

文章编号:1005-1538(2012)02-0050-06

山东青州香山汉墓出土西汉彩绘陶器腐蚀病害及其机理分析

党小娟^{1,3} 容波^{2,4} 段萍⁵ 李华^{2,4} 周麟麟⁶

(1. 砖石质文物保护国家文物局重点科研基地, 陕西西安 710075; 2. 陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地, 陕西西安 710600;
3. 陕西省文物保护研究院, 陕西西安 710075; 4. 陕西省秦始皇兵马俑博物馆, 陕西西安 710600;
5. 深圳市中英街历史博物馆, 广东; 6. 山东省青州市博物馆, 山东青州 262500)

摘要: 为保护山东青州香山汉墓出土大量精美的西汉彩绘陶器, 针对出土器物的腐蚀病害现状, 运用 X-射线衍射分析和偏光显微分析等技术手段, 对出土彩绘陶器表面的白色盐分产物和陶片本体进行了检测。检测结果表明, 表面盐分产物成分为碳酸钙和硫酸钙; 该批陶器烧制材料主要由砂屑及粘土构成, 所用粘土为岩土矿长期风化的积聚产物; 制作工艺以模为主, 模、塑结合; 并结合以上的几种分析结果对其腐蚀病害及产生机理进行了论述, 发现陶器表面风化是云母类矿物内部化学键断裂以及保存环境中的可溶盐的破坏应力所致。本研究结果为彩绘陶器保护修复提供了科学依据。

关键词: 彩绘陶器; 盐分; X-射线衍射分析; 偏光显微分析

中图分类号: K876.3 **文献标识码:** A

0 引言

2006年6月, 在山东省青州香山汉墓附近发现一处陪葬坑, 出土了大量的彩绘陶俑、陶器。香山汉墓为“甲”字型大型土坑竖穴墓, 年代属西汉中前期。

从陪葬坑出土器物看(图1), 陪葬题材多样, 器物种类丰富, 质地以陶器为主, 包括成套的礼器、马车以及彩绘俑。

为了保护这批珍贵文物, 针对陶器普遍存在的表面白色物进行了取样分析, 同时对器物腐蚀病害及其机理进行了研究, 并对后期陶器的保存环境提出了合理建议。

1 出土彩绘陶器保存状况

香山汉墓陪葬坑发掘时, 正值青州一年中最炎热的季节, 气温最高达 42℃, 湿度最高时达 96%, 最低时达 30%, 而且温湿度变化幅度大。由于陪葬坑四周没有树木遮挡, 土壤内水分蒸发过快, 直接影响了陶器内的含水量, 在发掘过程中暴露在外的彩绘很快地开始卷曲。



图1 香山汉墓陪葬坑考古发掘现场

Fig.1 Excavation Site of Xiangshan Han Tomb

彩绘陶器出土时大多器物已破损, 其中陶质礼器多发生碎裂, 陶马则多从原分步制作的结合部断开(如马头、马腿分别从与躯干的结合部断开), 而其他的陶器破损程度各异; 陶马、陶俑、耳

收稿日期: 2010-07-14; 修回日期: 2011-11-24

基金项目: 国家科技支撑计划项目资助(2010BAK67B12), 陕西省文物局文物保护科学技术研究课题资助(2011-K-001)。

作者简介: 党小娟(1972—), 女, 1995年毕业于西北大学文物保护工程专业, 现就职于陕西省文物保护研究院, 副研究员, 主要从事金属类文物以及彩绘类文物的材料及工艺分析。通信地址: 西安市科技一路35号 邮编: 710075 E-mail: 310989242@qq.com xj_dang@yahoo.com.cn

杯、卮等器物表面彩绘起翘、卷曲、脱落、颜料褪变色等劣化现象严重,部分彩绘陶器表面的颜料层甚至已从陶基体表面呈片状整体脱落。从目前器物的保存现状看,器物表面腐蚀病害相当严重,已对彩绘层构成了严重威胁,尤其是很多陶马、陶俑、立俑表面出现了有大量质地坚硬的白色污染物,在陶器断裂、缝隙等处更为常见和严重。这不仅严重影响了彩绘陶器外观形貌,而且对陶质彩绘文物的长期保存极为不利(图2~4)。



