

大气污染对南响堂石窟石雕表面风化的影响

赵以辛

王安建

(吉林大学材料学院, 吉林 长春 130026)

(中国地质科学院矿产资源研究中心, 北京 100037)

孙丰强

赵颖

(中国科学院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

(吉林大学材料学院, 吉林 长春 130026)

摘要: 为了讨论南响堂地区大气污染对石雕表面风化的影响, 本工作在对石窟附近四个监测站所测得的近几年大气中各项指数进行分析的基础上, 对石雕表面风化壳做了扫描电子显微镜测试, 同时分析了表面风化的形成机理, 认为该区大气污染是石雕表面风化进程加快的主要因素。因此, 该区大气污染的治理是保护南响堂石窟石雕的主要措施。

关键词: 大气污染; 石雕风化; 风化进程

中图分类号: K879.2; K879.3 **文献标识码:** A

1 引言

始建于公元550~557年间的河北省邯郸市峰峰区的南响堂市石窟, 是我国现存北齐时期规模最大、唯一保存最完整的珍贵遗产, 石窟有着鲜明的北齐独特雕刻艺术, 代表着该时期皇族文化的精华, 具有特殊的史学意义, 是我们中华民族石窟艺术的瑰宝。但是近年来这些石窟石雕表面发生了较为严重的风化损坏, 已经对这一文物造成了很大损失, 因此研究危害石雕的污染源及损害机理对于保护这一重要的文化遗产具有非常重要的意义。文中重点从构成该区石雕的岩性及石窟大气污染成分入手, 分析大气污染对于石窟石雕的风化侵蚀机理, 探讨石窟石雕的保护策略。

2 石窟岩性特征

南响堂石窟岩主要是浅灰色、浅褐色细粒及致密块状灰岩体, 也可见到有色调不同的细脉呈网状分布。偏光显微镜及电子显微镜下观察表明, 该石窟岩是由细粒微晶和泥晶质灰岩组成, 有少量的白云质灰岩及脉状变粗粒晶方解石分布。该石窟石质硬度较小, 易于凿刻。化学全分析结果表明, 其主要成分为CaCO₃。其中, CaO 52.53, CO₂ 41.80, MgO 0.83, 其它不溶物 4.84。

3 石窟大气中的污染因素及来源

对邯郸市峰峰区环保局提供的1991~1998年窟区有关大气污染监测的各项指数作了相应含量分布图(见图1~4)表明, 该区大气污染物主要是SO₂、粉尘、NO_x、TSP(大气悬浮颗粒物)及酸雨。在图上可直接观察到各项指数均超国家环保总局的标准^[1]; 同时, 该区也有酸性降水的记录; 这些数据说明该区大气污染是极为严重的。经调查表明, 该区大气中各污染物主要来源于窟区周边分布的数十家中、小型水泥厂(窑)、陶瓷厂、耐火材料厂、炼钢厂和热电厂等。

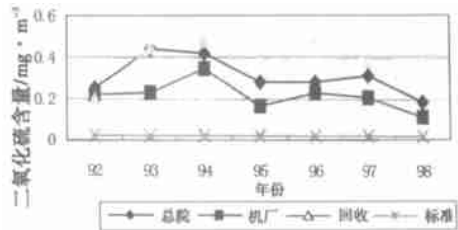


图1 1992~1998年SO₂含量分布图

Fig. 1 Content distribution map of SO₂ from 1992 to 1998

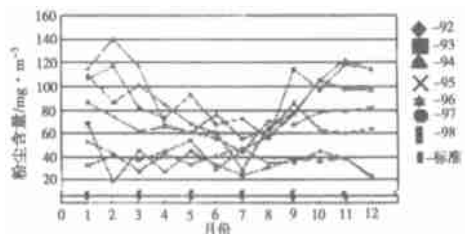


图2 1992~1998年降尘含量分布图

Fig. 2 Content distribution map of fall dust from 1992 to 1998

收稿日期: 2003-10-21; 修回日期: 2003-12-10

基金项目: 国家计委重点项目[社]950109-53《影响文物保护的环境因素及环境质量标准》资助

作者简介: 赵以辛(1956—), 女, 矿物岩石材料专业, 高级工程师, 长春市西民主大街6号, 130026, E-mail: zy5621954@sina.com.cn
 ?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

