

文章编号:1005-1538(2020)02-0022-07

# 茂陵石刻表面污染物和可溶盐的分析研究

纪娟<sup>1</sup>,王永进<sup>1</sup>,马涛<sup>1</sup>,王展<sup>1</sup>,董少华<sup>1</sup>,周伟强<sup>2</sup>

(1. 砖石质文物保护国家文物局重点科研基地(陕西省文物保护研究院),陕西西安 710075; 2. 西北大学文化遗产学院,陕西西安 710069)

**摘要:** 为了厘清造成茂陵石刻文物劣化的原因和机理,对石刻表面的污染物和析出可溶盐进行了分析研究,以找出石刻文物劣化和污染物、可溶盐之间的关系,为制定科学有效的保护措施提供科学依据。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)、傅里叶变换显微红外光谱仪(FTIR)等仪器对采集的茂陵石刻文物表面污染物和可溶盐进行了表征,用离子色谱(IC)分析了可溶盐的离子种类和含量。结果表明,“马踏匈奴”石刻雕像表面污染物的主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,其形成原因是石材与空气污染物经长期化学反应形成的钙质结壳,或者是地下水中可溶盐的毛细运移造成的;“怪兽吃羊”石刻雕像表面析出的可溶盐有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,主要是由于地下水中可溶盐从砖石基座迁移到石刻文物本体,随温湿度变化反复结晶溶解所造成。可溶盐会引起石质文物表面酥粉、片状剥落、内部结构破坏等侵蚀,是茂陵石刻文物的主要病害之一。

**关键词:** 茂陵;石刻;污染物;可溶盐

**中图分类号:** K876.2 **文献标识码:** A

## 0 引言

茂陵位于西安市西北方40 km处的咸阳原上,是汉武帝刘彻(公元前156年~公元前87年)的陵墓,在茂陵东北方1 km处是霍去病墓,其封土仿祁连山形状,冢前放置大型石刻雕像共十七件,有马踏匈奴、跃马、石人、人与熊、怪兽吃羊、野猪、伏虎、卧牛等,以纪念霍去病这位青年将军的赫赫战功<sup>[1]</sup>。1961年,茂陵和霍去病墓被国务院公布为第一批全国重点文物保护单位。

霍去病墓前的石刻是中国迄今发现时代最早、保存最完整、最具艺术价值的石刻雕像文化遗产<sup>[2]</sup>。历经两千多年的风雨侵蚀,茂陵石刻遭受了严重的自然风化和人为破坏。为了更好地保护这些石刻,1989年茂陵博物馆在霍去病墓的东西两侧搭建长廊,将之前露天保存的石刻艺术品原位展示。近年来,部分石刻开始出现表面风化、沉积变色、表

层局部片状剥落,表面有可溶盐析出等现象,保存现状较差<sup>[3]</sup>。为了厘清造成茂陵石刻文物劣化的原因和机理,对石刻表面的污染物和析出可溶盐进行分析研究,找出石刻的上述劣化现象和污染物、可溶盐之间的关系,为制定科学有效的保护措施提供科学依据,以期最大限度地保存茂陵石刻文物的历史、文化及艺术价值。

## 1 样品采集和实验方法

### 1.1 样品采集

茂陵石刻雕像大多是放置在砖石砌筑的台基上,并在顶部搭建保护亭以减小光照、雨雪对石刻文物的侵蚀。通过现场勘察,以表面沉积物较多的马踏匈奴和表面析出可溶盐较多的怪兽吃羊石刻雕像为研究对象,收集或刮取石刻表面沉积物、析出结晶盐、已经脱落的层状岩石薄片或用导电胶粘取石刻表面结晶盐进行检测分析,样品采集位置见表1和图1。

表1 样品采集表

Table 1 Sample information

样品名称	样品编号	采样位置
“马踏匈奴”石刻雕像	1-1	距水泥基座40~168 cm高度,表面积尘
	1-2	距水泥基座0~40 cm高度,表面积尘

收稿日期:2018-02-10;修回日期:2018-05-24

基金项目:国家文物局“文物保护科技优秀青年研究计划”资助

作者简介:纪娟(1982—),女,2009年硕士毕业于北京化工大学化学工程专业,助理研究员,研究方向为文物科学检测分析,E-mail: jijuan107@163.com

(续表1)