图2 彩绘陶器表面的白色物质

Fig. 2 White substance left on the surface of polychromy pottery



图3 彩绘陶马马腿表面的白色物质

Fig. 3 White substance left on the surface of leg



图4 彩绘陶马腹部表面的白色物质

Fig. 4 White substance left on the surface of abdominal

2 陶器病害分析

2.1 病害类型

2.1.1 破损、断裂、划痕、裂缝 这些属于机械损伤,因外力作用如撞击、倾倒、跌落和自身结构等方面的影响下,大量陶器发生断裂与残损,陶器出现明显位移、错位,裂隙交切、贯穿整体,威胁到陶器的整体稳定。

2.1.2 彩绘起翘、卷曲、脱落 陶器中的彩绘层由于胶结质老化及自然风化,在发掘现场,器物出土后彩绘颜料层很快就出现卷曲、起翘、脱落现象。虽然,在发掘现场已作过初步保护处理,但所选用的保护方法和保护剂对含有生漆底层的彩绘保护效果不佳,而且给进一步的保护工作带来不便。若不及时采取措施,随着器物的干燥,这些彩绘很快就会荡然无存。

2.1.3 颜料褪变色 褪变色一方面是颜料脱落,另一方面可能是环境因素变化所致。经过精细观察,此批文物出现的色彩变浅、变淡现象,大多属于颜料层干燥后的自然现象,部分属于颜料脱落所致。

2.1.4 盐析污染 陶器文物在其长期保存过程中,由于受外界自然因素的作用,陶器内部毛细水与可溶盐活动,导致可溶盐在陶器表面富集,致使陶器表面酥碱发白。多发生于质地较为酥松的文物表层,陶器有薄弱夹杂的部位最为常见和严重。

2.1.5 表面沉积物 陶质文物表面粘有不同程度的污垢和覆盖凝结物,多为文物表面覆盖的土层、颗粒较大的粘土,以及硫酸盐、硅酸盐等物质,另外还有部分表面沉积物是为埋藏环境中的锈斑、油污斑、动植物和微生物繁殖和腐烂后遗留的印迹等。

2.2 陶器表面白色腐蚀产物的X射线衍射分析

2.2.1 样品采集 采样时明确检测目标,所取样品能够尽量满足研究的需要。尽量选择残器或破损器物不被注意的部位采样,不要对器物纹饰和重要部位造成损伤,准确记录样品位置。因此,在彩绘陶器表面泛白处刮取少量“盐分”,泛白的面积尽可能选多个点面,使用毛刷收集1~2g样品。

2.2.2 分析方法 采用X衍射分析方法,分析盐份的物质成分,为除盐方法的选择做好准备。

选用日本产的理学Dmax-2500型X射线衍射仪分析,其测试条件为:管压40kV,管流100mA,Cu.K α 靶,发射狭缝D.S 1°,接收狭缝R.S 0.3mm,正比计数管探测器。

2.2.3 分析结果 X射线衍射分析结果见表1和图5~9所示。结果表明,陶器表面的白色腐蚀矿物主要成分为碳酸钙、硫酸钙。

表 1 香山汉墓出土彩绘陶器表面盐份 XRD 分析

Table 1 The X-ray diffraction analysis result of salts on the surface of polychromy pottery excavated in Xiangshan Han tomb

样品编号	样品描述	分析结果
LH1	彩绘陶鼎表面富集的白色物质	方解石、云母、石英石
LH2	彩绘陶马 K1②区 2:105 马腿表面富集的白色物质	石膏、云母、石英石
LH3	彩绘耳杯底部表面富集的白色污染物	方解石、云母、石英石、高岭石
LH4	彩绘陶马 K1②区 5:415 马腿表面富集的白色物质	石膏、云母、石英石、高岭石
LH5	彩绘陶俑俑身表面富集的白色污染物	方解石、云母、伊利石

