

文章编号:1005-1538(2020)01-0090-08

“南澳 I 号”出水陶瓷器脱盐技术对比研究

习阿磊

(广东省博物馆,广东广州 510623)

摘要: 为了对“南澳 I 号”明代沉船出水的大量陶瓷类文物进行安全高效的脱盐保护处理,选取“南澳 I 号”出水的 3 种不同窑系的陶瓷文物作为研究对象,对其胎体理化性能进行分析检测与对比,并在常温静水浸泡、加热静水浸泡、超声波与加热-超声波 4 种方法 11 种不同技术参数下分别进行脱盐实验,并作对比研究。研究发现,加热与超声波技术相比常温浸泡法可以大幅度提高脱盐的速率,但是随着温度的继续升高与超声波频率的增加,脱盐速率增加幅度不大。实验中发现超声波对比较脆弱的陶瓷文物的釉面与胎体会产生一定影响。在对比实验基础上提出了 3 种不同窑系的陶瓷文物相应的最佳脱盐参数,以期安全高效地完成“南澳 I 号”出水的 2 万多件陶瓷器的保护脱盐提供研究支持,并为其他沉船陶瓷器保护提供借鉴。

关键词: 南澳 I 号;脱盐;陶瓷器;出水文物

中图分类号: K876 **文献标识码:** A

0 引言

人类航海历史悠久,水下历史文化遗产丰富^[1]。从 20 世纪初开始,越来越多的水下遗址被发掘,广东阳江“南海 I 号”南宋沉船^[2]、海南西沙群岛“华光礁 I 号”南宋沉船^[3]、福建“碗礁 I 号”清代沉船和广东汕头“南澳 I 号”明代沉船^[4-5]等相继被发现并进行了系统的考古工作,大量珍贵文物被发掘出水。

陶瓷器埋藏在海底,长年累月浸泡在海水中,海水中的硝酸盐、硫酸盐、卤化物等可溶盐会与陶瓷胎体发生作用,并逐渐达到饱和状态^[6]。陶瓷器打捞出水后,当温湿度发生交替变化时,残留在孔隙中的可溶性盐也随之发生溶解、结晶、再溶解、再结晶的交替反应^[7-8]。盐在结晶时会对陶瓷器孔隙壁产生一个作用力,当盐溶解后,这个作用力又会消失,如此反复作用,会减弱陶瓷文物本体强度,从而出现盐析、釉面剥落,甚至出现胎体开裂等病害,严重影响了陶瓷文物的长期保存与展陈利用。

近些年来,针对这些病害,研究者们尝试了静水浸泡脱盐法,流水浸泡脱盐法,超声波脱盐法,加热脱盐法等不同的脱盐方法,以达到脱除盐分,减少、消除病害的目的^[9-10]。静水浸泡脱盐法和流

水浸泡脱盐法已经在国内外得到广泛使用,但其脱盐周期较长;超声波脱盐法和加热脱盐法,理论上可以一定程度加速脱盐,但公布的研究数据相对较少。

“南澳 I 号”是中国目前已发现保存较好的古沉船之一,其遗物在海底散落的范围不足 250 m²。“南澳 I 号”的考古发掘收获,为明代中晚期海上贸易和漳州窑、汕头器等领域的研究提供了不可多得的实证、实物,是研究中外文化交流、古代交通史、古代航海史的宝贵资料。“南澳 I 号”打捞出水文物约 2.6 万件,主要为陶瓷类文物。出水的瓷器主要来自福建漳州窑系和江西景德镇窑系,出水的陶器为东南沿海民窑产品^[5]。

本研究以“南澳 I 号”出水的 3 种不同窑系陶瓷器为研究对象,以“常温静水浸泡脱盐法”作为参照,主要对“加热脱盐法”、“超声波脱盐法”、“加热-超声波脱盐法”等方法的 10 个脱盐条件参数进行对比实验,并就几种方法对陶瓷器样品的影响进行观察与评估,寻找适合“南澳 I 号”出水 3 种不同窑系陶瓷器的脱盐方法与技术参数,以期安全高效地完成“南澳 I 号”出水的 2 万多件陶瓷器的保护脱盐提供研究支持,并为其他沉船陶瓷器保护提供借鉴。

收稿日期:2018-10-30;修回日期:2019-09-22

基金项目:国家自然科学基金资助(41103013)

作者简介:习阿磊(1982—),男,2007 年硕士毕业于中山大学,研究方向为无机质文物保护修复应用,E-mail: 156983344@qq.com

1 实验

1.1 标本与设备

1) 标本。“南澳 I 号”出水的漳州窑系、景德镇窑系、陶器 3 种不同窑系残片共计 89 块。在本研究中,景德镇窑系样品以 J-n 编号,漳州窑系样品以 Z-n 编号,陶器样品以 T-n 编号。