样品名称	样品编号	采样位置
“怪兽吃羊”石刻雕像	1-3	石刻水泥基座,表面积尘
	2-1	表面积尘
	2-2	石刻本体东侧近砖石基座处析出白色粉末
	2-3	石刻本体东侧砖石基座析出白色粉末
	2-4	石刻本体南侧近砖石基座处沉积物
	2-5	石刻本体西侧近水泥基座处析出白色粉末



图1 采样位置

Fig.1 Sampling locations

## 1.2 实验方法

对“马踏匈奴”和“怪兽吃羊”石刻雕像表面可溶盐进行离子色谱分析,了解可溶盐离子种类、含量分布和运动规律。仪器型号:美国戴安 CS-90 离子色谱仪,Chromeleon 6.8 中文版色谱工作站。实验条件:Dionex IonPac AS9-HC 阴离子分离柱和 IonPac AG9 保护柱,12.0 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,流速 1.0 mL/min,ASRS-300 电化学抑制器,进样体积为 10  $\mu\text{L}$ ;Dionex IonPac CS12A-HC 阳离子分离柱和 IonPac CG12 保护柱,20.0 mmol/L 甲烷磺酸,流速 1.0 mL/min,CSRS-300 电化学抑制器,进样体积为 10  $\mu\text{L}$ 。采集样品经研磨、烘干、称重、溶解过滤后进行离子色谱分析。为了确定石刻文物上可溶盐的形成原因,采集茂陵博物馆内的地下井水作为参考样本。

X 射线衍射仪分析石刻表面盐析的结晶类型、判断析盐的种类。仪器型号:日本 Rigaku Smart Lab 9 kW。实验条件:PB 模式,D/tex Ultra 探测器,转靶(铜),工作电压 45 kV,电流 200 mA,扫描速度 15°/min,扫描范围 4~70°。取微量被测样品在玛瑙研钵中研成不大于 200 目的细粉,放置在单晶硅片上并将表面压平整。

用红外光谱分析进一步确定表面可溶盐的分子结构。仪器型号:美国 Nicolet iN10 傅里叶变换显微红外光谱仪,MCT/A 检测器。实验条件:透射, $\text{BaF}_2$  片为背景,扫描范围 4 000~600  $\text{cm}^{-1}$ 。

用扫描电镜观察沉积物和可溶盐结晶的形貌,能谱分析元素的种类及含量,确定被测样品的化学分子式。仪器型号:德国 ZEISS EVO 25 型扫描电镜,英国 Oxford X-Max 20 型能谱仪,20  $\text{mm}^2$  硅漂移探头(SDD),能量分辨率 127 eV。实验条件:工作电压 15 kV,工作距离 8.5 mm,扫描时间 60 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 可溶盐离子色谱分析(IC)

茂陵石刻表面沉积物和可溶盐的离子色谱分析结果见表2。从分析结果可以看出“马踏匈奴”石刻雕像表面样品中的可溶性离子主要是  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,其含量随采样位置而有所不同,石刻上部(40~168 cm)  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较高,其次是水泥基座,石刻下部(0~40 cm)浓度稍低。“怪兽吃羊”石刻雕像本体顶部沉积物(样品 2-1)中含一定浓度的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  可溶性离子,石刻本体东侧近砖石基座处析出白色粉末(样品 2-2)以  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  为主,砖石基座表面析出物(样品 2-3)以  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  为主,石刻南侧采集的沉积物(样品 2-4)中可溶性离子主要有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,浓度较低。石刻本体西侧近砖石基座处析出白色粉末(样品 2-5)以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  为主,浓度较高。地下井水中浓度较高的可溶性离子有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,这些离子可能会通过毛细水运移在茂陵石刻表面结晶而造成可溶盐富集。

表 2 样品可溶性无机离子分析结果

样品编号	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1-1	8.51	5.41	8.27	210.64	7.38	27.36	459.42
1-2	2.11	1.55	1.04	104.28	1.24	1.84	186.37
1-3	3.993	7.52	2.84	169.15	2.30	6.33	332.71
2-1	113.09	17.93	44.53	406.79	115.22	808.57	695.41
2-2	13.39	3.88	11.10	788.70	2.46	38.74	1 764.58
2-3	260.26	24.73	17.45	484.79	50.53	1 283.43	1 037.77
2-4	21.42	4.31	6.54	120.65	8.46	101.83	206.24
2-5	137.42	16.11	16.21	530.24	8.19	121.72	1 615.70
地下井水	168.66	2.52	38.05	32.94	36.08	36.70	109.72

