

打虎亭汉墓壁画表面生石膏的成因研究^{*}

王卓^{1, 2} 殷志媛^{1, 2} 善忠伟¹⁻³ 冯雅琪^{1, 2} 崔强^{1, 2} 李丹丹^{1, 2}
张文元^{1, 2} 于宗仁^{1, 2} 苏伯民^{1, 2}

(1. 敦煌研究院, 甘肃敦煌, 736200; 2. 国家古代壁画与土遗址保护工程技术研究中心, 甘肃敦煌, 736200; 3. 甘肃莫高窟文化遗产保护设计咨询有限公司, 甘肃敦煌, 736200)

摘要 打虎亭汉墓是全国最大的汉墓之一, 其中保存有内容丰富、色彩绚丽的汉代壁画。经调查发现, 打虎亭汉墓由石材和青砖砌筑而成, 青砖表面涂刷石灰作为壁画地仗, 而后在其上作画。经过现场和实验室分析发现, 部分壁画表面存在白色结晶物质, 其成分为生石膏, 其他位置地仗成分均为碳酸钙。针对该现象, 对墓室地面土进行了可溶盐分析, 发现靠近生石膏生成区域的土样钙离子和硫酸根离子含量很高, 并且发现该区域存在通风口与墓室外相连。得出生石膏的成因是大气污染物中的硫氧化物, 硫氧化物与空气中的水蒸气反应生成硫酸, 进而与墓室壁画地仗中碳酸钙反应形成了生石膏。本研究阐明了打虎亭汉墓壁画表面生石膏的形成机理, 为墓葬环境调控和壁画保护修复提供了重要的科学指导。

关键词 墓葬壁画 表面劣化 分析检测 病害机理

引言

打虎亭汉墓位于河南省新密市, 是全国最大的汉墓之一, 距今已有1800多年的历史, 1988年公布为全国重点文物保护单位。该墓东西两墓并列, 东为壁画墓, 其中保存有内容丰富、色彩绚丽的汉代壁画^[1]。经调查发现, 打虎亭汉墓由石材和青砖砌筑而成, 青砖表面涂刷石灰作为壁画地仗, 而后在其上作画。由于墓葬环境湿度很高, 壁画地仗通常为石灰材质, 可以在一定程度上抵御水的侵蚀, 并且起到为绘画层找平和打底的作用^[2]。壁画与赋存环境经过长时间的相互作用, 石灰表面可能会发生一定程度的物理和化学变化。环境污染对文物古迹的保存有重要影响^[3], 尤其对碳酸盐文物有较大损害^[4]。壁画地仗材质和劣化产物的分析研究对壁画的保存和修复具有重要的指导意义。

本研究首先经过显微镜观察发现, 部分壁画石灰地仗表面存在白色结晶物质, 然后通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜-能谱 (SEM-EDS) 等多种方法对

^{*} 本研究得到国家重点研发计划 (2019YFC1520700, 2019YFC1520100) 和甘肃省科技计划 (21JR7RA759) 资助。

白色晶体化学组成和微观形貌进行了详细分析,确定了其化学成分和物相。针对该现象,通过离子色谱对墓室地面土进行了可溶盐分析,得出壁画表面白色晶体的形成与大气污染物有关,进而阐明了其形成机理,研究结果能够为墓葬环境调控和壁画保护修复提供重要的科学指导。

1 实验部分

1.1 显微观察记录

KEYENCE VHX-600E型便携式数码显微镜用于壁画表面微观形貌观察记录,镜头型号:VH-Z20R(20×~200×)。

1.2 化学成分分析

Thermo Scientific Nicolet iN10 MX型显微红外光谱仪用于壁画地仗及表面白色晶体化学成分分析。透射模式,液氮冷却MCT-A检测器,测试范围4000~675cm⁻¹,光谱分辨率4cm⁻¹,扫描64次。

Rigaku D/max/2500型X射线衍射仪用于壁画地仗及表面白色晶体物相分析。铜靶,分析电压40kV,电流100mA,连续扫描,扫描范围5°~70°,石墨单色器滤波。