2) 仪器设备。超纯水仪(Pure Lab Classic UVF),威立雅水务设备有限公司;电子天平(MI204/02),梅特勒-托利多国际股份有限公司;电导率仪,上海三信仪表厂;超声波清洗机(KQ-500DE),昆山市超声仪器有限公司;电热恒温水浴锅(HWS26),上海一恒科学仪器有限公司;离子色谱仪(ICS-5000),赛默飞世尔科技有限公司等。

1.2 实验方法及其路线

1.2.1 标本前处理 陶瓷器表面海洋附着物与沉积物相对陶瓷器本体,孔隙率大,盐分含量高,如果不做彻底的清除,会严重影响脱盐研究实验的准确性^[11]。实验前仔细清除样品表面的海洋附着物、沉

积物与污染物。

1.2.2 孔隙率测量 孔隙率测量方法参照 GB/T 3810.3—2006 标准^[12]。考虑到孔隙率测量实验需对样品煮沸,会减少文物样品中的盐分,实验前选取 3 种不同窑系的陶瓷样品各 3 组,进行孔隙率初步测量(表 1),对各窑系的样品的空隙率在脱盐前有大致的了解。脱盐结束后,对脱盐实验的陶瓷器样品进行孔隙率测量(表 2),以更好地分析各样品孔隙率与脱盐速率的关系。

孔隙率的测量结果显示,景德镇窑系瓷器的孔隙率明显低于漳州窑系瓷器与出水陶器。漳州窑系的瓷器孔隙率较大,远高于一般瓷器的孔隙率,个别样品甚至高于出水陶器样品的孔隙率,且样品之间差别较大。漳州窑系分布于福建省南部九龙江中游西部的丘陵地带,即平和、漳浦、南靖、华安、云霄、诏安各县的明末清初窑址群。漳州窑系样品孔隙率有差别可能跟生产的具体窑址不同有关。出水陶器样品孔隙率较大,但几个样品的差别不大。

表 1 脱盐前样品孔隙率数据

Table 1 Porosity data of samples before desalination

样品编号	体积 V_b /mL	空隙体积 V_p /mL	孔隙率/%
J-1	7.166 7	0.022 9	0.32
J-2	3.156 0	0.003 8	0.12
J-3	3.914 8	0.007 6	0.19
T-1	7.239 2	0.262 8	3.63
T-2	8.012 6	0.258 5	3.23
T-3	7.480 6	0.204 8	2.74
Z-1	12.568 2	2.246 2	17.87
Z-2	4.301 0	0.365 0	8.49
Z-3	7.647 1	0.354 5	4.64

表 2 脱盐后样品孔隙率数据

Table 2 Porosity data of samples after desalination

样品编号	孔隙率/%	样品编号	孔隙率/%	样品编号	孔隙率/%
J-4	0.33	T-4	5.71	Z-4	9.03
J-5	0.16	T-5	1.38	Z-5	0.13
J-6	0.49	T-6	3.04	Z-6	11.62
J-7	0.13	T-7	2.19	Z-7	2.18
J-8	0.22	T-8	6.23	Z-8	13.31
J-9	0.38	T-9	1.19	Z-9	0.30
J-10	0.19	T-10	8.38	Z-10	0.20
J-11	0.58	T-11	4.07	Z-11	4.65
J-12	1.13	T-12	7.07	Z-12	0.28
J-13	0.40	T-13	1.69	Z-13	13.11

(续表 2)

样品编号	孔隙率/%	样品编号	孔隙率/%	样品编号	孔隙率/%
J-14	0.49	T-14	1.70	Z-14	0.25
J-15	0.15	T-15	9.54	Z-15	9.48
J-16	0.17	T-16	9.01	Z-16	0.25
J-17	0.29	T-17	7.53	Z-17	8.93
J-18	0.12	T-18	9.64	Z-18	8.80
J-19	0.24	T-19	7.32	Z-19	9.23
J-20	0.16	T-20	6.77	Z-20	0.22
J-21	1.53	T-21	8.79	Z-21	2.67
J-22	0.42	T-22	9.84	Z-22	0.11
J-23	0.33	T-23	6.68	Z-23	6.31
J-24	0.40	T-24	1.20	Z-24	14.58
J-25	0.33	T-25	1.26	Z-25	9.05

