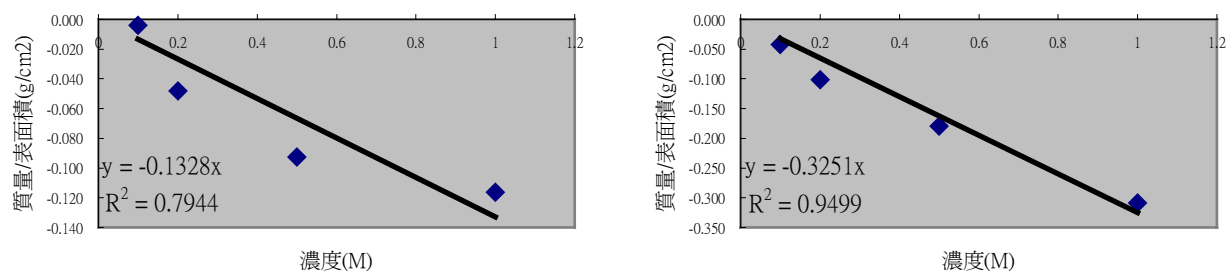
量亦為控制質量變化的主要因素。但從長時間來看，正相關性略為降低，推測可能是形成的氯化鈣較硝酸鈣易結晶所致。



圖三：鹽酸濃度與單位面積質量變化的關係圖（左：4小時；右：結晶出現後）

(四)醋酸：

醋酸的長時間質量變化，符合濃度愈高質量減少愈多的趨勢（圖四）。但4小時的質量變化，卻出現較大的變異性。這是因為醋酸屬於弱酸，分解能力較弱，且醋酸鈣屬於易結晶的物質，因此結晶量的影響程度增加。



圖四：醋酸濃度與單位面積質量變化的關係圖（左：4小時；右：結晶出現後）

三、同一濃度，不同酸對方解石的影響：

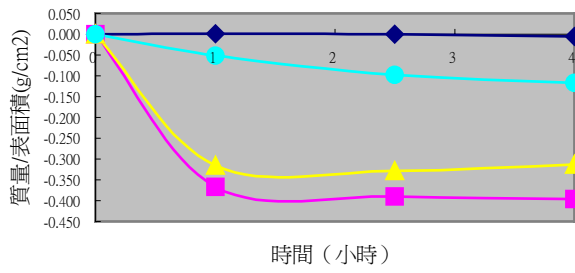
我們比照上面的方法，製作了每一濃度，四種酸的時間與單位面積質量變化的關係圖（圖五）。我們從短時間（4小時內）的質量變化來看，硝酸與方解石的反應最快，鹽酸次之。這與丟酸初期方解石產生氣泡的觀察相符合（照片七）。



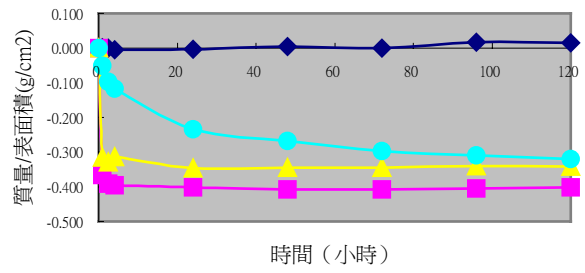
照片七：方解石丟入0.5M不同酸產生二氧化碳氣體的狀況

圖五：同濃度不同酸的時間與單位面積質量變化關係圖

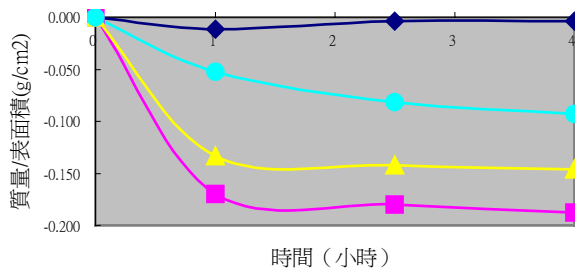
(◆：硫酸；■：硝酸；▲：鹽酸；●：醋酸)