## 2.2 X 射线衍射分析 (XRD)

石刻本体东侧砖石基座上析出的“白色粉末”经离子色谱分析是以 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可溶性离子为主,为了解其分子结构又进行了 X 射线衍射分析。从图 2a 中可以看出,衍射角 2θ 在 29.419°、31.901°、38.962°、47.959° 处出现明显的衍射峰,与 NaNO<sub>3</sub> 标准衍射峰对应,证明石刻本体东侧砖石基座析出白色粉末(样品 2-3)的化学分子式为 NaNO<sub>3</sub>。从图 2b 的衍射图谱可知,衍射角 2θ 在 11.735°、20.998°、29.559°、31.039° 对应的是 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 衍射峰,在 11.735°、27.619°、28.137° 对应的是 (Na, Ca) Al (Si, Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 衍射峰、在 29.559°、36.102°、39.617° 对应的是 CaCO<sub>3</sub> 衍射峰,在 26.743 和 39.617° 对应的是 SiO<sub>2</sub> 衍射峰。石刻本体南侧近砖石基座处沉积物(样品 2-4)主要为石膏,其余为长石、石英及岩石风化产物。从图 2c 可见,衍射角 2θ 在 11.658°、29.123°、31.200° 对应的是 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 衍射峰,在 20.820°、26.718°、50.162° 对应的是 SiO<sub>2</sub> 衍射峰,在 27.441°、27.884°、28.335° 对应的是 (Ca, Na) (Al, Si)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 衍射峰。石刻本体西侧近水泥基座处析出白色粉末(样品 2-5)主要成分为石膏,其余为石英、长石及岩石风化产物。

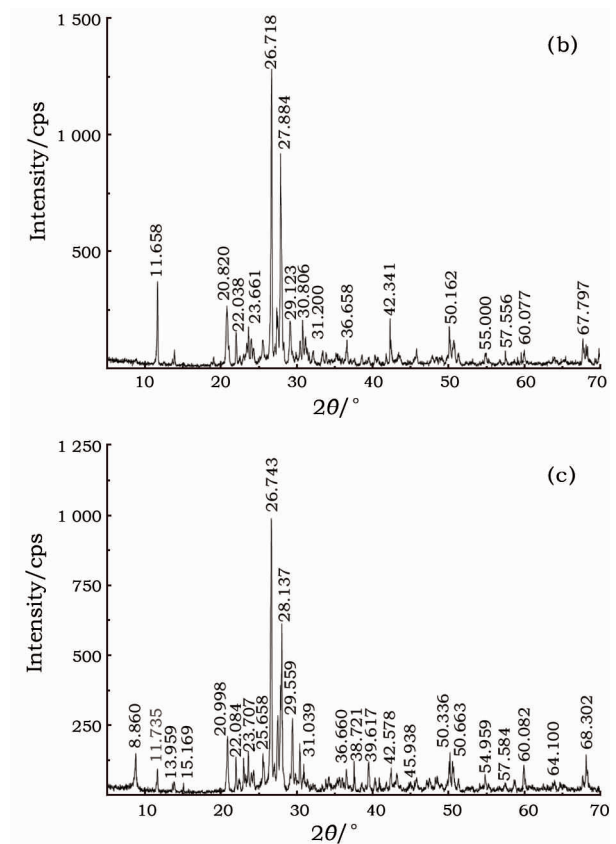
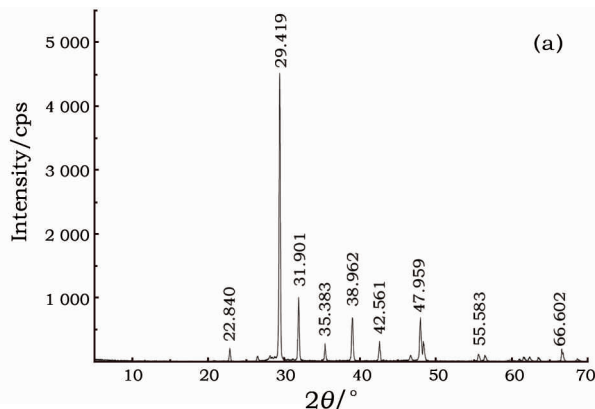


图 2 样品 2-3(a)、2-4(b)、2-5(c) 衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of Sample 2-3(a), 2-4(b), 2-5(c)