根据孔隙率的测量结果,可以推测:在脱盐实验中,景德镇窑系的瓷片样品含盐量可能较低,电导率数据应较小,且各样品溶液电导率数据应较为相近,如果出现数值上的跳跃,应仔细分析是否实验出现差错;漳州窑系样品因为其孔隙率差异较大,含盐量差别也可能会较大,实验中样品的电导率数据可能会出现较大浮动,属于合理范围;陶器样品电导率数据应较大。

从实验样品孔隙率数据来看:景德镇窑系瓷器的孔隙率明显低于出水陶器与漳州窑系瓷器,且孔隙率较为稳定;漳州窑系的瓷器孔隙率变化较大,个别样品孔隙率远高于景德镇窑系瓷器样品,甚至高于出水陶器样品,但也有样品孔隙率接近景德镇窑系瓷器样品的孔隙率,样品之间差别较大;陶器孔隙率普遍较大,但是较稳定。

孔隙率较大的样品:T-4、T-8、T-10、T-15、T-16、T-17、T-18、T-19、T-20、T-21、T-22、T-23、Z-4、Z-6、Z-8、Z-13、Z-15、Z-17、Z-18、Z-19、Z-23、Z-24、Z-25等在脱盐实验时电导率数值均较大,离子的浓度也较高。在同一种脱盐方法与参数下的脱盐实验的电导率、离子浓度与样品的孔隙率相对成正比。

1.2.3 脱盐技术线路 定时对脱盐实验中陶瓷样品的脱盐水溶液电导率进行测量,通过电导率数值来分析陶瓷样品盐分析量^[13]。当电导率值趋于稳定后,对脱盐水溶液分两个时间段进行取样,采用离子色谱仪对两个阶段的各离子浓度进行测量对比,如果离子色谱法中测试两个阶段离子浓度变化微小,可以确定脱盐达到平衡。为了确定电导率与离子色谱测试数据趋于稳定,脱盐达到平衡时,脱盐

是否成功,保持样品与超纯水的体积不变,对样品进行换水,换水后继续分阶段进行电导率与离子色谱仪测试,并与空白样品进行对比,确定脱盐是否成功。

实验中设置空白(纯水)样品 2 组,1 组进行密封,隔绝空气,1 组不做处理。试验中发现不做密封处理的空白样品的电导率升高迅速,故实验中对烧杯口进行密封,防止外界对超纯水的影响以及水挥发而产生的溶液浓度的变化。

1.2.4 不同体积比的脱盐 为增加脱盐实验的准确性,使脱盐后的离子浓度等数据具有可比性,实验中必须采用固定陶瓷样品与纯水溶剂的体积比(以下简称体积比)进行脱盐实验。脱盐实验前先选取陶瓷片样品与脱盐溶剂(超纯水)的多个体积比进行摸索实验,最终选定 1:100 作为本次脱盐试验的体积比。通过对换水后各时段溶液进行离子色谱分析,发现溶液中的离子浓度与空白水样接近,即该批样品在样品与水溶液 1:100 的体积比下进行脱盐,当脱盐达到平衡时,样品脱盐成功。

1.2.5 脱盐方法与参数对比试验 选取“南澳 I 号”出水景德镇窑系瓷片、漳州窑系瓷片、陶片为实验对象,分别选取常温(20 ± 5)℃、加热(40℃、55℃、70℃)、超声波(16 kHz、28 kHz、40 kHz)与加热-超声波(40℃-16 kHz、40℃-40 kHz、70℃-16 kHz、70℃-40 kHz)4 种脱盐方法 11 组技术参数,对“南澳 I 号”出水 3 种窑系陶瓷器在相同体积比下进行脱盐实验,每种窑系的文物选取 2 个样品进行平行实验,通过记录其电导率随时间的变化,来比较 4 种方法在不同的参数下的脱盐速率。具体分配如表 3。

表 3 实验样品分组表
Table 3 Groups of experimental samples

实验方法与参数	实验样品
常温超声 16 kHz	J-4, J-5, T-4, T-5, Z-4, Z-5
常温超声 28 kHz	J-6, J-7, T-6, T-7, Z-6, Z-7
常温超声 40 kHz	J-8, J-9, T-8, T-9, Z-8, Z-9
常温静水浸泡	J-10, J-11, T-10, T-11, Z-10, Z-11
加热 40 °C	J-12, J-13, T-12, T-13, Z-12, Z-13
加热 55 °C	J-14, J-15, T-14, T-15, Z-14, Z-15
加热 70 °C	J-16, J-17, T-16, T-17, Z-16, Z-17
加热-超声波 40 °C-16 kHz	J-18, J-19, T-18, T-19, Z-18, Z-19
加热-超声波 40 °C-40 kHz	J-20, J-21, T-20, T-21, Z-20, Z-21
加热-超声波 70 °C-16 kHz	J-22, J-23, T-22, T-23, Z-22, Z-23
加热-超声波 70 °C-40 kHz	J-24, J-25, T-24, T-25, Z-24, Z-25