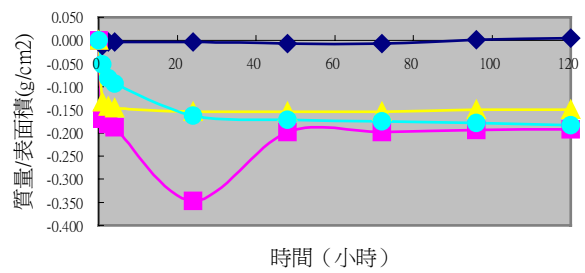
(A)濃度 1M—4 小時



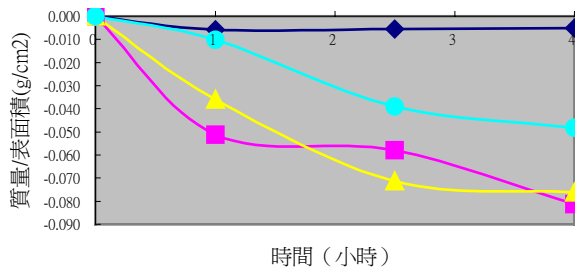
(B)濃度 1M—120 小時



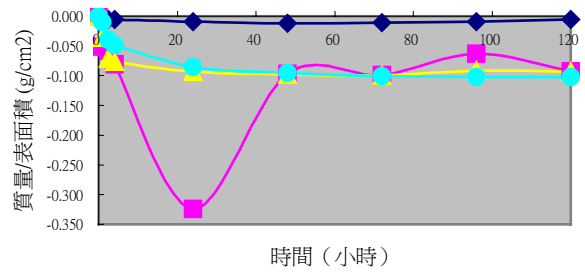
(C)濃度 0.5M—4 小時



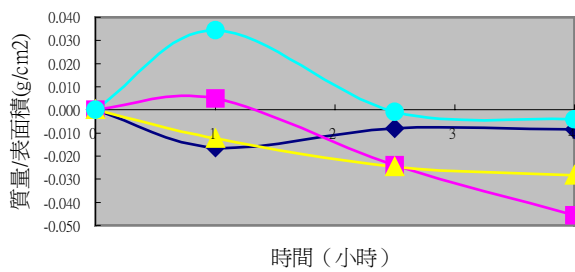
(D)濃度 0.5M—120 小時



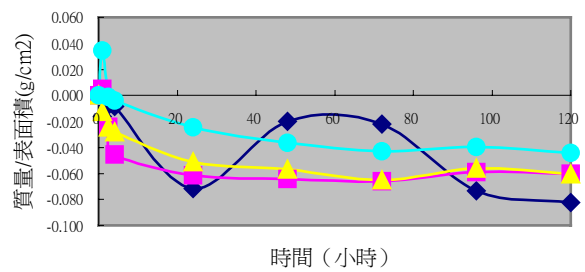
(E)濃度 0.2M—4 小時



(F)濃度 0.2M—120 小時



(G)濃度 0.1M—4 小時



(H)濃度 0.1M—120 小時

在實驗中，方解石丟入硫酸後，即有大量氣體快速產生，而在醋酸中僅能緩慢地產生氣泡（照片七），但質量變化（圖五之B）卻與此結果相左。我們認為方解石在硫酸中的分解量應比在同濃度的醋酸中來得大，但因為硫酸鈣不溶易結晶（照片四）而使質量增加。所以在同濃度下，對方解石的分解速率為：硝酸>鹽酸>硫酸>醋酸。

在短時間（4 小時）內，質量變化大致符合上述的推論，但在低濃度（0.1M）時，質量變化呈現較大的波動變化。我們認為在高濃度時，方解石的分解量遠大於結晶量，因此可以將結晶量的影響忽略。而在低濃度時，分解量變小，而結晶量的影響加重，使得質量變化呈現較大的波動。

