

一种海洋出水瓷器特殊污染物组成与成因的初步探究

黎 畅¹ 叶 琳²

(1. 湖北省文物交流信息中心, 湖北武汉, 430062; 2. 重庆市文化遗产研究院, 重庆, 400000)

摘要 海洋出水瓷器病害较为复杂。本文以一种海洋出水瓷器上少见的紫色斑点状污染物为研究对象, 在对其进行成分分析及附着状况观察的基础上, 尝试推断其主要成分及成因, 并提出后续保护修复方式, 希望能更好地完成后续的保护工作。

关键词 海洋出水瓷器 瓷器病害 检测分析 瓷器保护

在对一批十数年前经过脱盐处理的海洋出水瓷器进行再次保护修复时, 发现其中存在一种较为特殊的紫色斑点状污染物(简称“紫斑”, 图1)。经过观察及统计, 发现该污染物面积较大, 涉及器物较多, 已经影响器物的艺术价值。

目前国内对海洋出水瓷器的病害研究以“华光礁I号”“南海I号”“南澳I号”所出瓷器为主, 研究方向主要侧重于器物表面沉积物、凝结物成分分析及清理方式选择两个方面。早在2007年, 马燕如老师^[1]就针对水下考古所出器物的病害分析方法及其处理方式进行过初步探究。张治国、刘婕、李乃胜^[2]、包春磊^[3-5]、刘晓清^[6]

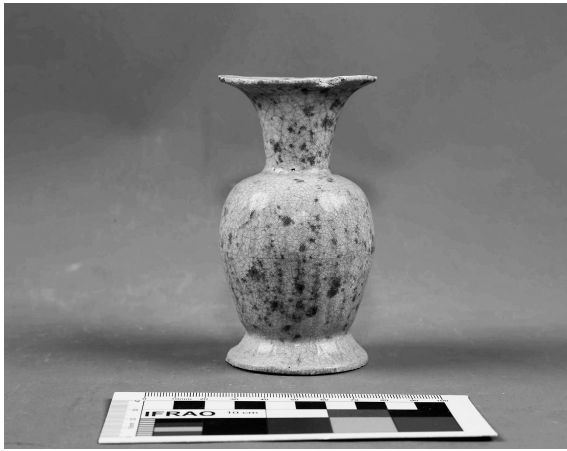


图1 器物紫色斑点状污染物

等学者采用能量色散型X射线荧光光谱仪(EDXRF)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、X射线荧光光谱仪(XRF)、X射线衍射仪(XRD)等设备, 分别对前述不同沉船所出海洋瓷器的表面凝结物成分进行了详细的分析, 并根据分析结果进行了相关的清理实验, 得到多种侧重不同的复配型清理试剂, 为后续海洋出水瓷器的沉积物、凝结物清理, 提供了重要的参考依据。李文静、陈岳、李乃胜等学者^[7], 更是以“华光礁I号”出水瓷片为研究对象, 以出水瓷器浸泡溶液中的Al、Fe、Mg为观测指标、以电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)为研究方式, 对沉船出水瓷器的“保护性损伤”进行了数据化处理, 得出了各类清洗剂均会对出水瓷器本体产生一定伤害, 积累性损伤在出水瓷器的清理中存在, 瓷器保存状况与“保护性损伤”情况密切相关等结论, 为出水瓷器的清理试剂、清理方式、清理时长三者的选择画下新的思考路径。

为了更好地完成保护修复工作，恢复其艺术价值，本文在参考上述文献资料的基础上，尝试对器物紫斑的主要成分进行判别，并据此初步讨论该污染物的成因和清理方式。

1 受污染器物基本状况

受污染器物均为同批出水的宋代瓷器，器物均存在胎釉结合度较差的问题，器形涉及粉盒、碗、瓶等，并且白胎青白釉瓷器、白釉瓷器、青釉瓷器均发现该污染物的存在，清点器物后并未能从器物类型方面发现污染规律。

2 污染物状况及成分判别

在进行污染物处理前，需先判定紫斑状况、成分，以此为依据，选取适合的处理方式。具体采用显微镜观察、X射线荧光光谱分析、扫描电子显微镜-能谱联用分析等多种检测方法互相支撑的方式进行判断。