备注: 以上样品大多为在器物机械清理过程中获得。

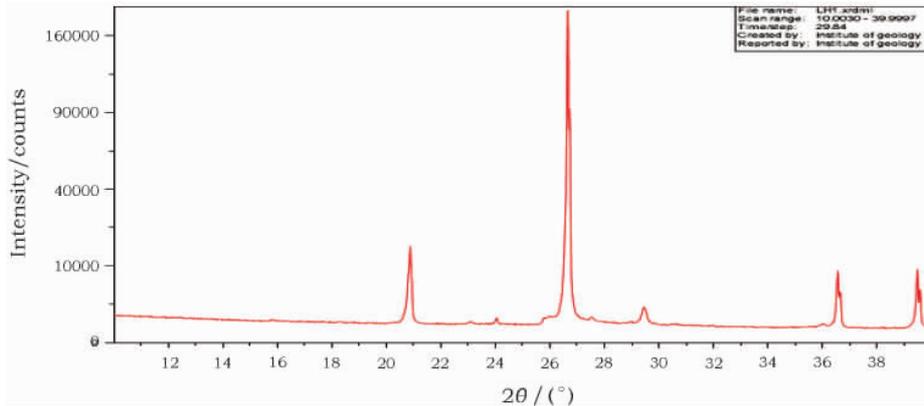


图 5 样品 LH-1 X-射线衍射分析谱图

Fig. 5 The X-ray diffraction analysis result of sample No. LH-1

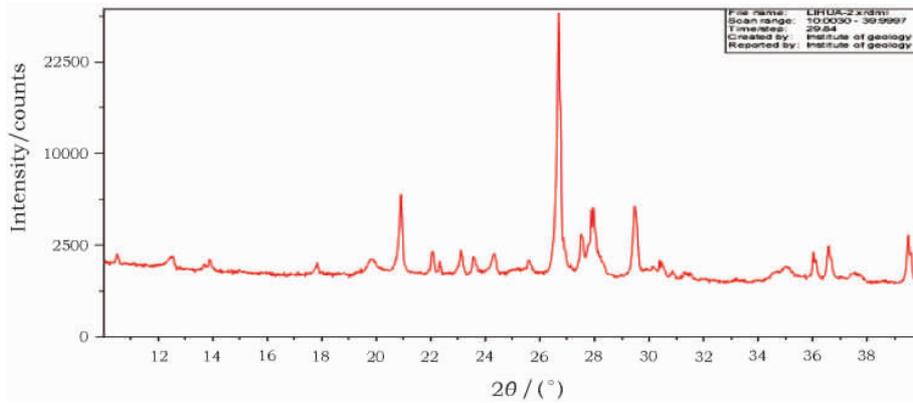


图 6 样品 LH-2 X-射线衍射分析谱图

Fig. 6 The X-ray diffraction analysis result of sample No. LH-2

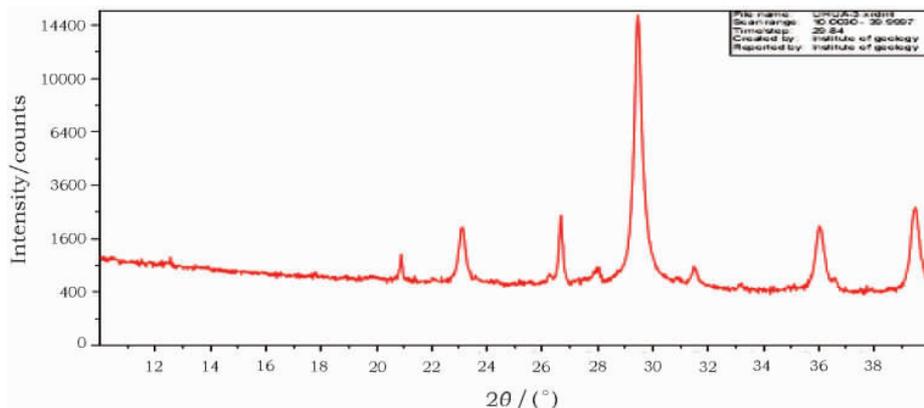


图 7 样品 LH-3 X-射线衍射分析谱图

Fig. 7 The X-ray diffraction analysis result of sample No. LH-3

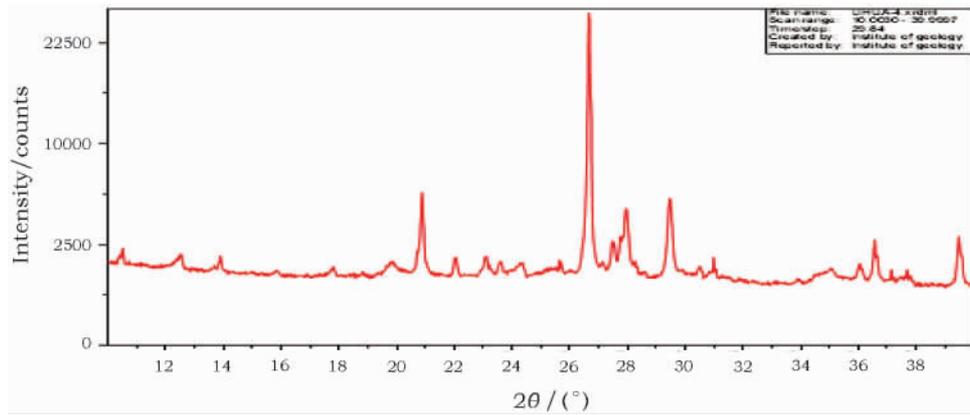


图 8 样品 LH-4 X-射线衍射分析谱图

Fig. 8 The X-ray diffraction analysis result of sample No. LH-4

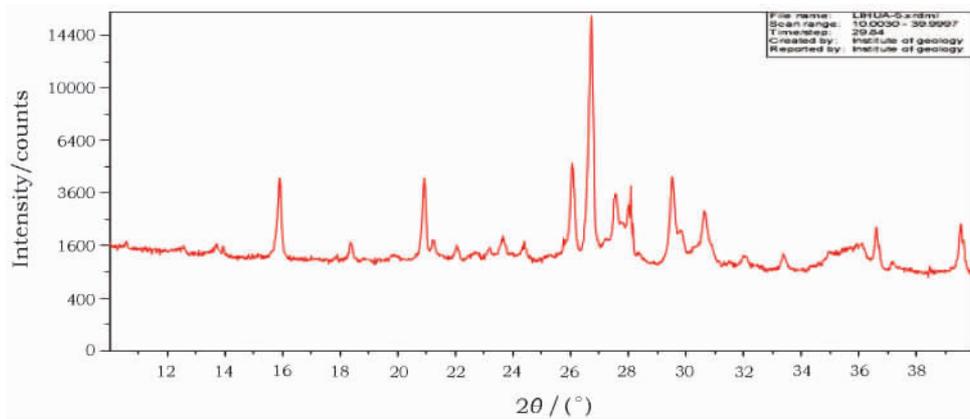


图 9 样品 LH-5 X-射线衍射分析谱图

Fig. 9 The X-ray diffraction analysis result of sample No. LH-5

2.3 陶片的偏光显微分析

2.3.1 样品采集 香山汉墓出土 3 块残陶片, 具体采样情况见下表 2。

表 2 采样位置记录表

Table 2 The samples documents from polychrome pottery excavated in in Xiangshan Han tomb

序号	样品描述	分析编号
1	山东青州香山汉墓出土残破陶片, 不规则形, 无彩绘 2 × 3 × 4 厘米	001/08
2	山东青州香山汉墓出土残破陶片, 不规则形, 无彩绘 2 × 4 × 1 厘米	002/08
3	山东青州香山汉墓出土残破陶片, 不规则形, 无彩绘 2 × 2 × 1 厘米	003/08

2.3.2 制样方法 样品制备步骤分为切片、磨片、抛光、固化等。运用偏光显微镜来研究香山汉墓出土陶片的光学性质时, 首先要把陶片制成薄片。制样设备有 SPQJ-300 型切片机(用于切割大块试样)、SMJ 型自动磨片机(用于粗磨、细磨)、SPT-250 型调速抛光机(用于抛光)、202-OA 型数显