## 2.3 傅里叶变换显微红外光谱分析 (FTIR)

图 3a 和图 3b 是样品 2-3 红外光谱图,图 3a 中振动频率在 1 095 cm<sup>-1</sup> 和 668 cm<sup>-1</sup> 对应的是 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的红外吸收峰,频率在 3 238 cm<sup>-1</sup> 是 OH 伸缩振动,图 3b 中振动频率在 1 341 cm<sup>-1</sup> 和 835 cm<sup>-1</sup> 对应的是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的红外吸收峰,砖石基座析出的白色粉末样品中主要含有石膏 (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、硝酸钠 (NaNO<sub>3</sub>),与 X 射线衍射分析结果一致。

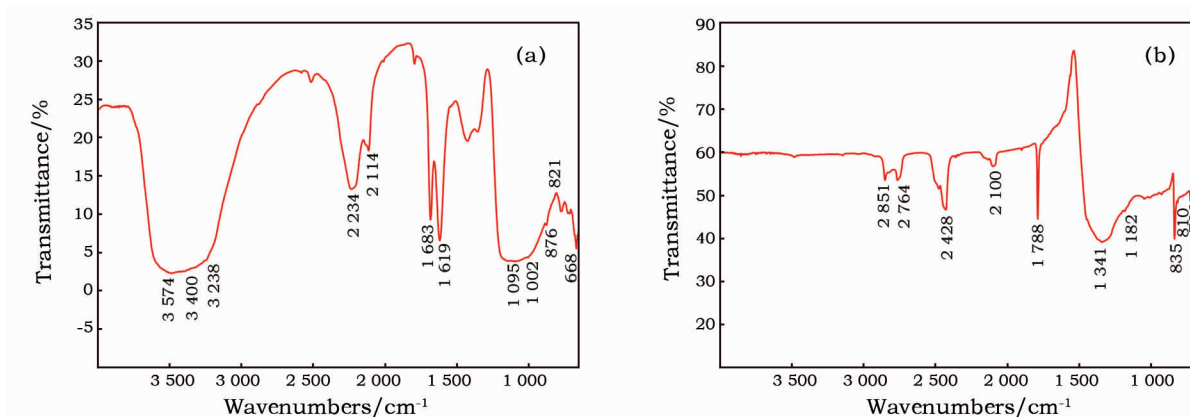


图3 二水硫酸钙(a)和硝酸钠(b)红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) and  $\text{NaNO}_3$  (b)

#### 2.4 扫描电镜能谱分析(SEM-EDS)

扫描电镜的背散射电子像(BSD)反映样品的形貌和成分信息,采集的沉积物和可溶盐用背散射电子成像,在物质成分单一的位置或晶体上用能谱无标样定量法分析样品的元素组成。每种物质取三处不同位置的能谱数据计算平均值,用元素的原子百分比判断化合物的分子式(表3)。结合形貌观察和能谱分析结果,马踏匈奴石刻表面沉积物1-2样品形貌呈板状,见图4a, Ca: S: O的原子比约为1:1:6,氧原子有富余,推断其分子结构是  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,与以上几种分析结果一

致。怪兽吃羊石刻本体东侧的砖石基座析出物质2-3样品形貌呈块状, Na: N: O的原子比约为1:1:3,推断其分子式为  $\text{NaNO}_3$ ,见图4c。石刻本体东侧的沉积物样品2-2a和2-2b中含有  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。石刻本体南侧2-4a和西侧2-5a样品中 Na: S: O的原子比约为2:1:6,推断其分子式为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,富余的氧原子说明是含有结合水的硫酸钠,见图4b。另外这两处的沉积物中还含有石膏,见图4d。因此怪兽吃羊石刻本体南侧2-4和西侧2-5样品中可溶盐成分为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

表3 样品能谱分析结果

Table 3 BSD results of samples

样品编号	化学元素原子百分比/%					样品组成
	Ca	Na	N	S	O	
1-2	15.2	—	—	22.1	62.7	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2-2a	—	18.6	19.5	—	61.9	$\text{NaNO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2-2b	12.4	—	—	17.1	70.5	
2-3	—	17.1	21.2	—	61.7	$\text{NaNO}_3$
2-4a	—	23.6	—	13.9	62.5	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2-4b	11.1	—	—	16.4	72.5	
2-5a	—	23.1	—	14.5	62.4	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2-5b	11.1	—	—	16.9	72.0	

“马踏匈奴”和“怪兽吃羊”石刻雕像的石材类型是花岗岩,其主要矿物成分是石英、钾长石、斜长石和少量黑云母、角闪石等。石刻中的矿物成分可以和大气环境中的酸性、氧化性气体和气溶胶发生化学反应,在岩石表面生成无水芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )和石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[4-5]</sup>。Riontino<sup>[6]</sup>研究了历史建筑表面的沉积物形成原因是空气中的  $\text{SO}_2$  在岩石表面发生氧化反应生