图2 粉盒的胎釉部分

2.1 表面形貌观察

2.1.1 仪器及观察条件

使用艾尼提数码显微镜3R-MSUSB601在其自带光源下进行观察。

2.1.2 观察对象

观察及检测分析对象为编号875的粉盒（图2）的胎釉部分。对粉盒盖部釉层完好处及粉盒底部露胎处进行观察。

2.1.3 观察结果

通过显微观察可知，虽然在直接观察时，可见其盖部有明显串连成片的紫色斑块，但是在显微镜下发现这些紫色污染物未涉及釉层，均在釉层下方胎体内，而从底部露胎处观察时发现紫色污染物已深入胎体，且呈现由深色部位向外扩散的趋势，存在浅层与深层污染两种情况（图3）。

2.2 污染物主要组成

2.2.1 仪器及检测条件

（1）美国赛默飞世尔（ThermoFisher Scientific）公司的尼通XL3t950型X射线荧光光谱仪
激发源：高性能微型X射线管，银靶。测试电压：50kV。电流：200μA。测试模式：矿石。测试时间：65s。测试光斑：3mm。

（2）美国EDAX公司生产的EAGLE III XXL大样品室能量色散型X射线荧光光谱仪
测试电压：30kV。电流：500μA。测试时间：200s。束斑：300μm。

