

中国文化遗产研究院

中央级公益性科研院所基本科研业务费专项成果丛书·2015年

文物保护科技专辑 IV

—— 金属·陶瓷·岩土·木器·彩绘

中国文化遗产研究院 编

 文物出版社

中国文化遗产研究院

中央级公益性科研院所基本科研业务费专项成果丛书·2015年

文物保护科技专辑 IV

——金属·陶瓷·岩土·木器·彩绘

中国文化遗产研究院 编

文物出版社

中国文化遗产研究院《中央级公益性科研院所基本科研业务费专项成果丛书·2015年》编辑委员会

主 任 刘曙光
委 员 刘曙光 马清林 侯卫东 许 言
丁 燕 于 冰 乔云飞 詹长法

本 辑 编 委 马清林 沈大娟 宋 燕 王小梅

图书在版编目 (CIP) 数据

文物保护科技专辑. 4, 金属·陶瓷·岩土·木器·
彩绘 / 中国文化遗产研究院编. —北京: 文物出版社,
2015. 6

(中央级公益性科研院所基本科研业务费专项成果丛书)

ISBN 978 - 7 - 5010 - 4324 - 8

I. ①文… II. ①中… III. ①文物保护 - 研究 - 中国
IV. ①K87

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 130609 号

文物保护科技专辑 IV

——金属·陶瓷·岩土·木器·彩绘

编 者 中国文化遗产研究院

封面设计 周小玮

责任印制 张 丽

责任编辑 宋 丹 王 戈

出版发行 文物出版社

地 址 北京市东直门内北小街 2 号楼

邮政编码 100007

http: //www. wenwu. com

E - mail: web@wenwu. com

印 刷 北京鹏润伟业印刷有限公司

经 销 新华书店

开 本 889 × 1194 1/16 印张 25. 75

版 次 2015 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5010 - 4324 - 8

定 价 220. 00 元

序

刘曙光

《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006~2020年）》提出，加大对中央级公益性事业单位的支持力度，建立稳定的支持机制。财政部为此专设了中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金（以下简称“基本科研业务费专项”），重点支持40岁以下中青年科研人员开展储备性、创新性、孵化性科研工作。这是国家重视和支持科学与技术工作的一项重大决策。作为以文物保护应用科学研究为主旨的科研单位，中国文化遗产研究院是此项政策的受益者。

长期以来，我院一直致力于通过组织实施重要（大）科研项目，发掘、研究文物保护领域传统技术科学化工作，以解决文物保护与发展过程中的实际问题。然而，经费短缺曾在较长时间内制约了院科研工作的进展。在财政部和国家文物局的关心下，自2007年起，我院开始持续获得基本科研业务费专项资金支持，可以根据重点工作和主要研究方向自主设置课题。

自2007年至2013年，我院总计获得基本科研业务费专项资金2654.5万元，先后设立了93个科研课题。这些课题涉及文物保护科技、文物保护工程与规划、社会科学等诸多方面，内容广泛。概括起来，基本科研业务费专项资金的使用，对我院基础建设和科学发展所起到的推动作用，主要有四个方面：

一是促进我院逐渐明确了“实际需求导向、重点领域突破”的科研基本原则，和“以项目产生课题，以课题带动研究，结合文物工作和文物保护的实际需求开展科研工作”的科研模式，促使我们逐渐强化应用型科研成果对文物保护工程项目的支撑作用，提高工程项目的科技含量，强化软科学成果对文物保护管理决策科学化的支持力度。

二是产生了一批具有较高质量并实现其价值的科研成果，在重要的文物保护工程中较好发挥了技术支撑与引领作用。例如，我院通过基本科研业务费专项先后立项6个课题，投入220万元，支持广西北宁明花山岩画抢救性修复保护工程项目中渗水病害探测、颜料病害、保护材料与工艺、保护修复技术与方法、环境监测等方向的深入研究，确保了该工程项目的顺利实施，而且对全国相似石窟、古建筑等文物修复也产生了重要借鉴和示范作用。其他诸如高句丽墓葬壁画原址保护、哈尼梯田申报世界遗产项目、大运河保护规划编制及申报世界遗产项目、应县木塔稳定性监测与研究、援助柬埔寨吴哥古迹茶胶寺工程、海洋出水文物保护、大遗址保护行动跟踪研究等一批重点工作，都借助此项资金的支持而得以顺利开展并取得重要成果，在相关领域发挥了实质性的技

术支撑与导向作用。

三是通过承担基本科研业务费课题，我院锻炼和培养了一批年轻的业务强、学风好的科研带头人与科研骨干，初步打造了世界遗产研究、海洋出水文物保护等跨学科、专业化的创新团队，为提高我院的人才队伍素质、促进青年一代成长，奠定了重要基础。