成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,再与岩石中的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  结合形成  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或者可溶性  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,见式(1)和式(2)。岩石孔隙中的水以结合水、重力水、毛细水的形式存在,毛细水运移是盐溶液侵入多孔介质材料的途径之一,是多孔材料劣化的主要原因。目前关于毛细水上升规律的研究多集中在粘土类多孔介质的试验模拟和数值模拟<sup>[7-9]</sup>,其基本规律是多孔介质的孔隙率越低,毛细水上升高度越高,毛细水上升



高度的变化随时间增加而逐渐减小,即初期上升速度较快,后期上升速度较慢并趋于平缓。由于重力和湿度的影响,毛细水不会无止境地上升,而是有一定的高度范围<sup>[10-11]</sup>。“马踏匈奴”石刻雕像所在位置的水泥基座高度 0.48 m,石刻本体高度 1.68 m,经离子色谱分析可知  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度在砖石底座至 0.4 m 的高度范围内是减小的,而在 0.4 ~ 1.68 m 的高度范围内是增大的,可见在石刻本体的下半部分,可溶性离子  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  随毛细水迁移上升在石刻表面结晶生成  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是表面可溶盐富集的主要原因;而在本体上半部分,空气中的酸性污染物和石材相互作用则是导致  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  生成的主要因素。“怪兽吃羊”石刻雕像所在位置的水泥基座高度 0.45 m,本体高度 1.2 m,现场勘察时发现

石刻底部向上 0.5 m 的范围内可溶盐析出较多。说明在此范围内可溶性离子随毛细水迁移是造成可溶盐在石刻表面富集的主要原因。而石刻本体顶部的可溶盐富集更多的是由于大气沉降和石材长期发生氧化反应造成的。

茂陵石刻文物表面主要污染物有硫酸钙、硝酸钠和硫酸钠,可溶盐形成机理总结如下:硫酸钙和硫酸钠是大气酸性污染物中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与地下水或石刻文物内部的  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Na}^+$  结合而形成的, $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的数量与地下水中  $\text{Na}^+$  含量相关,茂陵博物馆“怪兽吃羊”石刻雕像一侧的地下水中  $\text{Na}^+$  含量为 168.66 mg/L (表 2),因此“怪兽吃羊”石刻雕像表面的硫酸钠较多。硝酸钠是由地下水中  $\text{Na}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  随毛细水迁移上升在石刻表面结晶而形成的。其反应式如下。

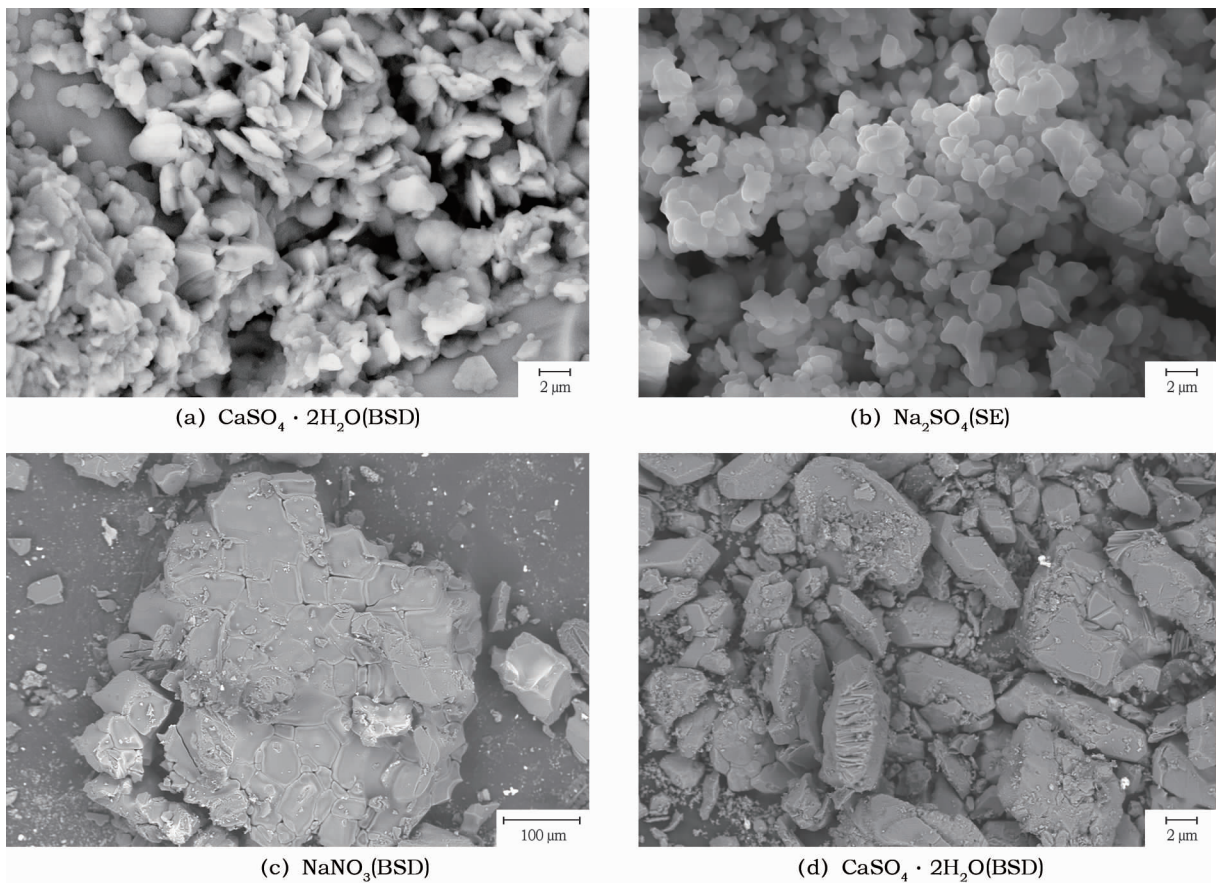
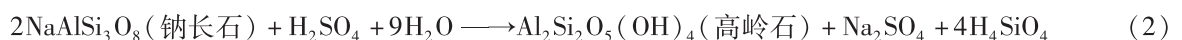