JEOL JSM-6610LV型扫描电子显微镜和INCA X-ACT型能谱仪用于壁画表面白色晶体微观形貌观察及元素成分分析。分析电压20kV,最小分辨率5.0nm,能谱最小分辨率129eV(5.9keV)。

1.3 可溶盐分析

戴安ICS-900型离子色谱仪用于地面土可溶盐分析。首先称取烘干的土样(0.1~1g,精确至0.0001g),分别加入10.00mL去离子水,摇匀、浸泡约12h后放在离心机上离心30min。接着采用注射针头过滤器(孔径0.22μm)过滤上部清液,稀释到进样所需的浓度范围,得到透明的待测溶液。最后,利用离子色谱仪对清液进行分析。阴阳离子的分析条件如表1所示。根据土样浸泡处理时的固液比,对仪器分析结果进行计算,土样中的离子含量以百分含量表示。

表1 阴阳离子分析条件

名称	阳离子	阴离子
分析柱	CS12A	AS14
淋洗液	甲烷磺酸(20mM)	Na ₂ CO ₃ (3.5mM)/NaHCO ₃ (1.0mM)
淋洗液速度	1.0mL/min	1.2mL/min
系统压力	1320psi	1219psi
抑制电流	59mA	24mA

2 结果与讨论

2.1 显微观察记录

现场通过观察和摄影发现东耳室东壁壁画表面存在白色结晶物质局部分散,经过原位显微放大

观察后可见壁画表面结晶颗粒较为明显，局部已生长成较大白色晶体（图1）。

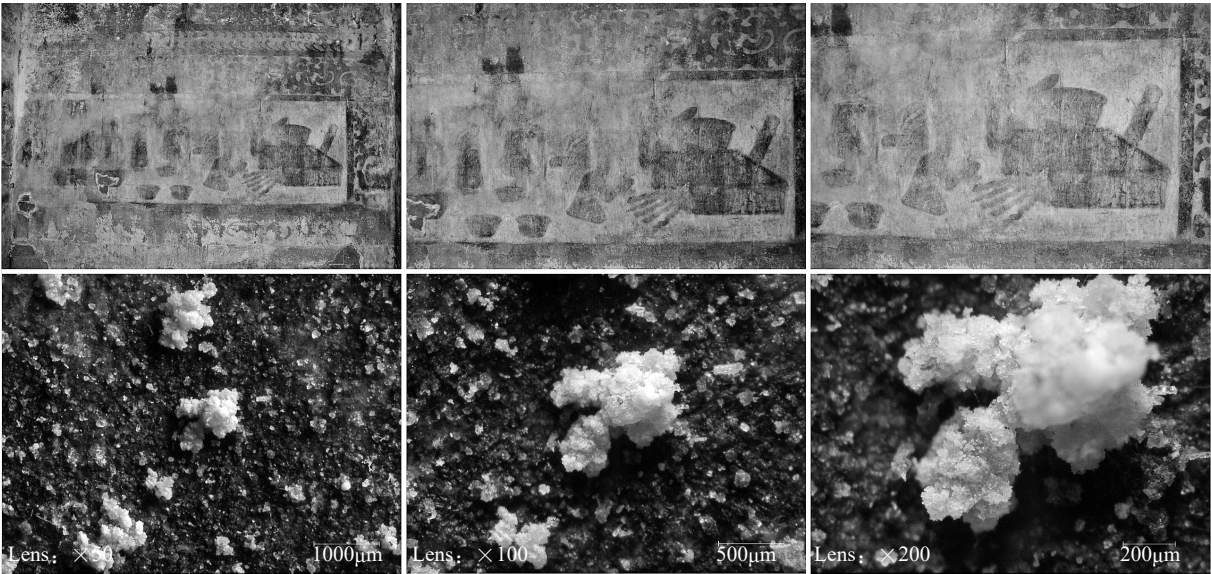


图1 东耳室东壁壁画表面白色晶体照片
（上方为宏观照片，下方为显微照片）

2.2 化学成分分析

首先，对壁画地仗进行了化学成分和物相分析。如图2所示，通过FTIR对壁画地仗进行了化学成分分析，壁画地仗与碳酸钙（ CaCO_3 ）的标准红外光谱高度吻合，得出壁画地仗化学成分为碳酸钙。如图3所示，通过XRD对壁画地仗进行了物相分析，壁画地仗出峰位置与方解石标准衍射卡片（PDF#99-0022）完全一致，得出壁画地仗物相为方解石，验证了红外光谱的分析结果。