四是通过基本科研业务费课题的开展，为我院科研合作机制和评价体系向着“职责明确、评价科学、开放有序、管理规范”的现代科研院所发展提供了契机。

然而，毋庸讳言，科研成果与经费投入之间的正相关性的充分体现，是一个渐进的过程，尤其对于我院这样专业领域较为宽泛的科研单位来说，选择适宜的经费投入结构与相对优先次序，仍是需要坚持探索的问题。我们认识到，在基本科研业务费专项的管理使用过程中，单位发展方向、重点科研项目设置和个人研究兴趣的结合，还存在着一个必要的磨合期。要使科研工作者个人的兴趣服从于事业发展大局的需要，在立项以及后期各个阶段，都需要精密地科学筹划和指导管理。此外，由于课题承担者专业背景差异很大，长期困扰我院的工程项目与科研项目“两层皮”现象在自主科研业务费专项上亦有表现。如何更好地发挥基本科研业务费专项资金储备性、创新性、孵化性功能，抓好重大科研问题的凝练与确定发展远景和路径，既考虑科研自身规律（科学性、探索性和不确定性），又照应科研成果在工程项目的实践性和可操作性，促进应用技术研发和文物保护工程实际相结合，仍是需要我们积极探索和科学实践的重要任务。

本专辑主要为 2011 年至 2012 年度我院已结题的基本科研业务费专项成果，专辑成果的出版，既是对以往工作的总结汇报，也借以表达我们不断改进工作、提高水平的决心。“言之无文，行而不远”，我们知道，将一个较大的课题内容在有限的篇幅内清晰展现，在一定程度上体现着研究者的提炼与概括能力，同时亦是一次提高与自我修正的学术历练。我们衷心感谢财政部、国家文物局的关心和支持，也衷心希望及时得到同行们的指正与批评。

2015 年 2 月

PREFACE

Liu Shuguang

According to the *National Guideline on Medium-and Long-Term Program for Science and Technology Development* (2006 ~ 2020), the state will enhance the degree of support for central public – interest scientific institutions, and establish stable mechanisms for the support. Consequently, the Ministry of Finance has created the Central Public – interest Scientific Institution Basal Research Fund (hereafter the Basal Research Fund), which sponsors young scholars below 40 to conduct scientific studies that are imbued with potentials for institutional capacity, intellectual creativity, and socio – economic sustainability. This fund is essentially a strategic decision, reflecting the state’s commitment to the development of science and technology. Therefore, as an institution oriented towards applied studies of cultural heritage conservation and utilization, the Chinese Academy of Cultural Heritage (CACH) is a beneficiary of the policy.

By organizing significant scientific projects, and by exploring approaches to the scientification of traditional relics’ conservation techniques, CACH has been dedicated to solving practical problems emerging in cultural heritage conservation and development. Nevertheless, these programs used to be constrained because of lack of funding. With the solicitudes of the Ministry of Finance and the State Administration of Cultural Heritage, this situation started to change in 2007. Since then, the Basal Research Fund has been annually allocated for CACH’s significant programs and research projects, with a certain extent of autonomy.

From 2007 to 2013, CACH has received the Basal Research Fund totaling RMB 26,545,000 *yuan*, with which 93 research projects are granted. These projects have a great variety, ranging from cultural heritage conservation technology, conservation engineering and planning, to social sciences. With the funds, CACH’s institutional constitution and scientific development are largely fostered in four major aspects:

First, we have reinforced our scientific research principle, which is oriented towards to substantive needs, and focused on break throughs in key fields. Also, modes of research become explicitly defined, that is: research subjects are derived from projects; academic explorations are guided by the subjects; and all scientific research programs are closely consistent with substantive practices of cultural heritage conservation. As a result, the supportive role of applied research for cultural conservation engineering projects is consolidated, with the latter’s scientific and technological contents being increased. Meanwhile, our social sciences research programs support and contribute to the state’s cultural conservation policy – making.

Second, a number of researches achieve high quality and value, which to some extent provides guidance to cultural conservation engineering projects. An exemplar is the series of six projects for the Rock Painting of the Mountain Huashan in Ningming, Guangxi. The series, with a total funding of RMB 2,200,000 *yuan*, focuses on a variety of aspects for salvage rescue and restoration of the rock painting, including examination of water – seepage and pigment diseases, conservation materials and techniques, restoration techniques and methods, and environment monitoring. The series of research is not only contributo-

ry to the engineering project, but it also serves as an instructive model for other restoration projects of China's rock grottos or ancient buildings. Similarly, the Basal Research Fund have benefited many other substantial projects, such as the protection of Koguryo Tomb's mural paintings *in situ*, the World Heritage nomination for the Hani Terrace, the Conservation Plan and the World Heritage nomination for the Grand Canal, the monitoring and analysis on the stability of Ying County's Wooden Pagoda, the international project at Cambodia's Takeo Pagoda, the conservation of marine cultural relics, as well as the longitudinal study of Large - scale Archaeological Sites. All the projects makeremarkable technological contributions and directions in relevant fields.