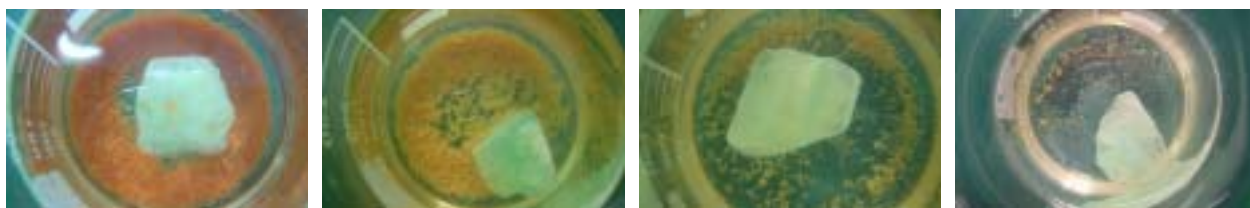
在長時間（120 小時）內，除硫酸溶液外，各酸的單位面積的質量變化量趨於穩定，且質量變化量亦趨於一致。這是因為方解石與硝酸、鹽酸及醋酸反應後，鈣離子被帶走不易產生結晶。此外，三種酸的強度雖有差異，但同濃度同體積的酸所含的氫離子（ H^+ ）數目相同，如果反應時間充足，對方解石的分解量應該相似。

四、沉澱物與溶液顏色的變化：

我們先查閱實驗室內的物質安全資料表及尋問老師，發現方解石與四種酸反應生成鹽類晶體顏色均為無色至白色，水溶液均為無色。但在實驗過程中，我們發現沉澱物與溶液會出現不一樣的顏色變化。

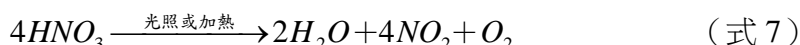
（一）硝酸：

方解石丟入 1M 的硝酸中，在 2 小時後即在礦物表面出現黃色薄膜（照片五），之後脫落後顏色加深為紅橙色（照片六），其它濃度的硝酸也有相似的沉澱物發生，顏色隨濃度降低而變淡（照片八）。



照片八：72 小時硝酸溶液的沉澱物顏色（由左而右，依序為 1M、0.5M、0.2M 及 0.1M）

與老師討論之後，我們認為這並不是硝酸鈣原來的顏色，而是受到硝酸的影響。硝酸是一個不穩定的物質，在常溫下或受熱易分解產生紅棕色的二氧化氮（式7），使硝酸溶液變成黃色，而且濃度愈高反應愈明顯，這也是濃硝酸必須儲存在棕色瓶子的原因。方解石與硝酸反應屬於放熱反應，這些熱使得硝酸分解產生二氧化氮。少量的二氧化氮被方解石表面的碳酸鈣或硝酸鈣吸附，形成黃色薄膜，最後因方解石與硝酸繼續反應而脫落。沉澱物依吸附二氧化氮量的不同，顏色從黃色（量少）到紅橙色（量多）。



(二)鹽酸與醋酸：

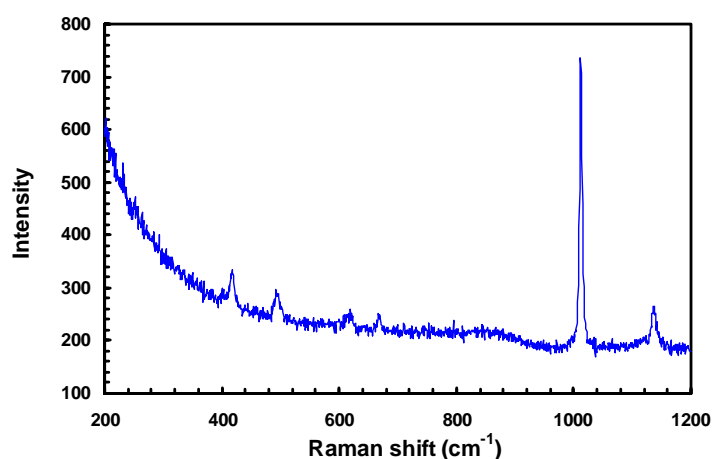
鹽酸溶液顏色，有明顯變黃的現象，高濃度（1M 及 0.5M）初期有黃褐色沉澱物。這可能是因為鹽酸中所含的鐵（Fe）氧化成鐵離子（ Fe^{3+} ）所致。而部分醋酸也有類似的現象，這可能也是鐵氧化造成的，而在醋酸出現的紅色粉狀沉澱，疑似為紅色的氧化鐵（ Fe_2O_3 ，照片九）。