电热恒温干燥箱中, 在 60 ~ 70°C 温度下, 烘干 4 ~ 5 小时真空恒温箱(用于试样烘干、固化)、电炉、玻璃等。从残破陶俑的不同部位中选取样品, 用切片机切割时确保原样显微结构或存在的缺陷不受影响, 同时须不断用水冲洗冷却, 使得试样的残渣碎屑不会到处飞溅。由于陶片本身疏松多孔, 为了使切割好的陶片在研磨过程中不受损伤, 必须用环氧树脂及邻苯二甲酸酐进行浸渗、固化以提高其强度。浸渗、固化过程中需将样品放入真空恒温箱, 一段时间后取出进行研磨处理, 然后进行粘片, 作为盖玻片。

2.3.3 分析结果 样品在尼康 Eclipse E600POL 型偏光显微镜下观察到的结果如图 10 ~ 12。

样品 001/08 原始组成: 大致由 30% ~ 40% 粉砂和 60% ~ 70% 粘土杂基组成, 其次为石英、云母、岩屑等。岩屑为粘土或火山灰, 常有较高磨圆度, 而前述矿物碎屑则为棱角状、尖棱角状。此外, 还见少量碳酸岩碎屑, 有的似结核, 粒径在 1mm 以上, 镜下还可见有少量暗色副矿物。原始成分为粉砂质粘土。后期改造特征: 出现内核外环构造, 外环宽

2~4mm,颜色红褐色,比内核深,二者界限明显,可能是风化氧化所致;碳酸盐碎屑内析出;内核中出现孔隙,内径0.2~1.5mm不等,常沿长轴定向排列。其形成在制作和烧制过程中都可能有,在外环中出现平行四周的裂隙,宽约0.02~0.05mm、长约0.2~2mm不等,互不连接。基质及粘土杂基似发生玻璃化或熔解,常分解二部分主体为因析氧化铁而变成不透明一半透明物质。浅色部分主宽0.02mm,长0.1~0.2mm左右蠕虫体,定向性排列,均质体间或玻璃体,从内到边缘有增多趋势。

样品002/08原始组成:有两部分,一部分为粉砂质粘土,大致由20%~30%粉砂和70%~80%粘土组成。碎屑粒径小于0.05mm,由长石、石英和云母组成。由于与基质反应界限也不十分清晰,外环也少见棱角状。另一部分为中粗砂级碎屑,很可能人工混入或掺合的,粒径约为0.2~0.8mm,主要是长石和石英组成,还有部分岩屑(花岗岩、火山岩),少量云母、磷灰石、电气石、角闪石等,还有几粒碳酸盐碎屑。

后期改造(加温或烧制,电化学)特征:出现不完全环带,氧化铁增高、颜色加深;碳酸盐碎屑与基质反应出现多个环带,碳酸盐矿物微粒化、析出氧化铁;有玻璃化现象,向均质体过渡。

样品003/08原始组成:大致由25%~35%粉砂碎屑和65%~75%粘土组成,碎屑主要由长石、石英,其次云母组成,镜下还可见少量岩屑,副矿物有电气石、辉石等。碎屑分选性中一较好。碎屑磨圆度多为次棱角状,少量次圆状、棱角状。原始成分为粉砂质粘土。后期加工或风化特征:出现不完全内核、外环构造;内部出现孔隙,大致定向排布;粘土局部出现玻璃化现象,浅色暗色发生分异,局部出现浅色蠕虫体。

偏光显微镜研究分析可以得出以下结论:

1) 陶俑主要成分由砂屑及粘土构成,砂屑含量大约为25%左右,主要成分为石英、长石、云母和岩屑等,且砂屑形状多呈棱角状,粘土含量大约为60%左右。

2) 手工制作的陶俑,结构不够均匀致密,其内部基质气孔个体差异较大,气孔较多而且小,含量为5%左右,呈现不规则形。陶片中的孔隙促使盐易于随着水分渗入内部,若温度和湿度反复变化,可溶性盐结晶析出,导致可溶盐损害。同时发现手指边缘等残损严重且裂痕较多的部位,有风化、酥粉损害陶片的痕迹。

