

汉代陶罐表面结晶盐的成因及其腐蚀机理

荆海燕¹, 付文斌¹, 马 芬², 郑丽珍³

(1. 陕西历史博物馆, 西安 710061; 2. 西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127;

3. 西安文理学院历史文化旅游学院, 西安 710065)

摘 要: 为揭示陶罐表面结晶盐成因与腐蚀机理, 利用超景深显微镜(DM)、离子色谱仪(IC)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、X 射线衍射仪(XRD)等分析了陶罐表面盐分的化学组成和微观形貌。结果显示, 表面结晶盐主要是氯化钠, 结晶盐已引起陶罐表面胎体粉化脱落。盐分的主要来源, 既有埋藏环境的土和地下水, 也有降尘。同时保存环境温湿度的变化较大, 诱发了陶罐表面盐分反复发生溶解结晶产生盐害。通过 NaCl 的饱和溶解度和结晶学分析, 发现相对陶罐所处环境中温度的变化, 相对湿度的变化对 NaCl 浓度变化影响较大, 产生的结晶负压大。胎体粉化脱落主导因素为 NaCl 结晶产生的结晶应力。在此基础上提出保护性建议。

关键词: 陶器; 可溶盐; 分析

中图分类号: K854.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2024)10-0008-06

陶器历史悠久, 种类丰富, 是博物馆陈列展览的重要组成部分。陶器由黏土烧制而成, 烧结温度不高, 一般为 700~1 000 °C^[1]。由于其自身的多孔性结构, 容易受外部环境的影响, 出现一些病害。结晶盐就是常见的病害之一^[2]。盐分会导致胎体颗粒间的结合力降低, 使文物本体强度下降, 甚至会导致文物本体酥粉瓦解。赵静等^[3]对陕西宝鸡陇县釉陶文物酥粉病害的研究发现, 可溶盐 NaCl、NaNO₃ 和含水的 CaCl₂ 是导致酥粉的内在原因。党小娟等^[4]对山东青州香山汉墓出土西汉彩绘陶器表面风化进行了论述, 发现保存环境中的可溶盐是导致陶器表面风化的因素之一。对汉阳陵陶质文物表面风化返碱的研究发现硫酸盐是造成文物风化返碱的主要原因^[5]。鉴于盐分对陶质文物造成的破坏, 盐的成分分析结果对明确其产生原因和制定保护修复方案具有重要的指导意义。

分析结晶盐常用的检测方法有离子色谱^[6]、X 射线衍射^[7]、红外光谱^[8]、扫描电镜、能谱^[9]、拉曼光谱^[10]等。由于文物上盐分的复杂性和检测方法的局限性, 需要多种方法相结合, 相互佐证才能得出准

确的结果。文博人员在进行文物健康评测时, 发现一件汉代陶罐表面有白色结晶态物质(图 1)。笔者运用多种科学分析方法对结晶盐组成、结构形貌进行了表征分析, 并基于盐害特征揭示陶罐表面结晶盐盐害的产生机理。

1 试 验

1.1 试 样

该汉代陶罐为灰陶, 出土于西安市, 保存于文物库房柜架上。由图 1 可见, 陶罐表面布满盐结晶小颗粒, 罐内底部散落有片状胎体脱落碎片, 胎体已出现酥粉, 罐内壁粘有土块。用软毛刷清扫表面结晶盐, 收集罐内壁土和柜架上降尘, 将盐结晶、降尘和土作为样品进行分析。

1.2 试验仪器及测试条件

(1) 基恩士 VHX-600 超景深显微镜; 测试条件: 原位观察。

(2) 美国 FEI Quanta200 环境扫描电子显微镜(SEM), 配有能谱仪(EDS); 测试条件: 加速电压为 20 kV; 样品喷金处理后进行分析。

(3) 布鲁克 Broker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD); 测试条件: Cu 靶 Ka 线, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 衍射范围 5°~80°, 步宽 0.03°, 扫描速度 6 (°)/min。

(4) 瑞士万通 850 型双通道离子色谱仪; 阴离子色谱条件: Metrosep A Supp 5 型分离柱 (250 mm ×

收稿日期: 2024-05-22

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21605120)、硅酸盐质文物保护教育部重点实验室(上海大学)课题(SCRC2024KF09TS)