Third, thanks to the Basal Research Fund, CACH have developed a group of dedicated young scholars with impressive academic capability and integrity. Also, we have organized interdisciplinary and specified research teams in such key fields as World Heritage studies and the restoration of marine cultural heritage. The teams, imbued with creativeness, are the basis of CACH's future within the academia.

Fourth, the Basal Research Fund is an opportunity, with which CACH has been institutionally better equipped to develop its systems of research cooperation and evaluation. The ultimate goal of the systems includes explicitly defined responsibilities, scientific evaluation, organized cooperation, and standardized management.

The positive correlation between investment and output, however, is not always secured. Especially for CACH, an institution of relatively broad disciplinary constitution, it is crucial to explore a fine structure of funding allocation and an effective order of priority. We are aware of the run - in time needed for a dynamic relationship between the Academy's goals, the key projects' objectives, and individual interests. Given the priority of collective accomplishments over personal interests, a precise designing and guiding framework is necessary at every phase of the projects. In addition, the considerate diversity of researchers' backgrounds has resulted in the discrepancy between engineering - oriented and academic - oriented projects, a phenomenon we call "double - layered skin." To solve this problem, we need to continue exploring useful approaches to realize the Basal Research Fund's potentials for institutional capacity, intellectual creativity, and socio - economic sustainability, and to elaborate visions and paths for significant research problematics. Meanwhile, we are constantly concerned with the integration of scientific research and engineering project. The former's scientific, explorative and uncertain nature has to be finely concerted with the latter's requirement of practicability and feasibility.

This volume mainly contains scientific research achievements from the founded projects that completed between 2011 and 2012. Not only is the publication a summary of previous attainments, but it also bears witness to our determination to improve and advance work capability. With respect to the importance of writing, a Chinese saying states: Non - elegant words will not become popular. Indeed, we believe that the presentation and articulation of a grand project in a paper with maximum length, on the one hand, reflects the researcher's ability to abstract and generalize; and it is a rewarding experience for their academic improvement on the other. Hereby, we are especially grateful to the Ministry of Finance and the State Administration of Cultural Heritage for their solitudes and supports. Last but not least, colleagues' comments and critiques are truly expected and appreciated.

目录 | Contents

- 003 海洋出水陶瓷器保护技术研究
李乃胜 刘 婕 田兴玲 张治国 沈大娲 陈 岳 罗武干
Scientific Research and Conservation on Marine Archaeological Porcelain
Li Naisheng, Liu Jie, Tian Xingling, Zhang Zhiguo, Shen Dawa, Chen Yue, Luo Wugan
- 049 海洋出水铜器保护技术研究
田兴玲 杨 恒
Scientific Research and on the Conservation on Marine Archaeological Copper Relics
Tian Xingling, Yang Heng
- 075 海洋出水铁器整体脱盐技术研究
张治国 刘 婕 李乃胜 田兴玲
Research on the Overall Desalination Technique of Marine Archaeological Iron Relics
Zhang Zhiguo, Liu Jie, Li Naisheng, Tian Xingling
- 095 海洋出水木质文物保护技术研究
沈大娲 刘东坡 郑幼明
Study on the Conservation of Marine Archaeological Wood
Shen Dawa, Liu Dongpo, Zheng Youming
- 124 海洋出水文物脱盐设备的开发与应用研究
田兴玲
Development and Application of Desalination Equipment of Marine Archaeological Materials
Tian Xingling
- 151 海洋出水石质文物的清洗与脱盐保护技术研究
张治国 李乃胜 葛琴雅 包春磊 贾世杰
Research on Cleaning and Desalination Technique of Marine Archaeological Stone
Zhang Zhiguo, Li Naisheng, Ge Qinya, Bao Chunlei, Jia Shijie

- 172 无源报警系统的研究及其在水下遗址保护中的应用
周春水
Research on Passive Alert System and its Application on Underwater Cultural Heritage Sites Conservation
Zhou Chunshui
- 197 承德避暑山庄凝灰岩文物劣化机理研究
邵明申 李 黎
Deterioration Mechanism and Consolidation Materials of Tuffaceous Stone Culture of Chengde Summer Resort
Shao Mingshen, Li Li
- 251 中国古代砖砌墙体砌筑材料研究
宋 燕 李 博
Study on the Joint Mortar Used in Ancient Chinese Brick Buildings and its Properties Modification
Song Yan, Li Bo
- 292 重庆大足千手观音金箔合金破坏因素研究
田兴玲
Research on Gold Foils Damage Factor of the Thousand-hand Bodhisattva in Dazu, Chongqing City
Tian Xingling
- 321 山西省新绛县福胜寺彩绘泥塑保护技术研究
杨 淼 高 雅 麦慧娟
Protection Technology Study on Painted Clay Sculptures of Fusheng Temple in Xinjiang, Shanxi Province
Yang Miao, Gao Yan, Mai Huijuan
- 352 西藏大昭寺典型壁画色彩信息与文物价值研究
王乐乐 李志敏
Colorants Measurement and Historical Evaluation for the Wall Paintings at Jokhang Monastery, Lhasa, Tibet, China
Wang Lele, Li Zhimin
- 401 后记
Postscript