2 结果与讨论

2.1 常温脱盐

常温浸泡脱盐选取样品电导率随时间变化情况见图 1。

6 个样品的电导率于 360 h 后全部趋于稳定时, 取一组脱盐水溶液(J-10-1、J-11-1、T-10-1、T-11-1、Z-10-1、Z-11-1), 384 h 时取另一组水溶液(J-10-2、J-11-2、T-10-2、T-11-2、Z-10-2、Z-11-2), 采用离子色谱仪, 对 2 组 12 个水溶液中的阴离子进行分析测试, 各离子浓度见表 4。离子分析测试结果显示, 两组溶液的各阴离子变化微小, 表明电导率数值趋于稳定, 脱盐达到了平衡时, 各种离子浓度不再增加。

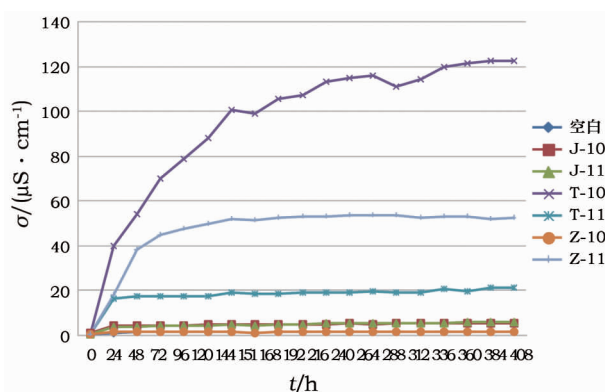


图 1 常温浸泡法脱盐电导率随时间变化图
Fig. 1 Conductivity change with time of desalination (soaking at ambient temperature)

表 4 常温脱盐法脱盐溶液 360 h 与 384 h 离子色谱测试数据

Table 4 Data of ion chromatography of desalination (soaking at ambient temperature) solutions after 360 h & 384 h (mg/L)

样品编号	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₃ ³⁻	SO ₃ ²⁻
J-10-1	—	0.3536	—	0.1277	—	0.2900
J-10-2	—	0.3600	—	0.1291	—	0.3169
J-11-1	—	0.5239	—	0.1290	—	0.3037
J-11-2	—	0.5352	—	0.1274	—	0.3161
T-10-1	—	19.0650	0.1276	—	—	8.1915
T-10-2	—	20.0178	0.1254	—	—	8.2190
T-11-1	0.0289	0.7428	—	—	—	2.9708
T-11-2	0.0293	0.7369	—	—	—	3.0116
Z-10-1	—	0.0980	—	—	—	0.2357
Z-10-2	—	0.1050	—	—	—	0.2449
Z-11-1	0.0350	8.9771	0.1193	0.1156	—	1.8409
Z-11-2	—	9.5263	0.1244	0.1191	—	1.9213

脱盐 408 h 后,对脱盐样品进行了换水,保持体积比不变,换水后定时进行电导率测试,通过 96 h 的观察发现,电导率数据一直趋于稳定,且与

空白 1 变化相当,见表 5。可以断定该组样品在体积比(1:100)下脱盐,当电导率数值趋于稳定时,脱盐成功。

表 5 常温浸泡法脱盐换水后电导率随时间变化表

Table 5 Conductivity change with time of desalination (soaking in renewed water at ambient temperature) ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

t/h	空白 1	空白 2	J-10	J-11	T-10	T-11	Z-10	Z-11
0	0.68	0.68	0.69	0.58	0.67	0.69	0.58	0.72
24	0.98	2.18	0.96	0.92	0.98	1.00	0.89	0.99
48	1.01	2.58	1.00	0.96	1.02	1.03	0.95	1.02
72	1.04	3.16	1.02	1.01	1.04	1.06	1.00	1.05
96	1.05	3.66	1.03	1.01	1.06	1.06	1.02	1.07

空白 1 是密封后的空白样品,空白 2 是未密封的空白样品。空白 2 样品,随时间的变化,电导率明显增加,应与超纯水跟空气中的部分气体发生溶解和化学反应有关。为减少误差,保证实验数据的准确性,在脱盐实验中均对脱盐容器进行了密封处理。