通信作者: 荆海燕(1982—), 副研究馆员, 硕士, 研究方向为文物保护修复与科技检测分析, 18991315901, jinghaiyan 328@163.com

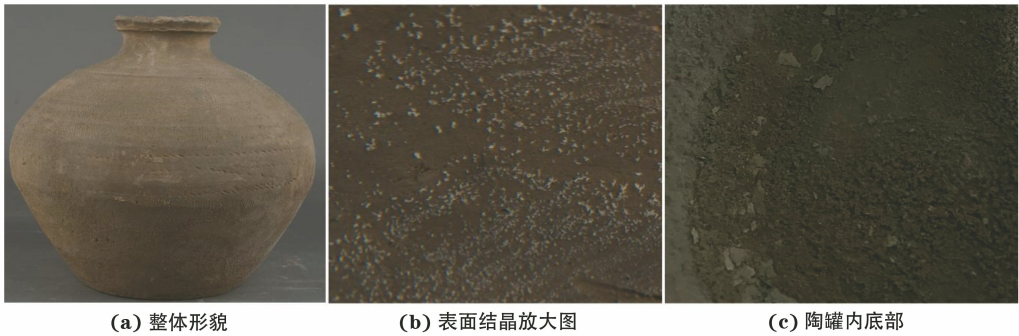


图 1 汉代陶罐整体及局部照片

Fig.1 The pictures of Han Dynasity pottery jar and parts: (a) overall morphology; (b) localized enlarged view of crystal salt; (c) the inner bottom of the pottery jar

4.0 mm),流动相为 1.7 mmol/L 碳酸氢钠+2.3 mmol/L 碳酸钠,流速为 0.7 mL/min,柱温为 30 ℃,电导检测器;阳离子色谱条件: Metrosep C4 型分离柱 (150 mm×4.0 mm),流动相为 0.7 mmol/L 吡啶二羧酸+1.7 mmol/L 硝酸,流速为 0.9 mL/min,柱温 30 ℃,电导检测器。

(5) Hobo U23-001 温湿度记录仪;测试条件: 测量间隔为 30 min。

2 结果与讨论

2.1 超景深显微观察

利用超景深显微镜对陶罐的表面状况进行原位观察。由图 2 可见:陶罐胎体(陶胎)呈灰色,表面胎体有些已酥粉,与盐分结晶混在一起。放大 150 倍观察可见,盐分呈现白色丝条状,排裂上杂乱无章。结晶盐高出陶罐表面最高约 360 μm。

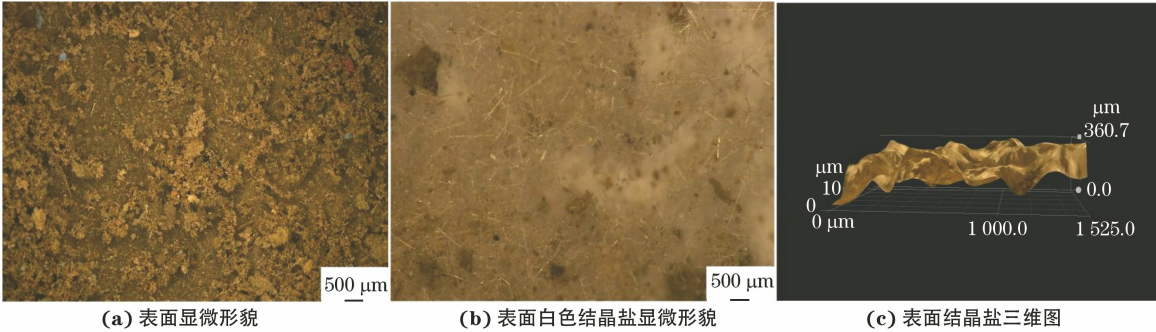


图 2 汉代陶罐的超景深显微照片

Fig.2 Super-depth-field microscope images of Han Dynasity pottery jar: (a) the surface of micro morphology; (b) crystal salt; (c) 3D imaging of crystal salt