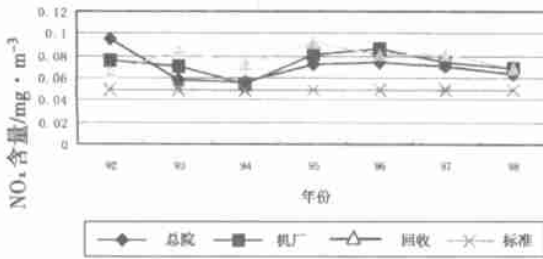
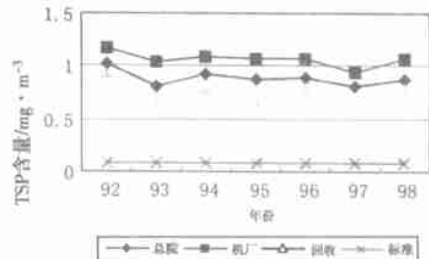
图 3 1992~1998 年 NO_x 含量分布图Fig. 3 Content distribution map of NO_x from 1992 to 1998

图 4 1992~1998 年 TSP 含量分布图

Fig. 4 Content distribution map of TSP from 1992 to 1998

4 大气污染因素对石雕破坏的机理

4.1 大气中气体污染物

大气中的 NO_x、SO₂ 是形成酸性雾及酸性雨的主要原因,尤其是 SO₂;从图 1 中我们可以看出,该区大气中 SO₂ 含量极高,SO₂ 除了溶于降水形成酸雨,也可在空气中形成(硫)酸雾,在空气湿度大时,酸雾愈易形成,其腐蚀性比 SO₂ 气体高出约近 10 倍,对碳酸盐的石雕表面危害极大。在石窟石雕的门廊和门柱等不易被粉尘覆盖的表面上,均有一层次生的黑色膜或黑色壳垢,厚约 0.2~2mm,表现出粗糙、裂开或剥落的现象。经红外光谱分析表明,这些黑色壳垢主要成分为石膏,说明是由空气中气体 SO₂ 直接腐蚀所形成^[2],其化学反应式为^[3]: $SO_2 + CaCO_3 = CaSO_3 + CO_2$; $CaSO_3 + 1/2O_2 = CaSO_4$ 。众所周知,工业污染严重地区 CO₂ 含量普遍偏高,由于对该石窟区大气中 CO₂ 没有进行监测,从石窟的周遍分布着几十个中、小型厂矿企业上看,可认为该区大气中 CO₂ 含量应极高。虽然公认 CO₂ 是引起温室效应的祸首,但对碳酸盐岩石雕的影响是应该引起重视的另一个关注点。根据对石窟石雕样品所做的模拟溶蚀实验^[4,5]表明,在其溶解作用过程中,CO₂ 的参与非常重要,随着 CO₂ 浓度的加大, CaCO₃ 溶解能力加强。

4.2 大气中酸性降水

据该区环保局所提供的监测数据中,有降水 pH 值小于 5.5 的记录。酸雨对石窟的危害是以直接作用于石雕表面并参与化学反应,从而促使石窟风化进程加快。对石窟石雕样品做模拟酸雨的溶蚀实验结果表明,随着降水酸度增大、溶蚀时间增加,石质表面的 Ca²⁺ 离子溶出量加大,尤其是在加入 CO₂ 气体后,其溶解速度加快。其化学反应式为: $CaCO_3 + H_2SO_4 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^- + SO_4^{2-} + H^+$ 。该化学反应的结果是使石雕表面变得粗糙、变“脏”、蚀坑发育及矿物解理缝加宽^[6,7],最终导致表面风化