照片九：醋酸溶液的紅色粉狀沉澱

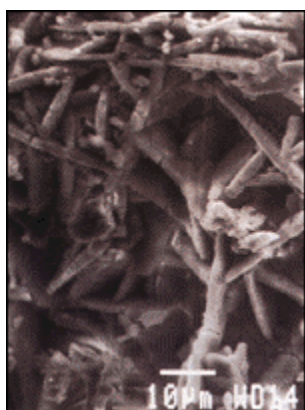
五、綜合討論：

在模擬各種酸對方解石的影響後，我們發現大理岩受酸雨侵蝕後，鈣離子會不斷地被雨水帶走，而導致大理岩的質量減少或形狀的改變，但不會造成大理岩髒污。此外，僅有硫酸溶液中的鈣離子會與硫酸根結合形成不易溶的白色粉狀結晶，我們大膽地推測這些白色的粉狀物質，應該就是造成大理岩表面髒污的元兇。為了進一步了解這些白色粉末，我們委請國立成功大學地球科學系礦物科技研究群利用拉曼光譜儀進行分析（圖六），證實為含水的硫酸鈣（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），即俗稱的石膏（gypsum）。



圖六：石膏的拉曼光譜

這個推論符合國外的相關報導，在直接遭受酸雨沖刷的大理岩表面，鈣離子會被雨水帶走，不易形成石膏，而以分解作用為主造成外觀的破壞。但在未被雨淋的區域，也可能因暴露在二氧化硫氣體下（乾沉降），而易在大理岩表面形成的粉狀石膏薄層，這些石膏並沒有保護大理岩的功能，反而因石膏晶體間呈網狀排列（圖七），具有極佳的滲透性讓酸雨進一步侵蝕內部的大理岩，更可能吸附灰塵與其它懸浮微粒，而使大理岩外觀變黑或污損（圖八）。



圖七：電子顯微鏡下的石膏晶體(USGS 網站圖片)



圖八：美國費城的大理岩柱外側受酸雨淋蝕，內側受石膏層影響而髒污(USGS 網站圖片)

義大利的大衛像（圖九）的污損與二氧化硫有很大的關係，特別是義大利為火山活動頻繁的區域，加上工業革命後的空氣污染，易使大衛像染上一身的髒污。我們在實驗最後烘乾殘留酸液的過程中，發現石膏可溶於熱酸中。1843 年時，首次幫大衛洗澡即利用高濃度的鹽酸來去除表面髒污的石膏薄層，但也造成雕像本身的酸蝕。這次的清洗工作則是利用溫合化學藥劑與蒸餾水混合成的糊狀物來進行，但仍會對雕像有一定程度的影響。



圖九：大衛像

臺灣地區的大理岩雕像或建築髒污現象並不明顯，可能是大理岩設立的時間太短，亦可能是直接受風吹雨打而以分解作用為主。但在可期的未來，這種髒污現象遲早會發生，如何預防或處理，可能是另一個更有發展潛力的課題。

柒、結論：

- 一、酸雨中酸性物質主要對大理岩進行分解作用，並將鈣離子帶走，導致質量的減輕。且酸雨中酸性物質濃度與大理岩單位面積被分解的量成正比。
- 二、酸性物質對大理岩侵蝕性：硝酸 > 鹽酸 > 硫酸 > 醋酸。
- 三、硫酸對大理岩的影響除分解作用外，結晶作用也扮演很重要的角色。受硫酸作用的大理岩易在表面形成不易溶於水的白色粉狀結晶—石膏。
- 四、石膏晶體具有高滲透性與吸附雜質的能力，成為大理岩表面污損的主要原因。

捌：參考文獻：

一、中文部分：

1. 朱靜江（民 86）。**岩石與礦物圖鑑**。臺北市：貓頭鷹。（原著出版年：1992 年）
2. 梁繼文（民 73）。**礦物學（上）**。臺北市：五南。
3. 郭重吉（民 94）。**國民中學自然與生活科技第四冊**。臺南市：南一。
4. 黃怡禎（民 91）。**礦物學**。臺北市：地球科學文教基金會。（原著出版年：1993 年）