2.2 扫描电镜-能谱分析

表面结晶盐的微观形貌和能谱测试结果如图 3、4 和表 1 所示。由图 3 可见,区域 1、3 呈现柱状结构晶体,长短不一,晶体结构边缘光滑,周边还有小的颗粒。由表 1 可知结晶盐中有 Na、Cl、O、Si、

Ca、Al 等元素,其中 Na、Cl 含量较大。区域 2、4 呈现蜂窝状,主要含有 Si、O 元素,以及少量的 Al、K、Na、Ca 等元素,应该是酥粉的陶胎粉末。通过对区域 1 进行元素面扫描分析发现,Na 和 Cl 的元素分布具有匹配对称性,与其他元素无关,且含量较多。

表 1 结晶盐的 SEM-EDS 分析结果

Tab. 1 Results of SEM—EDS analysis of crystal salt

区域	质量分数/%								
	Cl	Na	Si	Ca	O	Al	K	Fe	C
区域 1	44.83	31.15	2.40	3.32	16.68	1.62	—	—	—
区域 2	0.46	—	18.79	5.86	43.15	6.56	3.72	6.22	12.58
区域 3	52.12	38.09	6.17	—	3.62	—	—	—	—
区域 4	—	1.43	22.13	9.70	46.72	9.18	4.48	4.83	—

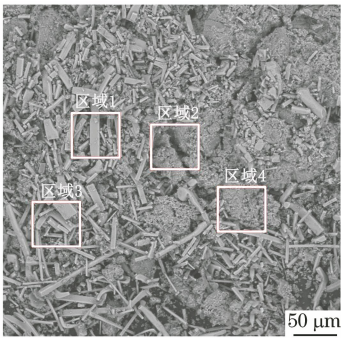


图 3 结晶盐的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of crystal salt

此外,结晶盐主要为 NaCl。

2.3 离子色谱分析

采用离子色谱仪测定样品中阴阳离子的种类和含量。准确称取结晶盐、降尘和土样等样品各 0.060 0 g, 分别浸泡于超纯水中,于 50 mL 容量瓶中定容,静置 24 h,取上清液(根据试验需要逐级稀释至可测量的浓度范围),经 0.45 μm 过滤膜过滤后进样。由表2可见,结晶盐水溶液中Na⁺、Cl⁻含量高,K⁺、

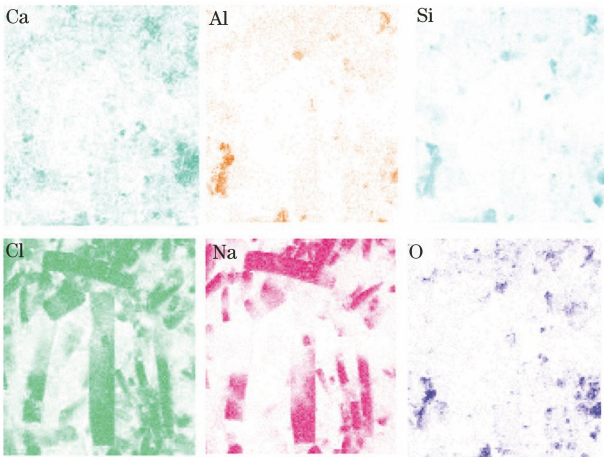


图 4 区域 1 结晶盐元素分布面扫描结果
Fig. 4 The result of an elemental map-scan of crystal salt in Area-1
Mg²⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻ 含量相对较低。土样中 Na⁺、Cl⁻ 含量较高, Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、K⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ 含量相对较低。降尘中主要含有可溶性离子 Na⁺、Cl⁻, 与陶罐表面结晶盐中所含可溶性离子基本一致。

表 2 样品中阴阳离子的检测结果

样品	质量浓度/(mg·L ⁻¹)									
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻
土样	190.5	18.1	77.6	86.7	13.1	227.1	38.0	7.6	12.3	—
结晶盐	327.9	38.5	48.7	47.6	14.0	597.2	98.2	2.3	43.2	—
降尘	78.2	4.12	6.7	12.3	11.2	98.7	26.7	14.7	1.7	1.5