壳的形成,使石雕表面毁坏。

4.3 大气中颗粒物

该区大气中颗粒物主要监测数据为降尘与 TSP(图 2、图 4)均超标严重。TSP(大气悬浮颗粒物)的化学成分较为复杂,且粒度极小,因而危害多。首先,使能见度下降,直接影响景观;其次,即使 TSP 本身为化学惰性,由于其颗粒小具有很强的吸附能力,很容易在石雕表面附着,弄脏其着落面,使其形成暗色污染,极不易清除,从而导致石雕的视觉污染;第三,若具有腐蚀性的 TSP 在湿度等介质作用下产生腐蚀反应,直接损坏石雕石刻。降尘不完全同于 TSP,是粒径一般大于 30 μ m 的大气沉降颗粒物。在南响堂石窟区,降尘的危害普遍存在,石雕表面经常披上一层“粉尘薄纱”。实地勘查可见,石雕上覆盖的粉尘厚度最厚可达 15mm 以上,这不仅碍观瞻,同时,带有腐蚀性的粉尘(如水泥尘)在潮湿空气和降水的参与下,将产生一系列腐蚀反应,极具有破坏能力,致使石雕表面风化壳形成的速度加快。笔者曾对南响堂石窟降尘的粒度、物性、化学成分及表面无机离子进行了分析测试,认为其降尘的组成主要是:水泥尘(C₃S、C₂S);粉尘(Q-石英, G_y-石膏);粘土尘(P1-长石、KAO-高岭石);煤、炭尘(C)及烟尘(Fe 褐铁矿等)^[8]。在对石雕表面风化壳的扫描电子显微镜分析中,可清楚看到有以上各种粉尘物质在该壳内分布(图 5),同时在偏光镜下,也可观察到壳内极少量的方解石边缘有纤维状石膏分布或胶状褐铁矿在其周边交叉的现象,均可说明粉尘参与了风化壳的形成作用。

5 大气污染与石雕表面风化关系的讨论

从上述大气中各污染物对石雕表面影响及风化机理研究中可认为,石雕表面风化作用是气-岩、水-岩及水-粉尘-岩相互间作用的三种作用的总和。

目前南响堂石窟裸露部分已建了窟棚,有效地

阻碍了酸雨的直接侵蚀; 因此, 可认为酸性降水对石窟的破坏应该是次要的, 但这不能排除由酸性湿气引起的酸性侵蚀(溶蚀)。初步认为, 石窟快速风化的关键是气-岩作用和水-粉尘-岩相互间作用。气-岩作用的产物在石窟中常见(黑色石膏垢), 这些产物形成一种“黑色壳”在石窟上面时隐时现, 也就是说其形成的快, 脱落也亦快。如果从这个角度上推算, 该腐蚀的速度是很快的, 将使该石质表面一层层“剥皮”, 导致石雕损坏。水-粉尘-岩相互间作用是由其形成产物在扫描电镜下观察所证实。如粉尘表面的 SO_4^{2-} 离子在水的参与下, 与石质表面的 Ca^{2+} 离子反应, 形成石膏($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 同时使体积增

大、膨胀, 促使微裂隙形成。另外, 长时间暴露在空气中的水泥尘, 其水化过程可形成板结的硬壳, 在清扫佛龛时也会对石质表面产生划、磨等现象, 该损失的价值也是无法估量的。

综上所述, 如果南响堂石窟附近的大气污染现象再不得到改善, 石窟石雕风化进一步加快, 一些精美的雕刻将荡然无存。文物表面的每一毫米均属无价之宝^[9], 为使南响堂石窟得以有效的保护, 就要重视对窟区大气污染的治理, 同时, 要对该区的大气污染进行监测(尤其是对大气中 CO_2 浓度的监测)并要彻底改善该区中大气的质量。