图 4 石刻表面沉积物和可溶盐结晶形貌

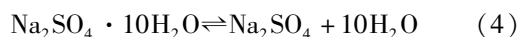
Fig. 4 Morphology of deposition and soluble salts of the stone sculptures



盐分随毛细水运移是造成石质文物破坏的原因之一,靳治良<sup>[12]</sup>梳理了国内外对可溶盐毁损机理的研究,基本上认为可溶性离子随环境温湿度变

化,在孔隙材料内部结晶生长时产生的结晶压力、无水盐变为含水盐过程中的水合压力和体积膨胀是导致石质文物劣化的内在原因。Steiger<sup>[13-14]</sup>

理论上计算了  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等可溶盐在多孔材料中生长时的结晶压力及其影响,  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结晶压力分别为 131.9 MPa、140.0 MPa 和 33.8 MPa, 无水盐的结晶压力要大于含水盐。材质为花岗岩的茂陵石刻抗拉强度为 7 ~ 25 MPa, 无论是含水, 还是无水结晶盐, 都足以使其内部结构遭到破坏, 从而导致石材内部微小裂隙发育。张秉坚<sup>[15]</sup> 总结出可溶盐的结晶压力、水合压力、随温湿度变化的膨胀应力是影响石材风化的重要原因。当岩石孔隙内存在可溶盐时, 它会随着水的蒸发而结晶, 一部分聚集在岩石表面造成风化, 一部分留在孔隙内产生结晶压力造成岩石内部结构的破坏<sup>[16]</sup>。严绍军<sup>[17]</sup> 针对云冈石窟砂岩的可溶盐劣化过程进行了试验, 研究发现可溶盐发育对岩石的破坏是由内到外的, 会导致岩石表面粉化脱落、棱角破损等现象, 与云冈石窟表面风化现状相似。在自然条件下, 石膏和硬石膏之间可以相互转化, 见式(3), 石膏在升温或干燥时失水转化成硬石膏, 体积缩小; 低温潮湿时硬石膏吸水转化成石膏, 体积增大并产生膨胀压力。同样的, 芒硝和无水芒硝也会发生相同的转化, 见式(4)<sup>[18]</sup>。半露天保存的茂陵石刻文物随环境温湿度变化, 可溶盐在文物表面反复膨胀缩小, 不断加剧石刻文物风化破坏进程。