实验显示:常温脱盐实验总共耗时 408 h,其中 J-11 与 J-10 样品 24 h 后,电导率值趋于稳定, T-10 样品 336 h 后电导率值趋于稳定, T-11 样品 33 h 后电导率值趋于稳定, Z-10 样品 5 h 后电导率趋于稳定, Z-11 样品 153 h 后电导率值趋于稳定。电导率数据显示 J-10、J-11、Z-10 样品盐分含量较少, T-11 盐分居, Z-11 与 T-10 盐分含量较大。孔隙率测量实验数据显示, Z-11 与 T-10 的孔隙率也是远远大于 J-11、J-10 与 Z-10 样品。

常温脱盐实验表明:1)通过离子色谱法对溶液中各种阴离子浓度的分析对比,可以肯定当电导率数据趋于稳定时,陶瓷样品的脱盐达到平衡。2)在体积比(1:100)下进行脱盐实验,当电导率数据趋于平衡时,陶瓷器样品已脱盐成功。3)对于孔隙率较低(孔隙率低于 1%)的瓷器,如果表面附着物与沉积物清理干净,常温浸泡法可以 24 h 脱盐成功;孔隙率为 1%~5% 的陶瓷器,约需 24~150 h 可以脱盐成功;对于孔隙率较大的(大于 5%)的陶瓷器,常温浸泡法约需 150~336 h 脱盐完成。4)脱盐实验达到平衡时溶液电导率、离子浓度与样品的孔隙率相对成正比。

2.2 加热脱盐

加热脱盐选取恒温 40 °C、55 °C、70 °C 三个温度参数进行脱盐实验,脱盐完成总共耗时分别为 25、17、13 h。电导率随时间变化情况见图 2~4。

原理、实验操作与常温脱盐实验相同,当恒温 40 °C 脱盐实验进行到 23 h,取一组脱盐溶液(J-12-1、J-13-1、T-12-1、T-13-1、Z-12-1、Z-13-1),25 h 取一组溶液(J-12-2、J-13-2、T-12-2、T-13-2、Z-12-2、Z-13-2)采用离子色谱仪对两组溶液中的阴离子进行分析对比。测试结果显示,两组溶液各阴离子变化微小,再次证明当电导率数值趋于稳定时脱盐达到了平衡。