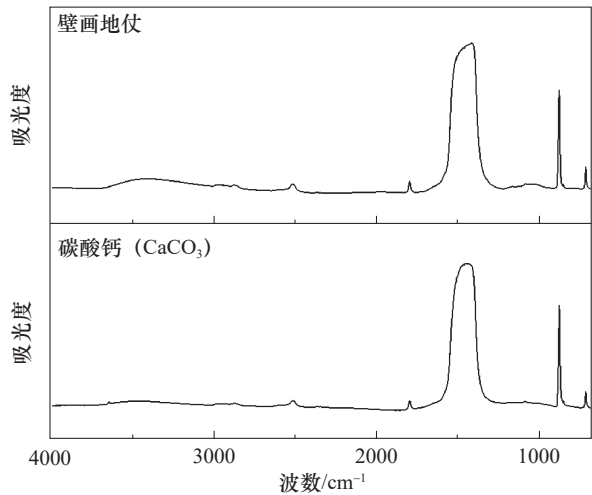


图2 壁画地仗和碳酸钙的FTIR图谱

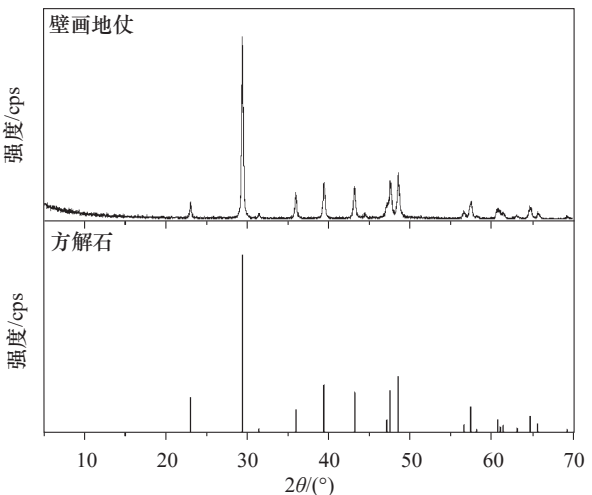


图3 壁画地仗和方解石的XRD图谱

然后，对壁画表面白色晶体进行了化学成分和物相分析。如图4所示，通过FTIR测试了壁画表面白色晶体的红外光谱，与二水合硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）的标准红外光谱非常吻合，得出白色晶

体化学成分为二水合硫酸钙。如图5所示，通过XRD测试了壁画表面白色晶体X射线衍射图谱，与生石膏标准衍射卡片（PDF#99-0058）高度一致，得出白色晶体物相为生石膏，与红外光谱分析结果一致。