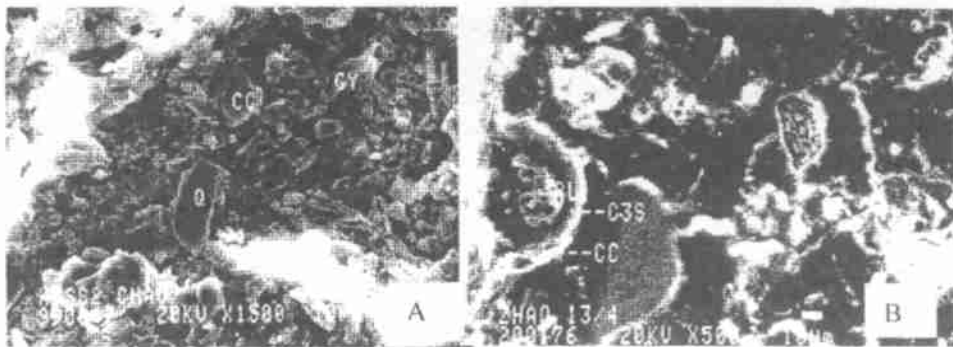


图 5 风化壳中粉尘的扫描电镜图像

左为粉尘, 右为水泥尘、炭尘

Fig. 5 SEM image of mill dust in crust of weathering

Left shows mill dust. Right shows cement dust, charcoal dust in the crust

致谢 国家文物研究所所长黄克忠、邯郸市地矿局局长周支书以及邯郸市峰峰区环保局等均对该项研究给予了大量的支持和帮助, 在此深表谢意!

参考文献:

- [1] 国家环保总局. 环境空气质量标准[M]. 北京: 国家环保总局及国家技术监督局, 1996. 3-4.
National Environmental Protection Bureau. Ambient air quality standard [M]. Beijing: National Environmental Protection Bureau and National Techno-Supervision Bureau, 1996. 3-4.
- [2] Helmut Weber. Conservation of natural stone expert[M]. Verlag 1991. 68-71.
- [3] Mastertom W L, Slowinskin E J. Chemical principles[M]. W. B. Saunders, 1977. 39.
- [4] 张学元, 等. 二氧化碳腐蚀与控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 29-36.
ZHANG Xue-yuan et al. Corrosion and control of carbon dioxide[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2000. 29-36
- [5] 赵以辛, 等. 南响堂石窟石雕岩表面模拟溶蚀实验[J]. 文物保护与考古科学, 2003, 15(1): 22-25.

ZHAO Yi-xin, et al. Simulation experiment on the surface of the stone carving of Nanxiangtang Grottoes[J]. Sci Consev Archaeol, 2003 15(1): 22-25.

- [6] 朱立军, 李金杨. 岩溶环境中岩-土界面方解石的表面化学特征及其反应机理[J]. 中国岩溶, 1997, 16(1): 19-23.
ZHU Li-jun, LI Jin-yang. Surface chemical characteristic and its reaction mechanism of calcite from rock-soil interface in karst environment [J]. Karstic China, 1997, 16(1): 19-23.
- [7] 韩宝平. 微观喀斯特作用机理研究[M]. 北京: 地质出版社, 1998. 12-18, 38-40.
HAN Bao-ping. Microcosmic mechanism study of karstic process[M]. Beijing: Geologic Press, 1998. 12-18, 38-40.
- [8] 赵以辛, 等. 南响堂石窟表面粉尘特征及对石雕影响研究[J]. 环境科学研究, 2002, (6): 12-16.
ZHAO Yi-xin, et al. Study on the characteristics and effect on the stone-carvings of Naxiangtang Grotto[J]. Res Environ Sci, 2002, (6): 12-16.
- [9] 黄克忠. 文物保护与环境地质[M]. 北京: 中国地质大学出版社, 1997. 19-26.
HUANG Ke-zhong. Conservation and surroundings geology[M]. Beijing: Geologic University of China Press, 1997. 19-26.