2.4 X 射线衍射分析

对表面结晶盐样品进行 X 射线衍射分析,由图 5 可见:样品中测得氯化钠(NaCl)、石英(SiO₂)、斜长石(NaAlSi₃O₈)、微斜长石(KAlSi₃O₈)、云母[KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂]。其中石英、斜长石、微斜长石、云母是陶胎的常见成分^[11],应为清扫表面盐分时混在其中的酥粉脱落的胎体,推测表面盐分主要物相为氯化钠。

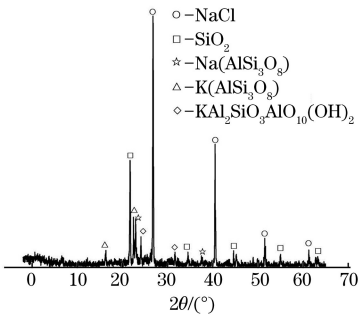


图 5 表面结晶盐的 XRD
Fig. 5 XRD pattern of crystal salt

3 腐蚀机理及来源分析

3.1 腐蚀机理分析

经以上分析,陶罐表面盐分主要为氯化钠。陶罐表面析出氯化钠盐结晶,从热力学角度来分析,是氯化钠溶液的溶解-沉淀关系被打破。溶解度是反映这一关系的重要参数,指在一定温度、压强下,100 g 水中能够溶解氯化钠的最大量。根据热力学原理,当盐溶液中的活度系数与浓度无关时,溶液中晶体生长过程 Gibbs 自由能的变化(ΔG)见式(1)^[12]:

$$\Delta G = RT \ln(c_0/c_1) \tag{1}$$

式中:R 为理想气体常数;T 为热力学温度(K);c₀ 和 c₁ 分别为 T 温度条件下,氯化钠在溶液中的饱和浓度和实际浓度。

当 c₁ 大于 c₀ 时,ΔG 为负数,反应会自发进行。所以,当 NaCl 发生结晶时,ΔG<0,即陶罐中 NaCl 溶液的实际浓度大于饱和浓度,液相过饱和,NaCl 溶液的过饱和度(实际浓度与饱和浓度的差

值)是盐结晶及晶体成长的推动力,是关键因素。NaCl 溶液浓度的变化受所处环境温度和相对湿度(RH)的影响。因此,笔者对陶罐保存环境的温湿度进行了为期 1 a 的监测,详见图 6。在这一年中,温湿度的波动较大,相对湿度为 30%~80%,温度为 10~30 ℃。

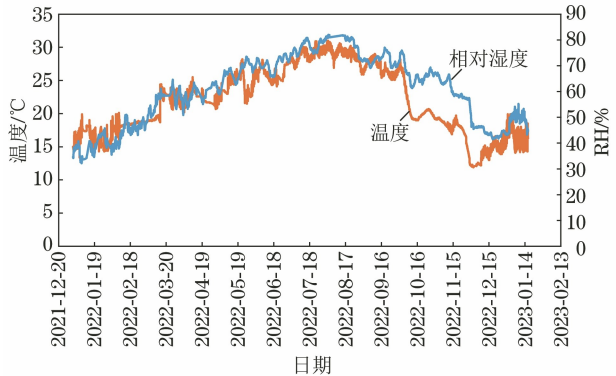


图 6 保存环境的温湿度监测结果

Fig. 6 Temperature and humidity monitoring results in the preservation environment

图 7 为 NaCl 饱和溶液的溶解度和温度的关系。由图 7 可知,NaCl 的溶解度随着温度的降低而降低,当温度由 30 ℃下降到 10 ℃时,NaCl 的溶解度约由 0.363 g 下降到 0.358 g,过饱和度为 0.005,相对过饱和度约为 0.014。当 NaCl 饱和溶液温度从 40 ℃下降到 0 ℃时,NaCl 的溶解度由 0.366 下降到 0.357,过饱和度为 0.009 g,相对过饱和度约为 0.025。有研究表明^[12-14],NaCl 结晶产生的负压随着溶液浓度的增加和过饱和度升高而增加;当 NaCl 饱和溶液温度从 40 ℃下降到 0 ℃时,产生的结晶压约为 1.63 MPa。由此可知,当陶罐所处环境温度从 30 ℃下降到 10 ℃时,过饱和度低于 0.009 g,相对过饱和度低于 0.025,产生的负压低于 1.63 MPa。