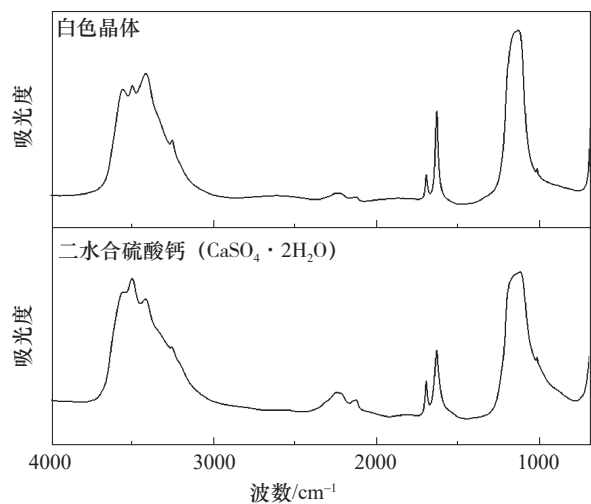


图4 壁画表面白色晶体和二水合硫酸钙的FTIR图谱

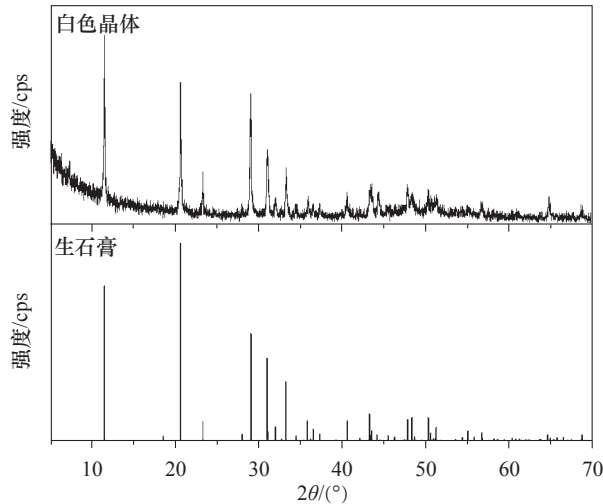
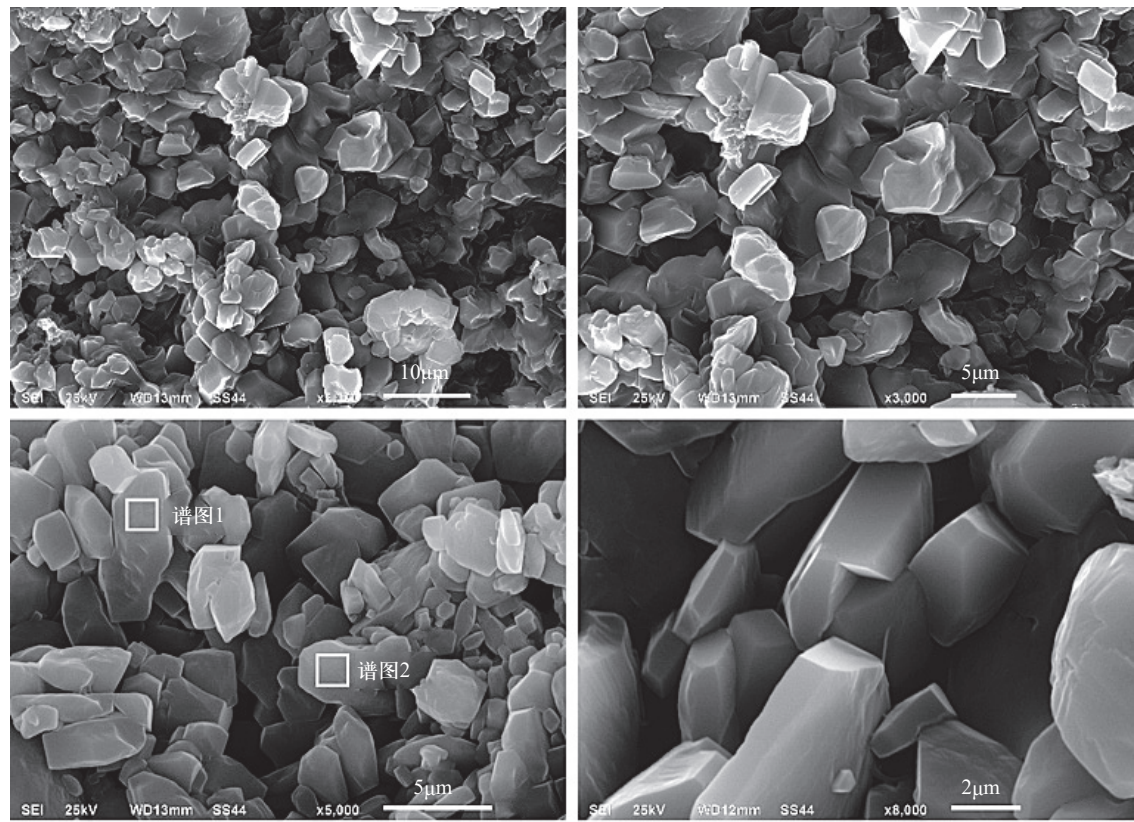