Atmospheric pollution surface weathering of rock – cut stone carving in Nanxiangtang

ZHAO Yi – xin

(*Material College of Jilin University, Changchun 130026, China*)

WANG An – jian

(*Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*)

SUN Feng – qiang

(*Institute of Solid State Physics, the Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

ZHAO Ying

(*Material College of Jilin University, Changchun 130026, China*)

Abstract: In order to discuss the air pollution influence on the surface weathering of carved stone in Nanxiangtang area, all indexes of the air in recent years acquired from four monitoring stations near the rock – cut building were analyzed, and weathering crusts were washed by SEM. Based on these analyses, a formation mechanism of weathering was concluded that air pollution was the main factor enhancing weathering process. As a result, keeping the air from pollution is to be the main step to protect the carved stones in Nanxiangtang.

Key words: Atmospheric pollution; Weathering of stone carving; Weathering process

· 文 摘 ·

用热释光测定古冶金炉渣的年代

众所周知, 用热释光测定古陶瓷器的年代已取得很大的进展, 并用于器物的真伪鉴别。那么, 用热释光测定古冶金炉渣的年代有可能性吗? 从原理上讲, 古冶金熔炼过程中的高温(1200 °C)导致完全删除样品中任何剩余热释光信号, 即可重拨“释光时钟”。为了证实方法的可能性, 实验选用分别采自中央欧洲和地中海不同古冶金熔炼场所, 时间分别为史前(Oe11, TG43 – 81), 中世纪(E9, E10, H2, H3)和公元 16 世纪(E13)的 7 个已知年代的炉渣样品进行测量。由于炉渣中含有多种非金属矿物成分, 影响炉渣的定年测定, 因此必须分离矿物相, 即从炉渣中分离出石英。为此, 发展了一个专门的分离程序: 先把矿物样品的上面一层移去, 把样品压碎, 过筛成为粒径 125, 125 – 160, 160 μ m; 用重密度的液体(密度 2.96g·cm⁻³)从样品中分离粒径 125 – 160 μ m 的石英或玻璃成分; 为了去除石英颗粒的污染, 用 40% 的氢氟酸的王水蚀刻, 30 分钟后可获得粒径 85 – 120 μ m 的纯石英颗粒。应注意, 分离必须完全在暗淡的光中进行。

对 7 个样品的定年测量用一个带有 CCD 相机, 并用液氮冷却的高灵敏度热释光谱仪, 选择 620mm 的 TL 发射波长的红外热释光(RTL), 用一个 RISOTL8 单元进行 TL 测量。选择 250 – 340 °C 的曲线稳定的平台部分, 用一个 SAR(Single – Aliquo Regeneration)规定的(Protocal)技术进行古剂量测量。炉渣中放射性在基体中的空间分布是 TL 定年中的一个主要问题。为检查放射性核在 nm 范围的分布, 用 CR – 39 的 α 放射自显影测量。结果表明, 非均匀性多数在 0.5mm 的小量程范围。没有发现定年误差与放射性在炉渣中分布的均匀性之间的联系。TL 定年结果如下: Oe11: 2740 \pm 240 (3200 \pm 200); E9: 1540 \pm 300 (960 \pm 40); E10: 1120 \pm 130 (约 1000); E13: 540 \pm 90 (400 – 510); TG43 – 81: 2660 \pm 340 (2750 \pm 290); H2: 2020 \pm 320 (835 \pm 130); H3: 1610 \pm 290 (1280 \pm 65)。括号内数字为文献值。从上述数据可以看出, Oe11 与文献值在一个 Δ 误差范围内一致; E10 和 E13 已为陶器年代证实; E9 和 H2 与文献值有较大的差别; TG43 – 81 和 H3 与文献值一致。总的测量误差在 10% 范围。本工作表明, 用 TL 直接测定古冶金炉渣的年代是可行的, 只要炉渣中含有石英, 并能分离出 100g 样品。

钱俊龙 摘编自《ARCHAOMETRY》2003, 45(3): 519 – 530