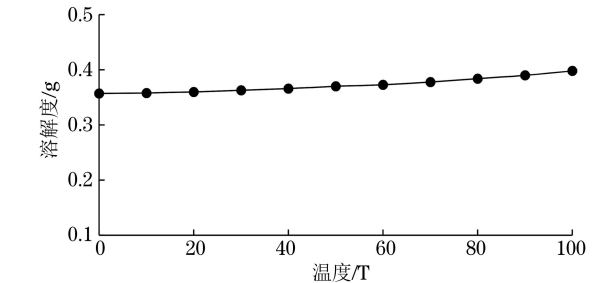


图 7 NaCl 溶液的溶解度与温度关系曲线

Fig. 7 Curve of temperature and solubility of NaCl

相对湿度也是影响盐结晶驱动力的一个重要因素。当环境相对湿度为 100%,盐分处于稳定状态。当环境相对湿度低于 100%时,盐溶液表面的水分

会被蒸发,盐结晶析出,产生结晶压。由图 8 可见:当陶罐所处环境相对湿度处于 80%以下时,NaCl 结晶产生的负压随相对湿度的降低而增加,当相对湿度降低到 30%时,结晶压已超过 100 MPa^[12]。

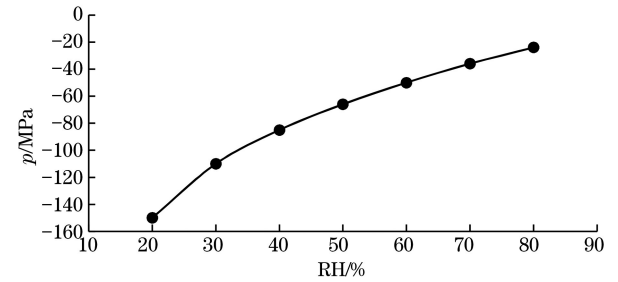


图 8 25 ℃时相对湿度与可溶盐产生结晶负压的关系^[9]

Fig. 8 Crystallization pressure of NaCl and relative humidity at 25 ℃

通过以上分析可知,当这件陶罐所处环境温度为 10~30 ℃,相对湿度低于 80%时,陶罐中含有 NaCl 溶液能发生结晶。NaCl 溶液的过饱和度是关键因素,促使盐结晶的发生发展。与温度变化相比,相对湿度的变化对 NaCl 的浓度变化影响较大,引发的结晶负压更大。

3.2 盐分来源分析

据档案记载,陶罐出土时内壁有土,出土后状态良好,在保存环境中逐渐出现盐结晶。对罐内壁土样进行离子色谱检测,检测结果显示盐分中 Na⁺、Cl⁻ 含量较高,其他离子含量低,与陶罐表面盐分中所含离子一致。地下水也可能是陶罐盐分的一个重要来源,根据西安市地下水水质监测结果^[15-16],地下水中阳离子主要为 Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺,阴离子主要为 SO₄²⁻ 和 Cl⁻,所以推测陶胎的多孔性结构为含有 Na⁺、Cl⁻ 的可溶盐溶液提供进入通道,埋藏环境中的土质和地下水含有的可溶盐是陶罐中可溶盐的重要来源。JIN 等^[11] 在研究陶器的盐腐蚀渐变过程时发现,在陶器长期保存的过程中,保存环境中的灰尘也是盐分的来源。这件陶罐出土后一直保存在文物库房的柜架上,几十年暴露在外,容易受外界环境的干扰。从表 2 中库房柜架上降尘的检测结果来看,降尘中存在 Na⁺、Cl⁻,且含量较高。所以推测灰尘也是这件陶罐中盐分的一个来源,一旦环境中温湿度适宜,就会形成结晶盐。