图5 壁画表面白色晶体和生石膏的XRD图谱

如图6所示，使用SEM对白色晶体微观形貌进行了分析，通过SEM图像可以观察到生石膏已经生长成为较为明显的块状晶体，颗粒尺寸为3~5μm，通过SEM-EDS进行能谱分析发现，块状晶体



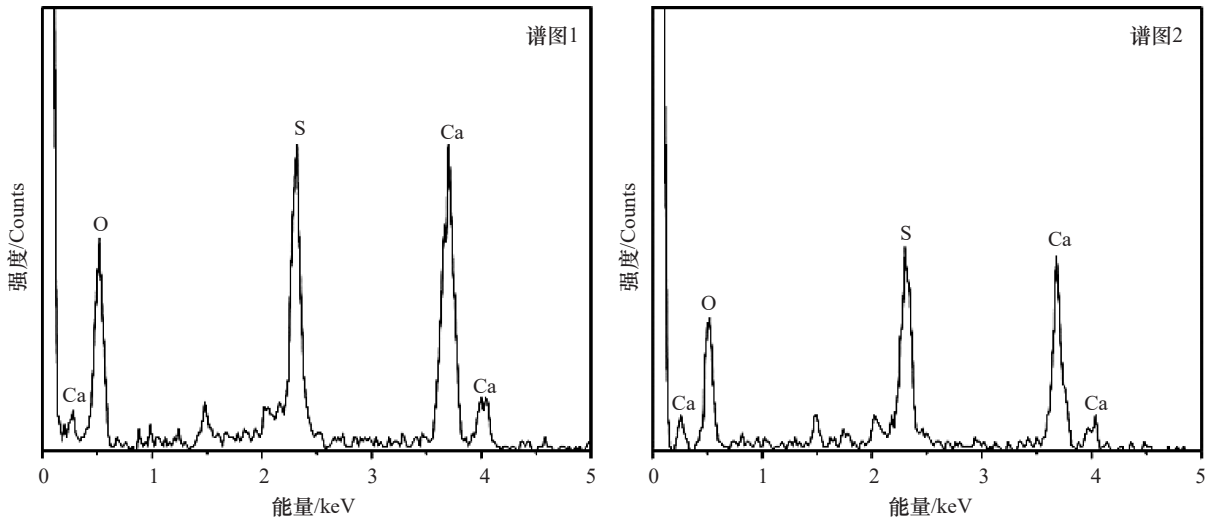


图6 壁画表面白色晶体的SEM图像及能谱

的主要元素为钙（Ca）、硫（S）、氧（O），与FTIR和XRD分析结果高度一致。

2.3 可溶盐分析

土壤中各种可溶盐离子含量是考察墓葬埋藏环境的重要参数之一。为了推测壁画表面生石膏的成因，研究中利用离子色谱对墓室地面土进行了可溶盐分析，检测位置如图7所示。利用离子色谱测定的阴离子有： Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ，阳离子有： Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，将以上7种离子的百分含量之和作为总盐量，用于判定土壤中各种离子含盐量之和，分析结果见表2。

表2 墓室地面土可溶盐分析结果

检测位置	各种离子的含量/%							总盐量/%
	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
东耳室东壁	0.2893	0.9472	2.2001	0.1618	0.0000	0.0711	0.8540	4.5235
东耳室北壁	0.0912	0.1757	5.1353	0.0855	0.0000	0.0402	1.6704	7.1984
东耳室南壁	0.3152	0.4405	5.9925	0.0879	0.0048	0.0624	2.0259	8.9292
中室东壁	0.0256	0.0644	3.1319	0.0741	0.0151	0.0433	0.9111	4.2655
中室北壁	0.0041	0.0219	2.0143	0.0504	0.0132	0.0334	0.5695	2.7068
中室南壁	0.0226	0.0462	3.8520	0.0597	0.0081	0.0354	1.1700	5.1940
北耳室甬道	0.0060	0.0187	0.2683	0.0183	0.0058	0.0085	0.0898	0.4154
南耳室甬道	0.0549	0.0873	1.0880	0.0717	0.0035	0.0217	0.3356	1.6627
前室西壁	0.0368	0.0461	0.1738	0.0544	0.0028	0.0053	0.0559	0.3751