目录 | Contents

- 003 海洋出水陶瓷器保护技术研究
李乃胜 刘 婕 田兴玲 张治国 沈大嫖 陈 岳 罗武干
Scientific Research and Conservation on Marine Archaeological Porcelain
Li Naisheng, Liu Jie, Tian Xingling, Zhang Zhiguo, Shen Dawa, Chen Yue, Luo Wugan
- 049 海洋出水铜器保护技术研究
田兴玲 杨 恒
Scientific Research and on the Conservation on Marine Archaeological Copper Relics
Tian Xingling, Yang Heng
- 075 海洋出水铁器整体脱盐技术研究
张治国 刘 婕 李乃胜 田兴玲
Research on the Overall Desalination Technique of Marine Archaeological Iron Relics
Zhang Zhiguo, Liu Jie, Li Naisheng, Tian Xingling
- 095 海洋出水木质文物保护技术研究
沈大嫖 刘东坡 郑幼明
Study on the Conservation of Marine Archaeological Wood
Shen Dawa, Liu Dongpo, Zheng Youming
- 124 海洋出水文物脱盐设备的开发与应用研究
田兴玲
Development and Application of Desalination Equipment of Marine Archaeological Materials
Tian Xingling
- 151 海洋出水石质文物的清洗与脱盐保护技术研究
张治国 李乃胜 葛琴雅 包春磊 贾世杰
Research on Cleaning and Desalination Technique of Marine Archaeological Stone
Zhang Zhiguo, Li Naisheng, Ge Qinya, Bao Chunlei, Jia Shijie

- 172 无源报警系统的研究及其在水下遗址保护中的应用
周春水
Research on Passive Alert System and its Application on Underwater Cultural Heritage Sites Conservation
Zhou Chunshui
- 197 承德避暑山庄凝灰岩文物劣化机理研究
邵明申 李 黎
Deterioration Mechanism and Consolidation Materials of Tuffaceous Stone Culture of Chengde Summer Resort
Shao Mingshen, Li Li
- 251 中国古代砖砌墙体砌筑材料研究
宋 燕 李 博
Study on the Joint Mortar Used in Ancient Chinese Brick Buildings and its Properties Modification
Song Yan, Li Bo
- 292 重庆大足千手观音金箔合金破坏因素研究
田兴玲
Research on Gold Foils Damage Factor of the Thousand-hand Bodhisattva in Dazu, Chongqing City
Tian Xingling
- 321 山西省新绛县福胜寺彩绘泥塑保护技术研究
杨 淼 高 雅 麦慧娟
Protection Technology Study on Painted Clay Sculptures of Fusheng Temple in Xinjiang, Shanxi Province
Yang Miao, Gao Yan, Mai Huijuan
- 352 西藏大昭寺典型壁画色彩信息与文物价值研究
王乐乐 李志敏
Colorants Measurement and Historical Evaluation for the Wall Paintings at Jokhang Monastery, Lhasa, Tibet, China
Wang Lele, Li Zhimin
- 401 后记
Postscript

海洋出水陶瓷器保护技术研究*

中国文化遗产研究院文物修复与培训中心 李乃胜 刘 婕 田兴玲 张治国 沈大娟
中国科学院大学 陈 岳 罗武干

摘 要: 本文在海洋出水陶瓷、金属和木质文物保护前期研究中,获得的海洋出水陶瓷器文物保护方面成果的基础上,继续开展海洋出水文物保护技术的相关研究。采取物理、化学等手段,开展陶瓷器清洗与脱盐保护技术与效果评估研究。研发出一套适合海洋出水瓷器的清洗及脱盐的工艺方法,对瓷器脱盐的效果及瓷釉损伤评估,建立了科学有效的无损判别方法。在上述工作基础上,构建了海洋出水陶瓷文物保护方法,提供了我国同类或相似文物的科技保护模式。

关键词: 陶瓷 脱盐 评估 保护

Scientific Research and Conservation on Marine Archaeological Porcelain

Li Naisheng, Liu Jie, Tian Xingling, Zhang Zhiguo, Shen Dawa, Chen Yue, Luo Wugan

Abstract: In this paper, the further research on conservation technology of porcelains raised from wrecks has been carried out, based on the results of preliminary research project about porcelain, metal and wood conservation. Physical and chemical methods were used to remove the concretions encrusting on the porcelains and evaluate underwater porcelains. In addition, the paper delivered a scientific program about conservation techniques and evaluation methods for porcelains that excavated from the shipwreck sites. The evaluation for effect and damage of porcelain desalination had established an NDT method for underwater porcelain conservation evaluation. Based on the above works, the conversation techniques of porcelains raised from wrecks had been proposed.