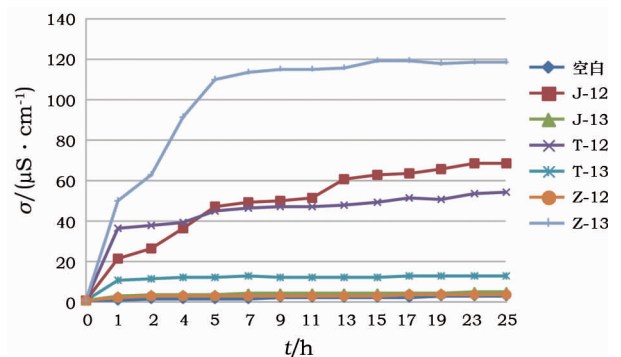


图 2 恒温 40 °C 脱盐电导率随时间变化图

Fig. 2 Conductivity change at a constant temperature of 40 °C with time

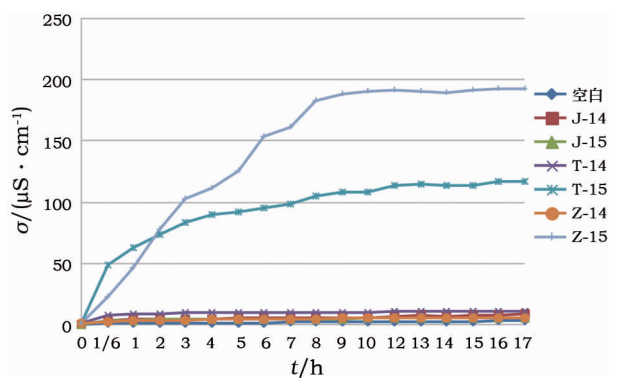


图 3 恒温 55 °C 脱盐电导率随时间变化图

Fig. 3 Conductivity change at a constant temperature of 55 °C with time

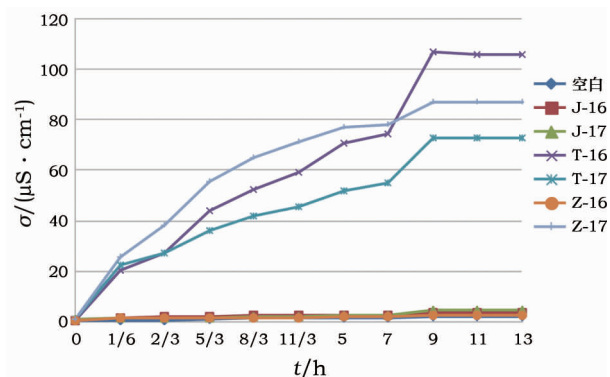


图4 恒温 70 °C 脱盐电导率随时间变化图

Fig. 4 Conductivity change at a constant temperature of 70 °C with time

加热脱盐达到平衡后,进行换水,保持体积比不变,换水后定时进行电导率测试,电导率数据一直趋于稳定,且数值与空白 1 变化相当,可再次确定样品在体积比(1:100)下电导率趋于稳定时,脱盐成功。

实验显示:在加热脱盐法中,孔隙率低于 1% 的样品,3 个温度参数下均 2 h 左右达到脱盐平衡,3 种温度参数脱盐速率难分伯仲。孔隙率约 10% 的样品,恒温 40 °C 的样品 T-12、Z-13 分别耗时 17 h、15 h 脱盐成功;恒温 55 °C 样品 T-15、Z-15 分别耗时 16 h、13 h 脱盐成功;恒温 70 °C 样品 T-16、T-17、Z-17 均耗时 9 h 完成脱盐。分析几个孔隙率较大的样品脱盐数据,3 个温度参数下,随着温度的升高,脱盐耗时有降低,但是幅度不大。

加热脱盐实验结果表明:1) 加热脱盐法与常温浸泡法相比,大幅提升了陶瓷文物脱盐的速率。2) 随着温度的增加,脱盐速率有所增加,但速率增加幅度不大。

2.3 超声波脱盐

超声波脱盐选用常温 16 kHz、28 kHz、40 kHz 三个频率参数进行脱盐实验,脱盐完成总共耗时分别为 15、19、17 h。

实验原理、实验操作同上,定时测量电导率,当脱盐达到平衡时,取两组溶液进行离子色谱检测阴离子浓度等。

实验显示:孔隙率低于 1% 的样品,3 种频率参数可以 1~11 h 完成脱盐;孔隙率为 1%~5% 的样品,约需 11~15 h;对于孔隙率大于 5% 的样品,约需 11~17 h 完成脱盐。

实验中发现,脱盐后的漳州窑系与陶器样品的溶液出现了不同程度的浑浊,静置溶液后发现容器

底部有粉末与颗粒状沉淀,应为样片表面釉层或胎体脱落。

超声波脱盐实验结果表明:1) 超声波脱盐法与常温浸泡脱盐法相比,大幅度提高了陶瓷文物脱盐的速率,但随着超声波频率的增加,脱盐速率未出现明显的增加。2) 超声波脱盐法存在对孔隙率较高、胎质较差的“南澳 I 号”出水漳州窑系瓷器与“南澳 I 号”出水陶器造成不同程度损伤的风险。

2.4 加热-超声波法

加热-超声波法选取 40 °C - 16 kHz、40 °C - 40 kHz、70 °C - 16 kHz、70 °C - 40 kHz 超声波脱盐,分别耗时 18、9、12、6 h。

实验原理、实验操作同上,定时测量电导率与离子色谱检测阴离子浓度。

实验显示:孔隙率小于 1% 的瓷器,4 种频率参数可以 1~2 h 脱盐成功;孔隙率为 1%~5% 的陶瓷器,约需 2~6 h 可以脱盐成功;孔隙率大于 5% 的陶瓷器,约需 5~16 h 脱盐完成。

同超声波脱盐试验一样,脱盐后的漳州窑系与陶器样品的溶液出现了不同程度的浑浊,静置溶液后发现容器底部有粉末与颗粒状沉淀。在加热 40 °C - 16 kHz 超声波脱盐实验中,样品 T-19 裂为两块。

加热-超声波脱盐实验数据表明:1) 加热-超声波脱盐法的脱盐速率比常温浸泡脱盐法有很大提升,也大于加热脱盐法与超声波脱盐法。2) 随着温度与超声波频率的增大,文物样品的脱盐速率有所提升,但提升幅度不大。3) 加热-超声波脱盐法存在对孔隙率较高、胎质较差的“南澳 I 号”出水漳州窑系瓷器与“南澳 I 号”出水陶器造成不同程度损伤的风险。

2.5 脱盐方法对文物的影响评估

脱盐实验时,部分样品的溶液呈现浑浊状。脱盐实验结束,静置脱盐溶液,其中 12 个样品容器底部有明显的沉淀物质。通过脱盐前样品照片对比发现,表面釉层明显减少。且在恒温 40 °C - 16 kHz 超声波脱盐实验中,样品 T-19 裂为两块(图 5)。