墓室地面土含盐量如表2所示，东耳室东壁、北壁、南壁下方地面土中总盐量分别为4.52%、7.20%、8.93%，中室东壁、北壁、南壁下方地面土中总盐量分别为4.27%、2.71%、5.19%，北耳室甬道、南耳室甬道、前室西壁下方地面土中总盐量分别为0.42%、1.66%、0.38%。从分析结果可以看出，东耳室地面土可溶盐含量最高，中室地面土可溶盐含量较高，其他区域地面土可溶盐含量较低，其中可溶盐种类以 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 为主，其他可溶盐离子含量很低。东耳室多处地面土含盐量均比

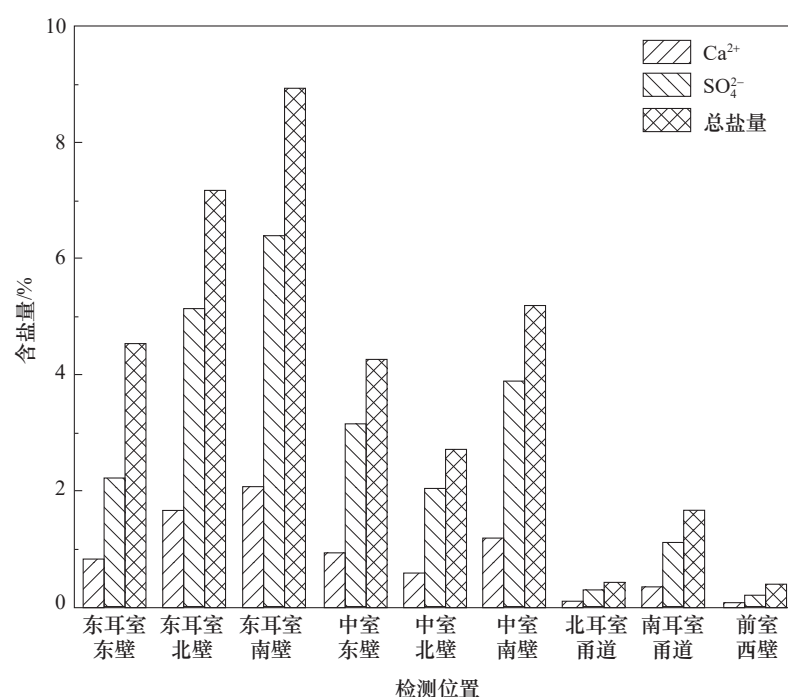
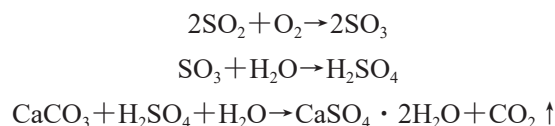


图7 墓室不同区域地面土含盐量柱状图

其他区域地面土可溶盐含量高,其中东耳室南壁下方地面土含盐量高达8.93%,是本次检测的含盐量最高值,其中 Ca^{2+} 含量高达2.03%, SO_4^{2-} 含量高达5.99%。研究中对里层土中可溶盐含量也进行了离子色谱分析,结果显示里层土 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量均较低,由此推测 SO_4^{2-} 可能来自壁画表面的空气或水,壁画表面生石膏是从外部开始生成的,随壁画表层粉化脱落从而提高了地面土中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量。