4 结论与建议

从温湿度监测数据来看,这件陶罐所处环境的温度、相对湿度为氯化钠发生溶解结晶现象提供了非常有利的外部条件。二者的变化都会对 NaCl 的

结晶产生影响,但相对湿度的变化对 NaCl 结晶的影响和产生的结晶负压更大。因此,认为 NaCl 结晶时产生的结晶应力是胎体粉化的主导因素,对陶罐有破坏作用,引起陶罐表面酥粉。离子色谱检测结果表明,陶罐表面盐分的来源主要是埋藏环境中的土质和地下水,保存环境中灰尘也为钠、氯离子提供了一部分来源。由于盐分的存在,陶罐对所处环境的变化十分敏感,所处环境中相对湿度的变化是陶罐产生盐害的主要外部诱因。

基于以上研究结果,在后期陶罐保护修复过程中,应对陶罐进行科学、有效的脱盐处理,降低其含盐量。再者就是控制陶罐保存环境的温湿度,尤其是湿度应相对稳定,减少或者抑制盐害的再次发生。

参考文献:

- [1] 马清林. 陶质文物保护方法综述[J]. 考古, 1993(1): 81-84.
MA Q L. Summary of conservation methods of ancient pottery[J]. Archaeology, 1993 (1): 81-84.
- [2] 王惠贞, 宋迪生, 程玉冰, 等. 汉阳陵出土陶器文物保护研究[J]. 文博, 2009(6): 244-250.
WANG H Z, SONG D S, CHEN Y B, et al. Research of Yangling excavated ceramic relics [J]. Relic and Museology, 2009(6): 244-250.
- [3] 赵静, 罗宏杰, 王丽琴, 等. 陕西陇县东南镇汉墓酥粉釉陶文物的研究[J]. 中国科学: 技术科学, 2014, 44(4): 398-406.
ZHAO J, LUO H J, WANG L Q, et al. Characterization of salt efflorescences on glazed pottery unearthed from the Han tomb in Dongnan Town Long County Shaanxi Province [J]. Scientia Sinica (Technologica), 2014, 44(4): 398-406.
- [4] 党小娟, 容波, 段萍, 等. 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[J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24(2): 50-55.
DAND X J, RONG B, DUAN P, et al. Research on the mechanism of deterioration of polychrome pottery excavated from a Han Dynasty tomb in Xiangshan, Qingzhou [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2012, 24(2): 50-55.
- [5] 李冬娟, 王翀, 王卫卫, 等. 汉阳陵文物表面硫酸盐形成原因微生物学证据. 微生物学通报, 2010, 37(9): 1272-1277.
LI D J, WANG C, WANG WW, et al. Microbiological evidence of the formation of sulfate on the surface of Yangling Mausoleum[J]. Microbiology China, 2010, 37(9): 1272-1277.
- [6] 荆海燕, 卢轩. 双通道离子色谱法在陶器保护修复中的应用[J]. 北方文物, 2016, (1): 53-55.
JING HY, LU X. The application of dual channel ion chromatography in the protection and restoration of pottery[J]. Northern Cultural Relics, 2016, (1): 53-55.
- [7] 王晨仰, 唐鹏飞, 赵晶, 等. 唐代彩绘陶俑中无机颜料的化学组成. 无机化学学报, 2022, 38(11): 2231-2237.
WANG C Y, TANG P F, ZHAO J, et al. Chemical composition on the inorganic pigments of Tang painted pottery figurines [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2022, 38(11): 2231 -2237.
- [8] GIBSON L T, COOKSEY B G, LITTLEJOB D, et al. Characterisation of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian Limestone relief[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 337: 151-164.
- [9] 张亚旭, 于宗仁, 王丽琴, 等. 莫高窟第 196 窟壁画可溶盐分析及相关问题研究[J]. 敦煌研究, 2021, (1): 148-155.
ZHANG Y X, YU Z R, WANG L Q, et al. A study on the soluble salts used in the Murals of Mogao Cave 196 [J]. Dunhuang Research, 2021, (1): 148-155.
- [10] 吴娜, 王克青, 晏德付, 等. 馆藏“汉并天下”瓦当表面析出物的光谱法分析[J]. 光散射学报, 2022, 34(1): 95-102.
WU N, WANG K Q, YAN D F, et al. Spectrometric analysis of crystalline efflorescence in one Han Dynasty eaves tile [J]. The Journal of Light Scattering, 2022, 34(1): 95-102.
- [11] JIN P J, ZHANG W Q, WANG Q J, et al. Research into water-soluble salts in efflorescent pottery during long-term storage in a museum [J]. Corrosion Science, 2014, 89: 68-274.
- [12] 赵静, 罗宏杰, 王丽琴, 等. 高陵汉墓酥粉灰陶文物的病变机理[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(9): 1152-1160.
ZHAO J, LUO H J, WANG L Q, et al. Mechanism of salt efflorescence gray pottery unearthed from Han Tomb in Gaoleng Village[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(9): 1152-1160.
- [13] ADAMSON A W, GAST A P. Physical chemistry of surfaces[M]. 6th Ed. New York: Wiley Interscience Press, 1997.
- [14] CORRENS C W. Growth and dissolution of crystals under linear pressure[J]. Discuss Faraday Soc, 1949, 5: 267-271.
- [15] 孙毓泽. 西安市地下水水化学特征及污染评价[D]. 西安: 长安大学, 2021: 20-22.