Key words: porcelain, desalination, evaluation, conservation

* 本研究工作是“中国文化遗产研究院2011年‘财政部中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金’课题‘海洋出水陶瓷、金属和木质文物保护技术研究’(2011-JBKY-07)”的部分成果,研究工作得到中国科学院研究生院王昌燧教授的指导帮助。课题研究过程中,得到中国文化遗产研究院和国家文物局水下文化遗产保护中心刘曙光、柴晓明、马清林等领导的大力支持,得到中国文化遗产研究院詹长法研究员,高峰、李黎、成倩、宋燕、葛琴雅副研究员以及杨森等同志的帮助。海南省博物馆、广东海上丝绸之路博物馆等各兄弟单位提供了研究样品和支持帮助,博士研究生杜静楠和硕士研究生王婕等在样品分析中给予协助,在此一并致以诚挚谢意。

1 绪论

随着我国水下考古事业的蓬勃发展,水下考古文物的科学研究与保护已成为人们关注的热点。近几年来,我国水下考古队陆续发掘了福建平潭“碗礁一号”清代沉船、广东阳江“南海 I 号”南宋沉船和海南西沙群岛“华光礁 I 号”南宋沉船等,发掘出水的文物主要为陶瓷器、铁器和木质船体,还有少量有机质文物,金质、鎏金质、锡质、铜质和石质等类文物。这些文物及沉船本身蕴涵丰富的考古学信息,见证了中国与周边国家的友好往来和文化交流的历史,对揭示当时的造船技术、制瓷、金属制造工艺及社会活动,研究中国古代“海上丝绸之路”和“海外交通”都具有十分重要的意义。

海洋出水瓷器经海水长期浸泡和海洋生物、海泥等钙质物的长期作用,紧密胶结形成大小不一的坚硬凝结物。这些凝结物在外界温湿度改变的情况下,必然会对其中包裹的金属、陶瓷等文物产生物理性挤压破坏,如何在确保文物安全的前提下,将这些文物从凝结物中完整提取出来,已成为迫在眉睫的科研难题。另外,陶瓷文物及其凝结物中聚集的有害盐,在环境因素的改变下,会发生溶解结晶现象,从而造成对釉面剥落等病害;因而选择合适的脱盐方案,有效地脱去文物中的有害盐,已成为本文研究的另一重要方面。

本文研究对象为“南海 I 号”、“南澳 I 号”及“华光礁 I 号”等沉船内凝结物以及其中的陶瓷文物,主要研究内容包括以下几方面:

- ① 分解试剂对胎釉结构的影响,探索合适的分解试剂、具体分解条件(包括试剂浓度、pH 值等);
- ② 沉船内大尺寸陶瓷器脱盐处理的方法及评价指标;
- ③ 对保护过程中,陶瓷文物的二次损伤进行评估。

这些研究作为“南海 I 号”、“南澳 I 号”以及“华光礁 I 号”沉船出水文物保护提供科技支撑。

2 海洋出水瓷器保护技术发展现状

在目前我国水下考古发掘的文物中,陶瓷类文物占 90% 以上,从较为原始的低温釉陶到精美的影青瓷、青花瓷。不但品种繁多而且涵盖的瓷窑从北方磁州窑到南方福建的德化窑、建窑,地域范围也相当广泛。陶瓷器物在众多的出水文物中有着相当规模的数量,“华光礁 I 号”、“碗礁一号”、“南海 I 号”、“南澳 I 号”等重大发现都伴随有大量的陶瓷器物出水。海洋出水陶瓷器的保护已经成为海洋出水文物保护工作中的首要问题。因此对陶瓷器在不同海域受海水侵蚀状况和腐蚀机理进行调查和研究,并探索出一套行之有效的水下陶瓷器脱盐、除垢的保护方法,对于我国水下考古发掘出水陶瓷器的保护和保存,具有普遍而深远的意义。

2.1 影响水下古陶瓷器保存状态的因素

水下考古实际上是田野考古在各种水域的延伸,影响陆地考古发掘品保护的因素,在水下考古器

物保护中同样起作用,而且海洋考古发掘还有其特殊的环境因素。

中国领海与海岸地区跨越了大约 40 个纬度,包括了热带、亚热带和温带等气候带。从宏观上看,台风的活动、寒潮的侵袭、暖流的北上、沿岸流的南下、长江和黄河三角洲的形成、珠江三角洲的推进、众多河流入海口淡水的加入,改变了海水的盐度,渤海和北黄海结冰时间的变动、气温和水温的变化、降水量的差异、潮汐和潮流的运动,以及工业污染的影响等等诸多环境因素,形成复杂的海洋环境体系^[1-3]。它们相互影响,相互改变,共同制约着海水水文状况,更会直接或间接地影响到保存于水下的各类文物。