“马踏匈奴”石刻雕像表层风化、表面污染物较多, 局部表面剥蚀严重, 这些现象是由于石材与大气酸性物质沉降、可溶盐迁移在石刻表面形成钙质结壳物石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 造成的。“怪兽吃羊”石刻雕像底部层片状风化剥落严重, 本体表层污染物较多, 有两条大裂缝, 导致这些劣化现象的原因是  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (含水盐) 等可溶盐在石质文物表面富集, 随温湿度变化经历结晶—溶解—再结晶的循环过程, 造成石材浅表层内部结构变化, 从而导致怪兽吃羊石刻表面酥粉、层片状掉落。

### 3 结论

1) “马踏匈奴”石刻雕像表面采集的污染物化学成分为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 其形成原因是石材中的  $\text{Ca}^{2+}$  或地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  与大气污染物中含有  $\text{SO}_4^{2-}$  的酸性物质长期发生氧化反应, 在石刻表面富集造而成。

2) “怪兽吃羊”石刻雕像表面污染物有  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 其形成原因是由石

材中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  与大气沉降中的酸性物质  $\text{SO}_4^{2-}$  发生反应、地下水中可溶性离子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  随毛细水从石刻内部迁移到石刻表面并发生结晶所引起。

3) 可溶盐是导致茂陵石刻文物劣化的主要原因之一, 会造成石质文物表面风化加剧、酥粉掉落、层片状剥落、内部产生微小裂隙等不可逆破坏。因此, 茂陵石刻文物最迫切的保护需求是可溶盐的治理, 即通过科学有效的除盐措施及营造适宜的石刻文物保存环境, 防止可溶盐对石刻本体造成进一步的侵蚀。

### 参考文献:

- [1] 马子云. 西汉霍去病墓石刻记[J]. 文物, 1964(1):45-46.  
MA Ziyun. Stone carving relics of the tomb of Huo qubing of the West Han Dynasty[J]. Cultural Relics, 1964(1):45-46.
- [2] 王子云. 西汉霍去病墓石刻[J]. 文物参考资料, 1955(11):12-18.  
WANG Ziyun. Stone sculptures of the tomb of Huo qubing of the West Han Dynasty[J]. Reference Materials of Cultural Relics, 1955(11):12-18.
- [3] 马溯蔚, 马拴莹, 王宣元. 茂陵博物馆的西汉石刻文物保护现状及对策研究[J]. 湖北第二师范学院学报, 2014, 31(6):56-57.  
MA Suwei, MA Shuanying, WANG Xuanqi. Preservation and countermeasures of West Han Dynasty stone carving relics in Maoling Museum[J]. Journal of Hubei University of Education, 2014, 31(6):56-57.
- [4] 王惠贞. 文物保护学[M]. 北京: 文物出版社, 2009:108-109.  
WANG Huizhen. Conservation of cultural relics [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 2009:108-109.
- [5] 周伟强, 周萍, 王永进. 砖石文物病害及分类概述[J]. 文博, 2014(6):73-75.  
ZHOU Weiqiang, ZHOU Ping, WANG Yongjin. Overview of terms and classification of stone and brick deterioration[J]. Relics and Museology, 2014(6):73-75.
- [6] RIONTINO C, SABBIONI C, GHEDINI N, et al. Evaluation of atmospheric deposition on historic buildings by combined thermal analysis and combustion techniques [J]. Thermochimica Acta, 1998, 321(3):215-222.
- [7] 董斌, 张喜发, 李欣, 等. 毛细水上升高度综合试验研究[J]. 岩土工程学报, 2008, 30(10):1569-1574.  
DONG Bin, ZHANG Xifa, LI Xin, et al. Comprehensive tests on rising height of capillary water[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2008, 30(10):1569-1574.
- [8] 耿大新, 王迎迎, 李宇晗. 重塑土毛细上升高度研究[J]. 华东交通大学学报, 2016, 33(2):100-105.  
GENG Daxin, WANG Yingying, LI Yuhan. Study on height of capillary rise for remolded clay[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2016, 33(2):100-105.
- [9] 秦虎, 张峰, 于伟, 等. 盐溶液在夯土遗址中的毛细水上升规律分析[J]. 世界科技研究与发展, 2016, 38(2):326-329.