受影响的样品陶器 8 个,漳州窑系瓷器 4 个,脱盐方法为超声波脱盐法与加热-超声波脱盐法两种。可以肯定,超声波脱盐法与加热-超声波脱盐法存在对“南澳 I 号”出水漳州窑系瓷器与“南澳 I 号”出水陶器造成损伤的风险,建议漳州窑系的瓷器与出水陶器不可采用超声波脱盐法或加热-超声波脱盐法。

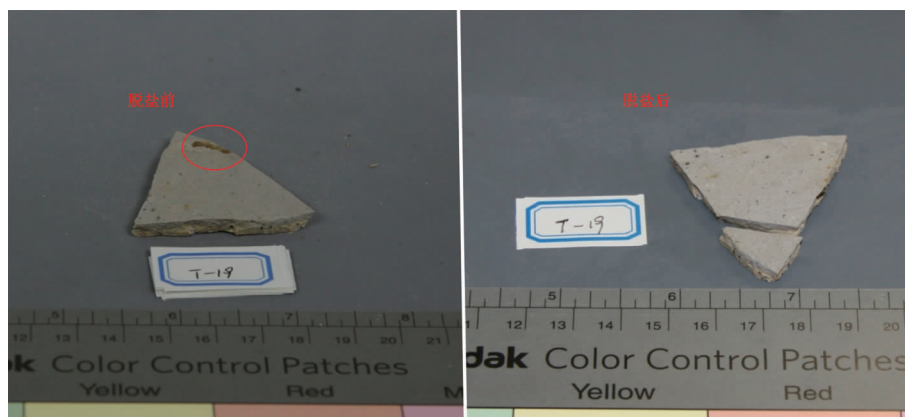


图 5 样品 T-19 恒温 40 °C -16 kHz 超声波脱盐前后对比图

Fig. 5 Comparison of Sample T-19 before and after the treatment with 16 kHz ultrasonic desalination at a constant temperature 40 °C

2.6 脱盐方法与能耗

物质的比热容各不相同。水的比热容为 $4.2 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ 。通过比热容可以计算出理论上加热到 55 °C、70 °C 所耗电量分别是 40 °C 的 2 倍、3 倍。实际操作中随着温度的升高,能耗的损失会增加,所耗电量更大。

超声波法的能耗比较复杂,涉及到超声波清洗机的大小、频率、能效等,但 3 个频率之间的能耗对比是相对一定,超声波 28 Hz、40 Hz 分别是超声波 16 Hz 的 1.75、2.5 倍。

随着温度与超声波频率的增大,能耗成倍增加,但脱盐速率的提升幅度不大,故建议实际应用时加热脱盐法选择恒温 40 °C 浸泡脱盐,能承受超声波法脱盐的景德镇窑系瓷器可以选择 16 Hz 超声波进行脱盐操作。

3 结 论

1) “南澳 I 号”出水 3 种窑系陶瓷器样品,在陶瓷器样品与超纯水 1:100 的体积比下脱盐,当脱盐溶液中的电导率值趋于稳定时,脱盐成功。

2) 几种脱盐方法中,加热-超声波脱盐法脱盐速率最快,加热脱盐法与超声波脱盐法次之,3 种方法的脱盐速率都远大于常温静水浸泡法。加热-超声波脱盐法与加热脱盐法两种方法随着温度参数的继续升高,脱盐速率有所增加,但是增加幅度不大;加热-超声波脱盐法与超声波脱盐法随着参数超声频率的增加,脱盐速率无明显提升。

3) 考虑到脱盐方法对文物的影响与能耗,孔隙率较低、胎质较好的“南澳 I 号”出水景德镇窑系瓷器选用加热 40 °C 浸泡、超声波 16 kHz 或加热

40 °C -16 kHz 超声波 3 种方法均可快速轻松脱盐;对于孔隙率较高、胎质较差的“南澳 I 号”出水漳州窑系瓷器与“南澳 I 号”出水陶器建议选用加热 40 °C 的方法脱盐。

参考文献:

- [1] 刘修兵. 水下文物: 沉睡水底也不安全[N]. 中国文化报, 2010-04-02(4).
LIU Xiubing. Underwater cultural relics: sleeping is not safe at the water[N]. China Culture Daily, 2010-04-02(4).
- [2] 魏峻. “南海 I 号”沉船考古与水下文化遗产保护[J]. 文化遗产, 2008(1):148-153.
WEI Jun. Wreck archaeology of “South China Sea I” and the conservation of the underwater cultural heritage [J]. Cultural Heritage, 2008(1):148-153.
- [3] 包春磊. “华光礁 I 号”南宋沉船的发现与保护[J]. 大众考古, 2014(1):35-41.
BAO Chunlei. Discovery and protection of shipwreck in Southern Song Dynasty of “Hua Guang Jiao No I” [J]. Popular Archaeology, 2014(1):35-41.
- [4] 宋中雷, 黎飞艳. “南澳 I 号”明代沉船 2010 年出水陶瓷器[J]. 文物, 2012(3):60-78.
SONG Zhonglei, LI Feiyan. Nan'ao No. I Ming shipwreck 2010 water ceramic ware [J]. Cultural Relic, 2012(3):60-78.
- [5] 崔勇. “南澳 I 号”考古纪实[N]. 中国社会科学报, 2011-08-30(6).
CUI Yong. Archaeological record of “Nan'ao No. I” [N]. Chinese Social Science Today, 2011-08-30(6).
- [6] 马燕如. 我国水下考古发掘陶瓷器的脱盐保护初探[J]. 博物馆研究, 2007(1):85-89.
MA Yanru. Preliminary study on desalting protection of ceramic ware for underwater archaeological excavation in China [J]. Museum Research, 2007(1):85-89.
- [7] 王惠贞. 文物保护学[M]. 北京: 文物出版社, 2009:53-62.
WANG Huizhen. Conservation science [M]. Beijing: Cultural

- Relics Press, 2009:53 -62.
- [8] 陈岳,李乃胜,罗武干,等.“华光礁 I 号”出水瓷器脱盐方法研究[J]. 江汉考古,2013(1):117 - 122.
CHEN Yue, LI Naisheng, LUO Wugan, *et al.* A study on method of desalination of ceramic from Huaguangjiao No. I shipwreck[J]. Jiangnan Archaeology, 2013(1):117 - 122.
- [9] 张月玲. 我国海洋出水文物保护技术现状分析[J]. 中国国家博物馆馆刊,2012(6):133 - 139.
ZHANG Yueling. Current protective technology in China for relics recovered from sea[J]. Journal of National Museum of China, 2012(6):133 - 139.
- [10] PIERCY R C M. Mombasa wreck excavation: preliminary report, 1977[J]. International Journal of Nautical Archaeology, 1977, 6(4):331 - 347.
- [11] 胡东波,张红燕. 常用清洗材料对瓷器的影响研究[J]. 文物保护与考古科学,2010,22(1):49 - 59.
HU Dongbo, ZHANG Hongyan. A study on the impacts of commonly - used porcelain cleaning agents[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2010, 22(1):49 - 59.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 陶瓷砖试验方法第 3 部分:吸水率、显气孔率、表观相对密度的容量的测定:GB/T 3810. 3—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods of ceramic tiles—Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density: GB/T 3810. 3—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [13] 胡晓伟. 几件西沙“华光礁 I 号”沉船遗址出水瓷器的保护研究[J]. 文物保护与考古科学,2013,25(4):54 - 64.
HU Xiaowei. Conservation study on pieces of marine porcelain found at the Hua Guang Jiao No. I shipwreck site in Xisha[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2013, 25(4):54 - 64.

Research on desalination of ceramics from the *Nan'ao I* shipwreck

XI Alei

(Guangdong Museum, Guangzhou 510623, China)

Abstract: In order to more effectively carry out desalination as a conservation treatment for a great number of ceramic relics from the Ming Dynasty shipwreck, *Nan'ao I*, samples from three different kiln systems of *Nan'ao I* were selected as research objects. We tested and analyzed the clay bodies, and compared the results of four different desalination methods (soaking in still water at ambient temperature, soaking in heated still water, soaking in water with ultrasonication and soaking in heated water with ultrasonication) with eleven parameters. It was found that compared with desalination by soaking at normal temperature, the rate was greatly increased using the other three methods that employed heating or ultrasonication. However, as the temperature rose or the ultrasonic frequency increased, the desalination rate did not increase significantly. Furthermore, the ultrasonic waves had adverse effects on the glaze surface and the clay body of these fragile cultural relics. Based on these observations, we proposed desalination parameters for the ceramic relics from the three kiln systems, with the aim of providing support for the safe and effective desalination of the more than 20,000 pieces of ceramic relics from *Nan'ao I*. This work also provides a reference for the conservation of ceramic relics from other shipwrecks.

Key words: *Nan'ao I*; Desalination; Ceramic; Underwater archaeological objects

(责任编辑 马江丽;校对 张存祖)