经现场调查,东耳室东壁上方有墓室通风口一处,推测东耳室东壁表面形成生石膏结晶及东耳室地面土含盐量高和该通风口关系较大。打虎亭汉墓所处位置为河南省新密市,该地区煤矿资源丰富^[5],燃煤是河南省主要能源结构^[6],煤炭消耗是大气污染物中二氧化硫浓度增高的主要因素^[7]。二氧化硫(SO_2)可以与空气中的氧气(O_2)反应生成三氧化硫(SO_3),如果有水蒸气(H_2O)存在,则形成硫酸(H_2SO_4)气溶胶^[8]。郑州市降水酸性呈现逐年增强趋势,主要发生在秋、冬两个季节^[9]。冬季外界环境温度低于墓室温度,造成了气体流动,大气污染物通过东耳室东壁上方通风口进入墓室,与墓室壁画石灰地仗(CaCO_3)反应生成了生石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。该结论与地面土可溶盐中主要阳离子和阴离子分别是 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 高度一致,说明大气污染中的硫氧化物是导致生石膏形成的原因,以上过程可用下列反应方程式描述^[10]:



如图8所示,生石膏仅分布于东耳室东壁和中室北壁东侧下方壁画表面,墓室其他位置壁画表面均为碳酸钙,并未发现生石膏,说明大气中的硫氧化物可能跟随气流从东耳室东壁上方通风口进入,与东耳室东壁石灰地仗发生反应生成了生石膏。由于硫氧化物密度大于空气,会沉积于东耳室底部,与地面附近碳酸钙发生反应,从而使地面土 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量增高。而后硫氧化物跟随气流从