- QIN Hu, ZHANG Feng, YU Wei, *et al.* Analysis on rising rules of capillary water of salt solution in earthen sites[J]. World Science - Technology R&D, 2016, **38**(2): 326 - 329.
- [10] 李淑红, 王立成. 多孔建筑材料毛细吸水过程研究进展综述[J]. 水利与建筑工程学报, 2010, **8**(6): 16 - 20.
- LI Shuhong, WANG Licheng. Review on study for capillary absorption of porous building materials [J]. Journal of Water Resources and Architectural Engineering, 2010, **8**(6): 16 - 20.
- [11] 姜啸, 张虎元, 严耿升, 等. 湿度对盐溶液在壁画地仗中的毛细迁移影响研究[J]. 岩土力学, 2014, **35**(2): 459 - 465.
- JIANG Xiao, ZHANG Huyuan, YAN Gengsheng, *et al.* Research on effects of humidity on capillary migration of salt solutions in mural plaster[J]. Rock and Soil Mechanics, 2014, **35**(2): 459 - 465.
- [12] 靳治良, 刘瑞瑞, 张永科, 等. 盐分在文物本体中的迁移及毁损机理[J]. 文物保护与考古科学, 2017, **29**(5): 102 - 116.
- JIN Zhiliang, LIU Ruirui, ZHANG Yongke, *et al.* Salt migrations and damage mechanism in cultural heritage objects[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2017, **29**(5): 102 - 116.
- [13] STEIGER M. Crystal growth in porous materials—I: The crystallization pressure of large crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, **282**(3/4): 455 - 469.
- [14] STEIGER M. Crystal growth in porous materials—II: Influence of crystal size on the crystallization pressure[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, **282**(3/4): 470 - 481.
- [15] 张秉坚, 陈劲松. 石材的腐蚀机理和破坏因素[J]. 石材, 1999(11): 14 - 17.
- ZHANG Bingjian, CHEN Jinsong. Corrosion mechanism and destructive factors of stone[J]. Stone, 1999(11): 14 - 17.
- [16] 和玲, 甄广全. 乾陵石刻化学风化研究[J]. 考古与文物, 1995(6): 31 - 37.
- HE Ling, ZHEN Guangquan. Research of chemical weathering on stone sculptures of Qian Mausoleum[J]. Archaeology and Cultural Relics, 1995(6): 31 - 37.
- [17] 严绍军, 方云, 刘俊红, 等. 可溶盐对云岗石窟砂岩劣化试验及模型建立[J]. 岩土力学, 2013, **34**(12): 3410 - 3416.
- YAN Shaojun, FANG Yun, LIU Junhong, *et al.* Deterioration experiment with soluble salt on sandstone of Yungang Grottoes and its model creation[J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, **34**(12): 3410 - 3416.
- [18] 张赞勋, 付林森, 江东云, 等. 大足石刻风化可溶盐形成及破坏作用机理[C]//第五届全国工程地质大会文集. 北京: 地震出版社, 1996: 9 - 16.
- ZHANG Zanzun, Fu Linsen, JIANG Dongyun, *et al.* Formation of weathering soluble salts and deterioration mechanism of Dazu Rock Carvings[C]//Anthology of the Fifth National Engineering Geological Conference. Beijing: Seismological Press, 1996: 9 - 16.

## Analytical study of contaminants and soluble salts on the surface of stone sculptures at Mao Mausoleum, Shaanxi

JI Juan<sup>1</sup>, WANG Yongjin<sup>1</sup>, MA Tao<sup>1</sup>, WANG Zhan<sup>1</sup>, DOND Shaohua<sup>1</sup>, ZHOU Weiqiang<sup>2</sup>

(1. Key Scientific Research Base of Conservation on Brick and Stone Materials (Shaanxi Institute for the Preservation of Cultural Heritage), State Administration for Cultural Heritage, Xi'an 710075, China; 2. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** In order to study the reasons for and mechanisms of deterioration of stone sculptures at Mao Mausoleum, we characterized the contaminants and soluble salts collected from the sculpture surfaces using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy - energy dispersive spectrometry (SEM - EDS) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), and also determined the ions of soluble salts and quantified their distribution using ion chromatography (IC). The results show that 1) gypsum crusts ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) on "Horse Stepping on a Hun Soldier" was formed either by chemical reactions occurring on the sculpture surface due to deposition of atmospheric pollutants, or by capillary migration of soluble salts from underground water; 2) soluble salts containing  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  on the surface of "Monster Preying on a Sheep", were mainly caused by capillary migration of soluble salts of underground water through the brick base to the stone matrix, resulting in repeated crystallization and dissolution on the sculpture surface according to environmental cycles of temperature and humidity. Soluble salts are known to cause stone deterioration in the form of lifting spalls, detaching scales and breakage of the internal material structure of stone sculptures. These are also the main diseases seen on the stone sculptures at the Mao Mausoleum.

**Key words:** Mao Mausoleum; Stone sculptures; Contaminant; Soluble salts

(责任编辑 潘小伦; 校对 张存祖)