二、英文部分：

1. Casidy, Rachel and Regina Frey (1998) Acid rain: Inorganic Reactions Experiment, Washington University, from <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Water/FreshWater/acidrain.html>

三、網路資料：

1. USGS- Acid Rain and Our Nation's Capital : <http://pubs.usgs.gov/gip/acidrain/index.html>

玖、實驗過程觀察紀錄

附表一：各酸的化學組成

硫酸 H ₂ SO ₄	98.08	硝酸 HNO ₃	63.02
assay	95.97%	assay	69.71%
residue on ignition	0.001%	residue on ignition (as sulphate)	0.001%
arsenic (As)	0.000005%	iron (Fe)	0.0002%
iron (Fe)	0.0002%	heavy metal (as Pb)	0.0001%
heavy metal (as Pb)	0.0005%	chloride (Cl)	0.0002%
chloride (Cl)	0.0001%	sulphate (SO ₄)	0.0005%
nitrate (NO ₃)	0.0001%		
鹽酸 HCl	36.46	硫酸 H ₂ SO ₄	60.05
assay	37%	assay	99.7%
residue on ignition	0.0005%	non-volatile matter	0.003%
arsenic (As)	0.00001%	arsenic (As)	0.0002%
iron (Fe)	0.0001%	iron (Fe)	0.0002%
heavy metal (as Pb)	0.0005%	heavy metal (as Pb)	0.0002%
sulphate (SO ₄)	0.0002%	chloride (Cl)	0.0005%
		sulphate (SO ₄)	0.0005%
		KMnO ₄ red.matter (as HCOOH)	0.01%

附表二：方解石在各種酸中反應狀況

測量時間	反應時間 (dd:hh:mm)	殘留質量 (g)	質量/表面積 (g/cm ²)	測量時間	反應時間 (dd:hh:mm)	殘留質量 (g)	質量/表面積 (g/cm ²)
硫酸 1M				硫酸 0.5M			
4/30 10:06:30	00:00:00	42.053	0.000	4/30 10:03:30	00:00:00	30.495	0.000
4/30 11:08:48	00:01:02	42.095	0.001	4/30 11:03:30	00:01:00	30.145	-0.011
4/30 12:45:30	00:02:39	42.045	0.000	4/30 12:40:30	00:02:37	30.385	-0.003
4/30 14:21:50	00:04:15	41.925	-0.005	4/30 14:16:30	00:04:13	30.385	-0.003
5/1 12:27:30	01:02:21	41.985	-0.002	5/1 12:30:30	01:02:27	30.385	-0.003
5/2 12:25:30	02:02:19	42.185	0.005	5/2 12:27:30	02:02:24	30.275	-0.007
5/3 11:52:30	03:01:46	42.065	0.000	5/3 11:56:30	03:01:53	30.305	-0.006
5/4 12:18:30	04:02:12	42.535	0.017	5/4 12:22:30	04:02:19	30.535	0.001
5/5 12:16:30	05:02:10	42.470	0.015	5/5 12:25:30	05:02:22	30.670	0.006
硫酸 0.2M				硫酸 0.1M			
4/30 10:09:30	00:00:00	27.143	0.000	4/30 10:12:30	00:00:00	18.007	0.000
4/30 11:11:20	00:01:01	26.975	-0.006	4/30 11:15:00	00:01:02	17.695	-0.016
4/30 12:50:30	00:02:41	26.985	-0.006	4/30 12:54:30	00:02:42	17.855	-0.008
4/30 14:24:30	00:04:15	26.995	-0.005	4/30 14:27:45	00:04:15	17.845	-0.008
5/1 12:34:30	01:02:25	26.890	-0.009	5/1 12:38:30	01:02:26	16.625	-0.072
5/2 12:33:30	02:02:24	26.805	-0.012	5/2 12:37:30	02:02:25	17.625	-0.020
5/3 12:00:00	03:01:50	26.825	-0.011	5/3 12:06:00	03:01:53	17.585	-0.022
5/4 12:27:30	04:02:18	26.895	-0.009	5/4 12:31:30	04:02:19	16.595	-0.073
5/5 12:28:30	05:02:19	26.980	-0.006	5/5 12:31:30	05:02:19	16.420	-0.082