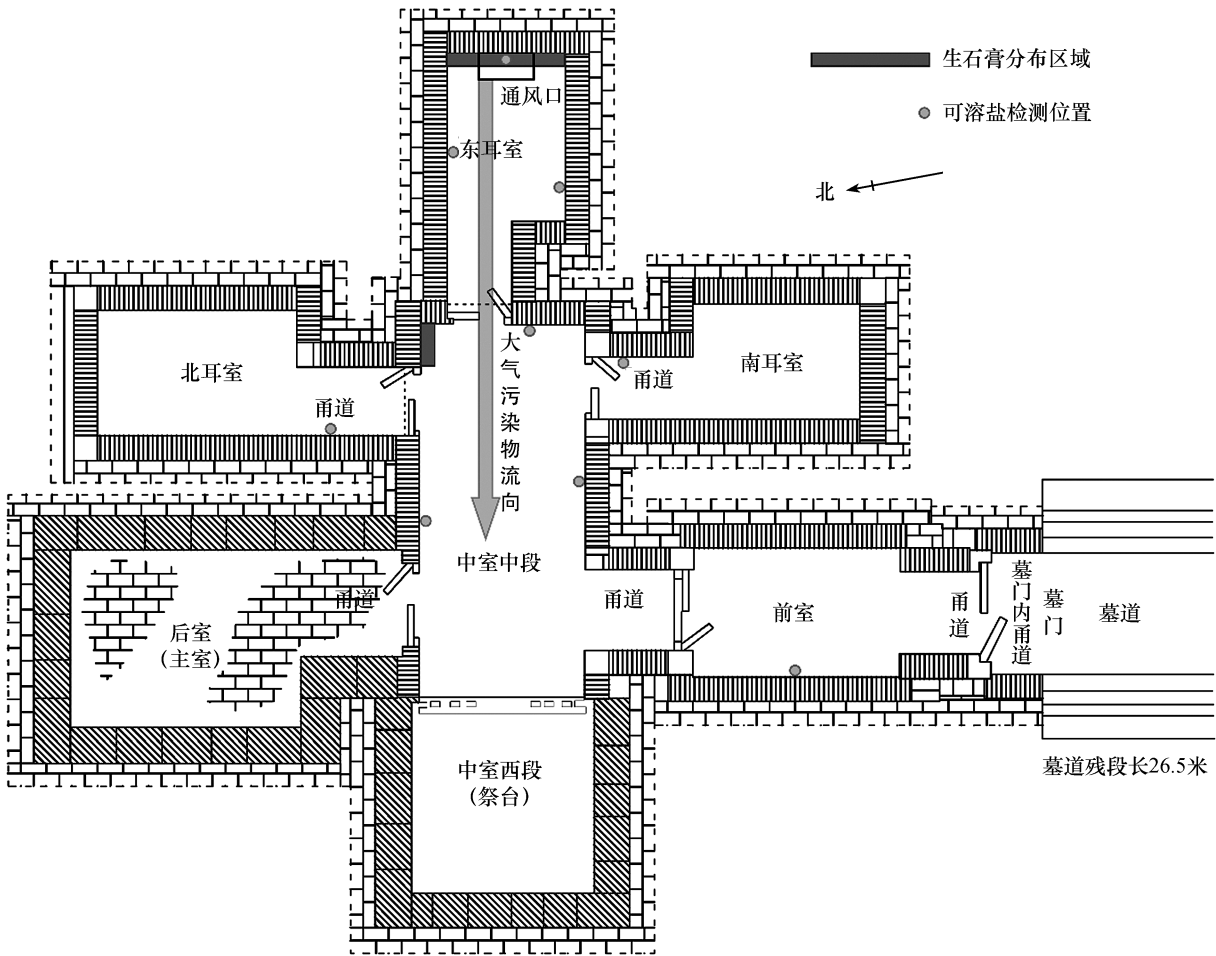


图8 生石膏分布区域、可溶盐检测位置及大气污染物流向示意图

东耳室门下方流出，与中室北壁东侧下方靠近东耳室门处壁画表面碳酸钙反应生成生石膏，同时造成中室地面土中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量增高，而墓室其他位置则受到影响较小。

结 语

本文通过对打虎亭汉墓壁画地仗层、壁画表面白色结晶物质及墓室地面土的现场和实验室分析，得出如下结论：

- 1) 壁画地仗化学成分为碳酸钙 (CaCO_3)，物相为方解石。东耳室东壁和中室北壁东侧下方壁画表面白色结晶物质化学成分为二水合硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，物相为生石膏，微观形貌呈块状晶体。
- 2) 墓室地面土的可溶盐分析结果表明，靠近生石膏生成区域地面土中钙离子和硫酸根离子含量很高，并且发现东耳室东壁上方存在通风口与墓室外相连。综合当地环境因素，得出生石膏的成因是大气污染物中的硫氧化物，硫氧化物跟随气流从通风口进入，与空气中的水蒸气反应生成硫酸，进而与墓室壁画地仗中碳酸钙反应形成了生石膏。

本研究阐明了打虎亭汉墓壁画表面生石膏的形成机理，为墓葬环境调控、壁画保护修复及预防

性保护提供了重要的科学指导。

参 考 文 献

[1] 河南省文物研究所. 密县打虎亭汉墓 [M]. 北京: 文物出版社, 1993.

[2] 蒯艳娥, 严静, 赵西晨, 等. 陕西唐墓壁画地仗层制作工艺与保存状况的初步研究 [J]. 文博, 2020 (6): 92-98.

[3] 边归国, 马荣. 大气环境污染对文物古迹的影响 [J]. 环境科学研究, 1998, 11 (5): 25-28.

[4] 谭朝洪, 李海燕, 张晓然, 等. 碳酸盐岩石质文物的酸雨风化机理及其控制技术浅析 [J]. 自然与文化遗产研究, 2019, 4 (8): 33-38.

[5] 张伟. 新密市煤炭矿山环境初步研究 [J]. 矿产保护与利用, 2008 (5): 42-45.

[6] 丁卫东, 王建英, 张兰真, 等. 河南省城市酸雨状况及其成因分析 [J]. 中国环境监测, 2004, 20 (5): 11-14.

[7] 吴丹, 王式功, 尚可政. 中国酸雨研究综述 [J]. 干旱气象, 2006, 24 (2): 70-77.

[8] 黄原, 郑子龙, 熊杰伟, 等. 河南地区酸雨分布及成因初探 [J]. 河南气象, 1996 (3): 20-23.

[9] 杜子璇, 刘荣花, 魏璐. 郑州市酸雨变化特征及影响因素分析 [J]. 气象与环境科学, 2010, 33 (2): 32-36.

[10] 于群力. 空气污染对文物的危害 [J]. 陕西环境, 2003, 10 (6): 31-33.