3) 香山汉墓出土彩绘陶器的制作工艺,以模为主,模、塑结合。躯干用泥条盘筑而成,头、手、足、躯干等部位合模制作、套合、粘接定型,再于表面覆

加一层细泥,抹光后运用塑、捏、堆、贴、刻、画等相结合的艺术手法进行细部雕饰。

4) 烧制陶俑所用的材料—粘土,并非普通土壤,实质上是岩土矿长期风化而积聚的产物,是由多种硅酸盐矿物质按一定比例组成的。

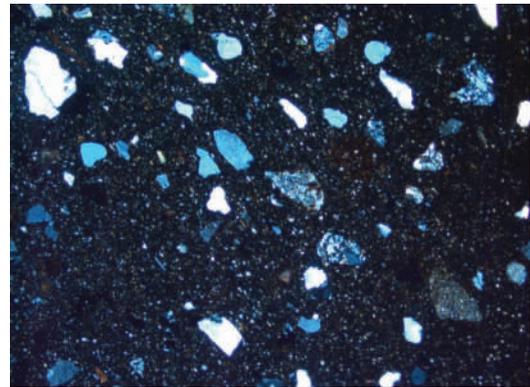


图 10 001/08 偏光显微照片

Fig. 10 PLM photo of the sample No. 001/08

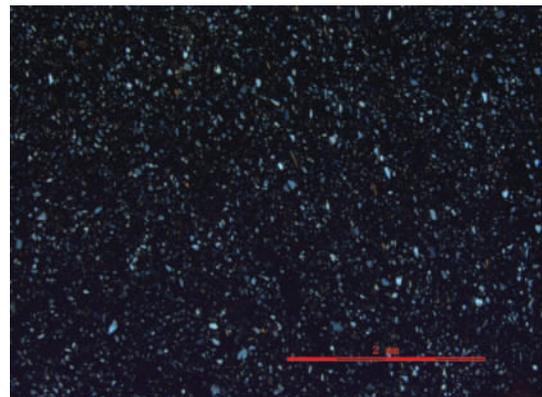


图 11 002/08 偏光显微照片

Fig. 11 PLM photo of the sample No. 002/08

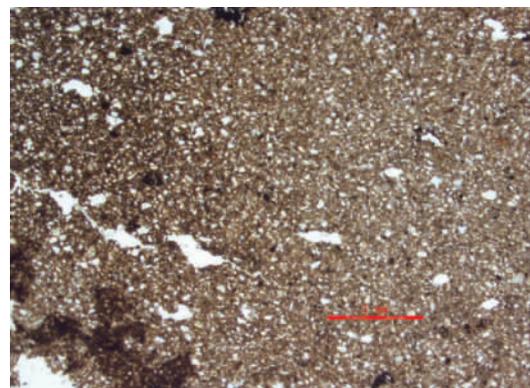


图 12 003/08 偏光显微照片

Fig. 12 PLM photo of the sample No. 003/08

3 腐蚀病害机理分析

陶器疏松多孔,土壤环境对其表面影响很大,表

层沉积物可深入或部分沉积于器物表面形成硬质垢状物,同时陶土富含石灰石、方解石等碳酸钙矿物,在烧制过程中,陶土中的碳酸钙分解释放二氧化碳后,留下的氧化钙将继续吸收水分,使其体积膨胀,膨胀过程中所产生的内应力足以使陶器胎体破碎。此外,陶土中富含石膏质物质也会产生类似破坏效果,而二氧化碳的释放又可使陶器的孔隙率增大,导致胎体疏松,强度降低;与此同时,埋藏环境的有害杂质随水份又可乘隙而入,导致其它的化学损害。

通过偏光显微分析可知这批彩陶器物本身结构不够均匀致密,其内部基质气孔个体差异较大,气孔较多而且小,含量为5%左右,呈现不规则形。陶片中的孔隙促使盐分易于随着水分渗入内部,若温度和湿度反复变化,可溶性盐结晶析出,导致可溶盐损害。再加之陶器本体发生风化的腐蚀机理是云母类矿物发生化学键的断裂。由于伊利石、高岭石、蒙脱石与水的反应会产生大量-OH,其反应后产物为 SiO_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 很容易随着水的迁移而流失,造成云母等类矿物的含量减少,致使器物表面疏松。^[1]