測量時間	反應時間 (dd:hh:mm)	殘留質量 (g)	質量/表面積 (g/cm ²)	測量時間	反應時間 (dd:hh:mm)	殘留質量 (g)	質量/表面積 (g/cm ²)
硝酸 1M				硝酸 0.5M			
4/30 10:15:30	00:00:00	35.200	0.000	4/30 10:18:30	00:00:00	30.523	0.000
4/30 11:19:50	00:01:04	26.245	-0.366	4/30 11:25:00	00:01:06	26.145	-0.170
4/30 13:00:30	00:02:45	25.665	-0.390	4/30 13:05:30	00:02:47	25.875	-0.180
4/30 14:33:00	00:04:17	25.525	-0.396	4/30 14:36:20	00:04:17	25.685	-0.188
5/1 12:42:30	01:02:27	25.395	-0.401	5/1 12:52:30	01:02:34	21.570	-0.347
5/2 12:43:30	02:02:28	25.235	-0.408	5/2 12:51:30	02:02:33	25.415	-0.198
5/3 12:23:00	03:02:07	25.225	-0.408	5/3 12:26:30	03:02:08	25.425	-0.198
5/4 12:34:30	04:02:19	25.305	-0.405	5/4 12:37:30	04:02:19	25.545	-0.193
5/5 12:37:30	05:02:22	25.370	-0.402	5/5 12:41:30	05:02:23	25.560	-0.192
硝酸 0.2M				硝酸 0.1M			
4/30 10:21:30	00:00:00	23.657	0.000	4/30 10:24:30	00:00:00	17.557	0.000
4/30 11:30:00	00:01:08	22.525	-0.051	4/30 11:36:40	00:01:12	17.645	0.005
4/30 13:16:30	00:02:55	22.375	-0.058	4/30 13:19:30	00:02:55	17.125	-0.024
4/30 14:40:15	00:04:18	21.865	-0.081	4/30 14:44:30	00:04:20	16.735	-0.046
5/1 12:55:30	01:02:34	16.510	-0.324	5/1 13:10:30	01:02:46	16.445	-0.062
5/2 12:54:30	02:02:33	21.525	-0.097	5/2 13:02:30	02:02:38	16.395	-0.064
5/3 12:29:30	03:02:08	21.475	-0.099	5/3 12:33:30	03:02:09	16.365	-0.066
5/4 12:40:30	04:02:19	22.265	-0.063	5/4 12:42:30	04:02:18	16.495	-0.059
5/5 12:43:30	05:02:22	21.620	-0.092	5/5 12:46:30	05:02:22	16.470	-0.060

測量時間	反應時間 (dd:hh:mm)	殘留質量 (g)	質量/表面積 (g/cm ²)	測量時間	反應時間 (dd:hh:mm)	殘留質量 (g)	質量/表面積 (g/cm ²)
鹽酸 1M				鹽酸 0.5M			
4/30 10:27:30	00:00:00	33.817	0.000	4/30 10:30:30	00:00:00	29.910	0.000
4/30 11:39:40	00:01:12	25.755	-0.316	4/30 11:45:10	00:01:14	26.075	-0.133
4/30 13:25:30	00:02:58	25.425	-0.329	4/30 13:31:30	00:03:01	25.815	-0.142
4/30 14:47:30	00:04:20	25.815	-0.313	4/30 14:53:30	00:04:23	25.695	-0.146
5/1 13:08:30	01:02:41	24.995	-0.345	5/1 13:16:30	01:02:46	25.475	-0.154
5/2 13:07:30	02:02:40	25.015	-0.345	5/2 13:11:30	02:02:41	25.465	-0.154
5/3 12:36:30	03:02:09	25.035	-0.344	5/3 12:39:30	03:02:09	25.465	-0.154
5/4 12:45:30	04:02:18	25.145	-0.340	5/4 12:51:30	04:02:21	25.595	-0.150
5/5 12:49:30	05:02:22	25.110	-0.341	5/5 12:53:30	05:02:23	25.590	-0.150
鹽酸 0.2M				鹽酸 0.1M			
4/30 10:33:30	00:00:00	22.582	0.000	4/30 10:36:30	00:00:00	14.370	0.000
4/30 11:51:00	00:01:17	21.845	-0.036	4/30 11:55:20	00:01:18	14.195	-0.012
4/30 13:40:30	00:03:07	21.125	-0.071	4/30 13:45:30	00:03:09	14.025	-0.025
4/30 14:58:30	00:04:25	21.025	-0.076	4/30 15:01:30	00:04:25	13.975	-0.028
5/1 13:36:30	01:03:03	20.665	-0.094	5/1 13:45:30	01:03:09	13.655	-0.051
5/2 13:16:30	02:02:43	20.585	-0.098	5/2 13:21:30	02:02:45	13.575	-0.057
5/3 12:43:30	03:02:10	20.535	-0.100	5/3 12:45:30	03:02:09	13.455	-0.065
5/4 12:54:30	04:02:21	20.715	-0.091	5/4 12:59:30	04:02:23	13.585	-0.056
5/5 12:56:30	05:02:23	20.680	-0.093	5/5 12:59:30	05:02:23	13.520	-0.061