SUN Y Z. Hydrochemical characteristics and pollution assessment of groundwater in Xi'an city [D]. Xi'an:Changan University, 2021:20-22.

[16] 刘宜鑫,商佳涛,钱会,等. 西安主城区地下水化学特征及水质评价[J]. 环境化学, 2022, 41(6): 1976-1987.

LIU Y X, SHANG J T, QIAN H, et al. Groundwater chemical characteristics and water quality evaluation in the main urban area of Xi'an[J]. Environmental Chemistry, 41(6): 1976-1987.

Corrosion Mechanism and Formation Causes of Crystal Salt on a Han Dynasity Pottery Jar

JING Haiyan¹, FU Wenbin¹, MA Fen², ZHEN Lizhen³

- (1. Shaanxi History Museum, Xi'an 710061, China;
2. College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China;
3. School of Historical Culture and Tourism, Xi'an University, Xi'an 710065, China)

Abstract: To reveal the mechanisms of the surface crystal salt and erosion of pottery jar,the super depth of field microscopy (DM), X-ray diffraction (XRD), ion chromatography (IC), scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) had been used to analyze the salt precipitation. The results show that the main composition of the crystak salt were sodium chloride(NaCl),which caused the pottery efflorescence and decay. The sodium chloride mainly came from soil and groundwater, the storeroom dust was also a source of the salt. The temperature and humidity of the storage environment varied greatly, which were triggers of the occurrence of the salt on the pottery jar. The effect of salt on the pottery were studied by the analysis of salt crystallography and saturation solubility. The results show that the change in relative humidity had a greater impact on the concentration changes of NaCl compared to the temperature change in the storage environment of the pottery jar. The main factor causing the pottery efflorescence and decay is crystallization stresses brought about by NaCl, based on which protective suggestions were put forward.

Key words: pottery;soluble salt;analysis



《腐蚀与防护》杂志 2024 年征订启事

《腐蚀与防护》杂志属应用技术类期刊,创办于1980年。本刊是国内最早的腐蚀专业学会——上海市腐蚀科学技术学会的会刊,也是国内创办最早的腐蚀专业杂志之一,为领域内的学术交流和科技成果推广作出了重要贡献。

我刊是中文核心期刊,并被多个国内外数据库收录。

我刊作者和读者主要包括:大学及科研单位的研发人员、防腐工程技术人员、建筑工程技术人员,油田、石油化工、化工厂、电镀厂、发电厂、矿山的工程技术人员和工程管理、设备管理人员。

本刊提供针对广大读者、作者单位应用的有关腐蚀控制与防护的各种仪器设备及缓蚀、防锈技术、表面技术、电化学保护、工程防腐蚀等广告宣传业

务,欢迎联系刊登。

本刊为大16开,120页,月刊,各地邮局均可订阅,订阅代号:4-593,也可向本刊发行部订阅;每册定价:30.00元,360元/年。刊号ISSN 1005-748X, CN 31-1456/TQ。

地址:上海市虹口区邯郸路99号

邮编:200437

编辑电话:021-65556775-290;021-65559079

E-mail:cp@mat-test.com

广告电话:021-65544943

广告联系人:陈哲森

发行电话:021-65527634

E-mail:wm@mat-test.com

投稿网址:fisyfh.mat-test.com