因而这批玻璃化程度不高的陶器,环境中的水分和本体的结构是造成其病害产生的根本原因。盐分随着水分通过孔隙进入陶器内部,水与盐分长时间的活动、沉积、积累,并随着潮气变化,盐分反复溶解、再结晶,导致盐分在陶器表面富集致使陶器表面酥碱发白。当器物表面盐分积累到一定程度,会形成较大的

晶体,对陶器构成严重危害;加之在低温条件下,吸附的水容易结霜膨胀,产生破坏性应力,若结霜现象反复发生,最终就会导致陶器表面发生酥粉。

4 结 论

XRD分析检测表明,香山汉墓出土彩绘陶器表面盐害的主要组成物质是碳酸钙和硫酸钙,由陶器多孔的物理性质以及陶土的物化性质决定,水分和可溶盐的共同作用是陶器病害腐蚀的根本原因。

针对彩绘陶器的特点,为了使其处于良好的保存环境,较为适宜的温度范围为 $14 \sim 24^\circ\text{C}$,温度日波动 $\leq 5^\circ\text{C}$;相对湿度范围 $45\% \sim 60\%$,湿度变化 $\leq 5\%$ 。另外,室内应使用空气过滤设备,减少空气中的有害气体和颗粒物,照明用光导纤维,灯光照度应小于 50Lux ,以能看清文物为准,避免在彩绘表面造成盐析,应注意定期观察和维护。

致谢:青州市博物馆馆长王瑞霞女士在样品采集、分析研究过程中给予大力帮助,特此感谢!

参考文献:

- [1] 雷勇,原思训,郭宝发. 秦兵马俑表层风化状况的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2004, 16(4): 36-42.
LEI Yong, YUAN Si-xun, GUO Bao-fa. Study on the weathering of Emperor Qin Terracotta [J]. Sci Coserv Archaeol, 2004, 16(4): 36-42.

Research on the mechanism of deterioration of polychrome pottery excavated from a Han Dynasty tomb in Xiangshan, Qingzhou

DANG Xiao-juan^{1,3}, RONG Bo^{2,4}, DUAN Ping⁵, LI Hua^{2,4}, ZHOU Lin-lin⁶

- (1. Key Scientific Research Base of Ancient Bricks and Stone Conservation, State Administration for Cultural Heritage, Xi'an 710075, China; 2. Key Scientific Research Base of Ancient Polychrome Pottery Conservation, State Administration for Cultural Heritage, Lintong 710600, China; 3. Xi'an Conservation and Restoration Center, Xi'an 710075, China; 4. The Museum of Terracotta Warriors and Horses of Emperor Qin Shihuang, Lintong 710600, China; 5. The Sino-England Avenue History Museum, Shenzhen 518081, China; 6. Qingzhou Museum, Qingzhou 262500, China)

Abstract: Large quantities of polychrome pottery were excavated from a Han Dynasty tomb in Xiangshan (Xiang Mountain), Qingzhou of Shandong Province. To decide how best to preserve these relics, based on their states of deterioration, the white salts on the surfaces and the bodies of the polychrome pottery objects were studied by X-ray diffraction (XRD) and polarized light microscopy (PLM). These studies showed that the salts are mostly calcium carbonate and calcium sulphate. The body of the polychrome pottery is composed of sand and clay. The clay used is a product of long-term weathering of a clay mineral. The analytical results revealed the production process includes mostly modeling, supported with modeling and sculpturing. The mechanism of deterioration is also discussed based on the results. The surface weathering of the pottery results from the broken chemical bonds within the mica minerals and damage due to the soluble salts from the preservation environment. This research provides important information for conservation and restoration of polychrome pottery.

Key words: Polychrome pottery; Salts; X-ray diffraction; Polarized light microscopy (责任编辑 潘小伦)