測量時間	反應時間 (dd:hh:mm)	殘留質量 (g)	質量/表面積 (g/cm ²)	測量時間	反應時間 (dd:hh:mm)	殘留質量 (g)	質量/表面積 (g/cm ²)
醋酸 1M				醋酸 0.5M			
4/30 10:39:30	00:00:00	30.663	0.000	4/30 10:42:30	00:00:00	27.950	0.000
4/30 11:58:50	00:01:19	29.525	-0.051	4/30 12:05:00	00:01:22	26.665	-0.052
4/30 13:51:30	00:03:12	28.485	-0.097	4/30 13:55:30	00:03:13	25.935	-0.082
4/30 15:04:30	00:04:25	28.065	-0.116	4/30 15:07:30	00:04:25	25.665	-0.093
5/1 13:52:30	01:03:13	25.435	-0.234	5/1 13:59:30	01:03:17	23.945	-0.162
5/2 13:25:30	02:02:46	24.665	-0.268	5/2 13:28:30	02:02:46	23.725	-0.171
5/3 12:51:30	03:02:12	24.035	-0.297	5/3 12:56:30	03:02:14	23.625	-0.175
5/4 13:02:30	04:02:23	23.755	-0.309	5/4 13:05:30	04:02:23	23.535	-0.179
5/5 13:01:30	05:02:22	23.520	-0.320	5/5 13:03:30	05:02:21	23.430	-0.183
醋酸 0.2M				醋酸 0.1M			
4/30 10:45:30	00:00:00	19.228	0.000	4/30 10:48:30	00:00:00	9.650	0.000
4/30 12:14:00	00:01:28	19.050	-0.010	4/30 12:20:30	00:01:32	10.195	0.034
4/30 14:00:30	00:03:15	18.545	-0.039	4/30 14:09:50	00:03:21	9.635	-0.001
4/30 15:13:30	00:04:28	18.385	-0.048	4/30 15:16:30	00:04:28	9.585	-0.004
5/1 14:03:30	01:03:18	17.735	-0.085	5/1 14:06:30	01:03:18	9.265	-0.024
5/2 13:31:30	02:02:46	17.565	-0.095	5/2 13:34:30	02:02:46	9.075	-0.036
5/3 13:00:30	03:02:15	17.475	-0.100	5/3 13:03:30	03:02:15	8.970	-0.043
5/4 13:07:30	04:02:22	17.445	-0.102	5/4 13:10:30	04:02:22	9.025	-0.040
5/5 13:10:30	05:02:25	17.440	-0.102	5/5 13:12:30	05:02:24	8.950	-0.044

評 語

031735 誰讓大衛變髒了？-酸雨對大理岩表面髒污化的影響探討

1. 研究動機佳。
2. 酸雨的研究對象可以更週全。例如酸雨的由來與成份的說明。
3. 大理岩表面的變化之觀察，可以更深入，以求說明完整的故事。
4. 有關資料的取得與分析，應避免超越程度太多。