2.1.1 埋藏环境里的水文因素

这里包括:①海水的含盐度;②海水温度变化;③洋流及水流涌动等水文状态因素。

海水的盐度是海洋最基本要素之一,它与温度一起决定着海水的密度从而决定着海水的运动。同时海盐有着巨大的腐蚀作用。而中国海的盐度具有近岸低,外海高,河口区低,深海区高等特点,同时,不同的海区、不同的季节盐度差距也较明显,盐的成分含量上也有区别。这势必会造成不同海域古沉船遗物的盐浸量的不同。目前由于我国水下考古发掘品数量及区域的局限性,这方面还有待于充实的数据予以证明。

2.1.2 埋藏环境里的地质、方位因素

这里包括:①海岸的地形、地貌;②海底的沉积类型;③文物埋藏的方位等因素。

单就海岸类型举例,便可略知这些因素对水下发掘陶瓷器保存的影响。我国的海岸大体上可分为平原堆积海岸(主要指河口三角洲海岸、淤泥质海岸)、山地丘陵基岩海岸和生物海岸(主要是珊瑚礁海岸和红树林海岸)三大类。在这些不同类型的海岸地质层上,又有着多种不同的沉积类型,即砾石、砂、粗、细粉砂、粉砂质黏土软泥和黏土质软泥以及生物沉积。海底沉积物是固、液两相组成的非均匀体系;那么,其腐蚀可以看成是介于海水腐蚀和土壤腐蚀之间的特殊形式,是被海水浸透的土壤腐蚀。因而,海底沉积物的类型不同、深度不同、海域不同,对同一种材料的腐蚀过程和腐蚀速率也就不同。这一点从考古发掘的实例中也已得到验证。“南海 I 号”沉船埋藏于珠江口海域一米以下的黏土质软泥中。由于黏土颗粒度小,结构致密,海水的渗透较难,电阻率高,不利于传质过程,其腐蚀性较弱,因此该船所出瓷器光亮如新。相反,出自南海西沙的“华光礁 I 号”和渤海的绥中沉船的瓷器,由于其沉船遗址是位于粉砂以及砂与珊瑚碎屑交错的沉积层上,这类沉积层海水易于渗透,电阻率低,利于电极反应的传质过程,腐蚀性高。加之沉船遗址位于该类地区沉积层表层,海水的涌动带动大量粉沙及珊瑚碎屑,与沉积层中的陶瓷文物不断发生摩擦,致使瓷器釉质损害较为严重,尤其是对于那些低温釉陶及北方民窑烧制的胎釉状况欠佳的陶瓷器。

2.1.3 埋藏环境里的海洋污损生物因素

海洋污损生物的附着,也是水下考古发掘文物的一个重要特征。海洋污损生物往往是通过石灰质外壳或特殊的固着器官,将沉船遗存凝结成整体或几个主块,常常使文物难于遁形,这增加了出水文物保护技术上的难度。同时,由于这些生物沉积的结构是疏松而多孔的,因此,海水当中的可溶性盐很容易聚集于其中,从而对内藏的文物形成很大的威胁,尤其当文物被打捞出水面,原有的平衡环境被强制性打破,使得这种威胁变成一种致命的、不可逆转的伤害。

2.2 凝结物去除方法

关于陶瓷器表面沉积物的研究,目前多集中在地下埋藏过程中所形成的钙质、土锈质及有机质沉积的去除方面。对于钙质等无机类沉积多用稀酸类清洗剂(如草酸、醋酸、柠檬酸、稀盐酸等)去除,其中对于石灰质沉积多用10%的盐酸或者硝酸去除,石膏质沉积物多用浓硝酸去除,硅质沉积物用1%的氢氟酸去除。也有学者用5%的六偏磷酸钠溶液去除钙质沉积,近年来比较盛行用EDTA二钠盐去除钙质沉积^[4-6]。而对于各类油污等有机质污迹多用丙酮、酒精、汽油及双氧水等试剂去除。截至目前,对于沉船内文物表面附着的凝结材料的分析研究鲜有报道,对凝结材料的去除研究尚未开展。

有学者曾用离子色谱、X荧光能谱、X射线衍射仪、扫描电镜、显微镜、电导率仪等仪器,对出水瓷器本体及其上附着的海洋沉积物分析检测,为下一步除垢、脱盐工作奠定了基础。用EDTA络合剂,与沉积物进行反应,形成可溶性的络合物,从而达到软化沉积物,并使其易于脱落的目的^[7]。

在前期研究课题中,对“华光礁I号”沉船出水陶瓷表面的凝结物种类进行了分析,并开展了相应的软化分解实验,发现:

2.2.1 利用EDTA-2Na试剂软化沉船内硫酸盐类、铁盐类等难溶钙质盐类凝结物效果较好,其复配试剂——5%EDTA-2Na+3%柠檬酸的效果最佳,实际操作过程中可考虑选择使用此复配试剂;

2.2.2 利用8%的稀硝酸分解碳酸盐类凝结物的速度最快,效果最佳。考虑到稀硝酸可能对陶瓷本体产生轻微损伤,实际操作过程中可选择浓度更低的稀盐酸(3%~5%);

2.2.3 由于沉船内凝结物种类比较复杂,同一环境中出土陶瓷文物表面可能既有以碳酸盐为主的沉积物,又有硫酸钙、铁的硫酸盐等沉积物。故建议在凝结物软化的实际操作过程中遵循以下程序^[8]:

①把器物放入3%~5%(或更低浓度)的盐酸溶液中浸泡0.5~1.5小时(此操作能迅速去除大部分碳酸盐沉积,但时间不宜过长,当浸泡液不明显冒气泡时就应立即停止此步操作),之后用手术刀、毛刷等工具去除已软化部分凝结物。

②把器物转入5%EDTA-2Na+3%柠檬酸溶液中浸泡5~7天(此操作能去掉硫酸钙、铁的硫酸盐等),之后用手术刀、毛刷等工具去除已软化部分凝结物。

③对于器表的有机污垢残存,则考虑用3%~5%的双氧水擦拭去除。

④若效果理想,则进入下一步操作——脱盐,否则视情况重复以上过程,或考虑对部分区域选用恰当试剂用纸浆贴敷法进行操作。

2.3 陶瓷器脱盐方法

陶瓷属于多孔材料,因此当陶瓷文物埋藏于海底时,海水中的可溶性盐类就会积聚于陶瓷中,尽管受到各种内外因素的影响,这种聚集有多有少,但当陶瓷被打捞出海后,其保存环境的温湿度发生了很大的改变,可溶性盐类会随着溶解度的变化,而反复发生溶解—结晶—再溶解—再结晶。这一过程中,陶瓷内部结构中的孔隙内压力也会随之反复增减,这就使得陶瓷器,尤其是低温釉陶的强度大大降低,从而出现釉胎脱离,酥松易碎等现象^[9-11]。这也就是要对水下发掘陶瓷器进行脱盐的原因

所在。目前一般用水洗涤法去除陶瓷器内部的盐分, 常见方法有以下几种:

2.3.1 静态去离子水浸泡

陶瓷器的脱盐, 实际上是一种由离子扩散机制控制的物理反应过程。而所谓扩散是指离子和分子不以大流量的形式迁移, 一般来说物质将自发地向更低化学位的区域扩散。物流量与浓度梯度成比例, 从高浓度区向低浓度区。基于此, 以去离子水浸泡达到脱去陶瓷中可溶性盐的方法应是有效的。

2.3.2 加热加速法

通过加热去离子水可以使之更快渗透到陶瓷器物内的孔隙中去, 特别是较深层的孔隙, 从而加速脱盐, 同时加热去离子水还可以增大无机盐的溶解度, 使陶瓷器物中的有害盐更易被溶解带出。

2.3.3 超声波加速脱盐

除了反复以静态去离子水浸泡脱盐的方法外, 也可用超声波振荡法加速脱盐, 提高脱盐效率。超声波的清洗作用是一个十分复杂的过程。主要包括超声波本身具有的能量作用, 空穴破坏时放出的能量作用以及它对媒液的搅拌流动作用等。在此, 它则起着帮助去离子水加快海盐溶解的作用, 同时通过搅拌, 使水溶液发生运动, 将已溶解出的离子带离陶瓷体。而超声波强大的冲击力还起到了使海盐解离的作用。

值得注意的是, 在使用时超声波存在着对清洗对象造成损伤的可能性, 因此, 对于那些已出现胎釉剥离倾向或胎裂较为严重的陶瓷器, 应避免使用之。

2.3.4 流动水冲洗脱盐法

以流动的纯水来浸泡瓷器进行脱盐, 其工作原理与静水浸泡是相同的。不同的是, 流动的水可以及时降低媒液中的离子浓度, 以加快陶瓷中可溶性盐的渗出, 从而达到快速脱盐的目的。

2.3.5 电渗加速法

将陶瓷器浸泡在去离子水中, 并在浸泡槽的两头插入不锈钢电极, 电流可以使陶瓷器中的金属离子加速运动, 析出到浸泡液中, 同时还可以使浸泡液中的金属离子向电极运动, 降低器物附近离子浓度, 进一步促进脱盐。

在前期研究课题中, 对“华光礁 I 号”沉船出水代表性的瓷器种类进行了含盐量分析, 并开展了脱盐工作, 发现:

① 超声波振荡的脱盐速率约是冷热水浸泡脱盐的 4 倍, 约是清水静置速率的 8 倍, 实际保护过程中, 建议前 3 天用清水静置脱盐, 之后采用冷热水交替并结合超声波振荡脱盐;

② 测试表明凝结物中含有大量的盐类, 实际保护过程中, 必须先去除表面沉积物, 再进行脱盐操作;

③ 不能简单地根据电导率数据来判断脱盐终点的到达, 必须结合离子色谱分析数据。经过研究可以初步确定, “华光礁 I 号”沉船内瓷器的脱盐方法与时间为: 超声波脱盐法 21 天, 冷热水交替浸泡法需要 70 天左右, 清水静置脱盐则需要 140 天以上;

④ 更为重要的是, 研究发现, 当达到脱盐终点时, 多数样品的剩余总盐量都较低, 均在 $500\mu\text{g/g}$ 以下, 大都在 $300\mu\text{g/g}$ 左右甚至更低。此时, 浸泡液的电导率增加值长时间保持稳定且增加值低于 $1\mu\text{s/cm}$, 同时 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 五种离子的单位基体日脱除量均低于 $20\mu\text{g/g}$, Na^+ 单位

基体日脱除量低于 $60\mu\text{g/g}$ 。可以作为判断脱盐过程终点的标准^[12]。

2.4 陶瓷器的腐蚀环境

无机非金属材料通常具有良好的耐腐蚀性能。但因其化学成分、结晶状态、结构以及腐蚀介质等原因,在任何情况下都耐腐蚀的无机非金属材料是不存在的。无机非金属材料除石墨以外,在与电解质溶液接触时不像金属那样形成原电池,故其腐蚀不是由电化学过程引起的,而往往是由于化学作用或物理作用引起的。除氢氟酸和高温磷酸外,硅酸盐材料总体耐酸性较强。一般来说, SiO_2 含量越高,越耐腐蚀,结晶度越高耐腐蚀能力越强。根据玻璃溶解度与 pH 值的变化曲线可知, $\text{pH} < 5$ 时,以离子交换为主要机理,溶解度较大; $\text{pH} > 9$ 时,以基体溶解为主,溶解度很大; $5 < \text{pH} < 9$ 时,腐蚀最轻,溶解度很小。同时根据玻璃溶解速率与 pH 值的变化曲线可知, $\text{pH} < 9$ 时玻璃的溶解速率均非常低, $\text{pH} > 9$ 时,溶解速率急剧提高^[13]。

根据陶瓷腐蚀理论可知,其在碱性环境中会发生基体溶解反应,且反应速率非常快。因此,陶瓷器材料保护处理时应当尽量在中性环境中进行。当然,由于其比较耐酸腐蚀,且在弱酸性环境中的溶解速率很低——与中性环境中速率相同,因此,在弱酸性环境中进行保护处理也不会对瓷器本体产生损伤^[14]。总之,陶瓷器保护过程中,尽量在中性弱酸性环境中进行保护处理。

2.5 前期研究的成果

2009 年,在中国文化遗产研究院基本科研业务费课题的资助下,中国文化遗产研究院水下文物保护课题组开展了“海洋出水陶瓷、金属和木质文物保护的前期研究”,以下简称“前期研究”。在“前期研究”中对凝结物种类进行了分析,并据此筛选了凝结物分解材料;开展了“华光礁 I 号”沉船内陶瓷器的脱盐工作,并提出了脱盐终点的判断原则及得到了相关样品的脱盐时限。应当说“前期研究”在凝结物分析及凝结物分解材料的选择上,所获得的结论是比较可靠的,同时,所提出的脱盐终点的判断原则也是言之成理的。然而,对于凝结物分解过程中,各种分解试剂对海洋出水陶瓷器胎釉的影响并未考虑;同时,在“前期研究”的脱盐过程中,所选择的样品多是些 $2 \sim 5\text{g}$ 的小样品,而实际脱盐时面对的是大尺寸的陶瓷器,样品状态的不同显然也会造成脱盐过程存在一定差别。

为此,在“前期研究”的基础上,中国文化遗产研究院水下文物保护课题组,继续以“华光礁 I 号”、“南海 I 号”、“南澳 I 号”三处沉船出水的陶瓷器文物为研究对象,开展了更进一步的研究工作,主要有以下四个方面:

- ① “南海 I 号”沉船出水凝结物的病害分析及大块凝结物分解示范工作;
- ② “南海 I 号”、“南澳 I 号”沉船出水陶瓷器的含盐量分析及较大尺寸瓷器(约占完整器体积的 $1/3$)的脱盐,“华光礁 I 号”完整器物脱盐;
- ③ 分解试剂对“华光礁 I 号”沉船出水瓷器胎釉结构的影响分析;
- ④ 脱盐过程对“南海 I 号”、“南澳 I 号”沉船出水陶瓷器表面色度、形貌变化分析。