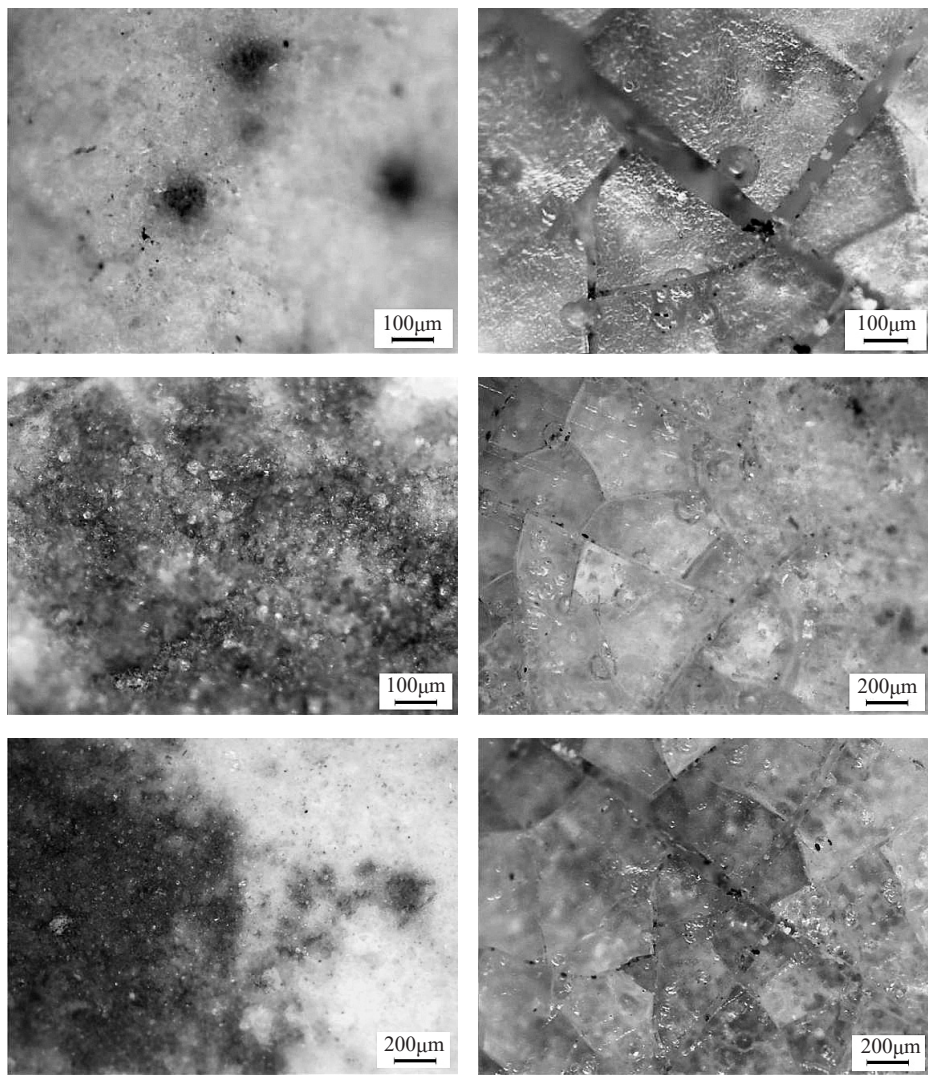


图3 粉盒胎釉的显微观察

(3) 荷兰Phenom-World公司的Phenom XL型电镜能谱-一体机

视场宽度、电压见检测结果，成像设备为背散射电子探测器（BSD）。

(4) 法国HORIBA公司开放式样品台的LabRAM HR Evolution型激光显微共焦拉曼光谱仪

激发光源：采用473nm和785nm激光器。物镜：50倍长焦，光栅600gr/mm，狭缝宽度200μm，仪器分辨率 2cm^{-1} ，采用单晶硅片校准。

2.2.2 检测对象

检测对象为宋青釉瓷碗（517）与宋青釉带盖瓷粉盒（875）这两件（套）器物的紫色斑点状污染物（图4）。

2.2.3 检测结果

(1) NitonXL-3t950型便携式X射线荧光光谱仪分析结果

将编号517的器物所取点位分别编号为MQ517和MQ517-1，将875的器物所取点位编号为



图4 编号517及编号875两件（套）器物的紫色斑点状污染物部位

MQ875-1、MQ875-2、MQ875-3。器物检测结果中检测分析的部位，除了MQ875-1为釉层脱落部位，其余均为胎体部位的紫色斑点状污染物（表1）。

表1 编号517与编号875两件（套）器物XRF检测结果

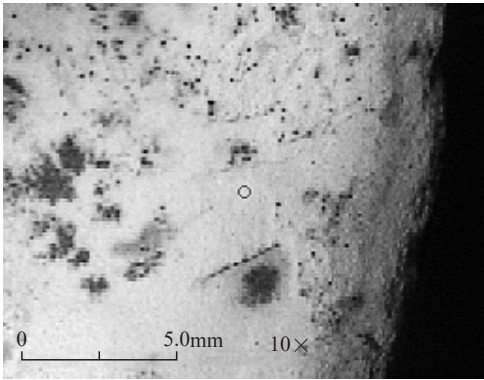
样品	Fe	Ti	Ca	K	Al	P	Si	S	检测部位	测试模式
MQ517	18.95	0.79	0.23	1.91	19.55	0.301	21.51	0.51	外侧紫斑	矿石模式
MQ517-1	2.50	0.33	15.7	5.13	28.59	1.387	45.5	0.19	底部紫斑	
MQ875-1	0.90	—	16.2	7.04	24.59	—	46.84	0.30	釉层脱落部位	
MQ875-2	3.34	—	0.84	2.74	28.87	—	53.16	—	底部紫斑	
MQ875-3	3.68	—	0.91	3.36	27.62	—	49.81	—	侧边紫斑	

这两件瓷器均为宋代瓷器，又为海洋出水瓷器，比对《海洋出水瓷器保护研究》相关检测分析结果^{〔8〕}可知，紫斑部位Fe元素含量有明显异常，且部分检测点测出瓷器胎体常规成分中鲜见的S元素，应该是海水侵蚀所致。

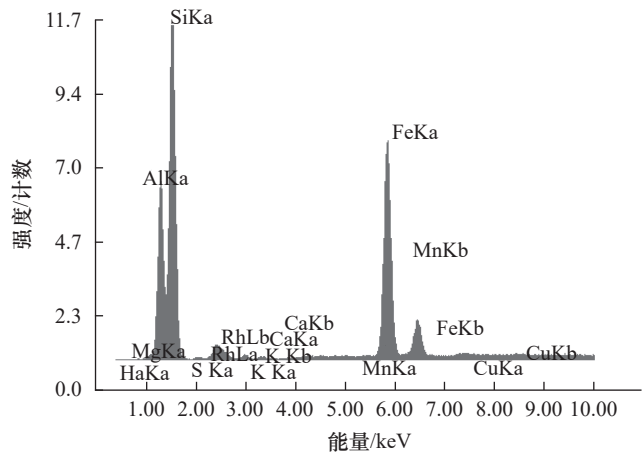
（2）EAGLE III XXL大样品室能量色散型X射线荧光光谱仪分析结果

比对MQ875器物胎体紫斑部分与非紫斑部分的EDXRF检测分析结果，可以看出K₂O与Fe₂O₃重量与原子数量均存在较大幅度的变化，其中，紫斑部分的Fe₂O₃高于非紫斑部位，而K₂O则相反（表2）。

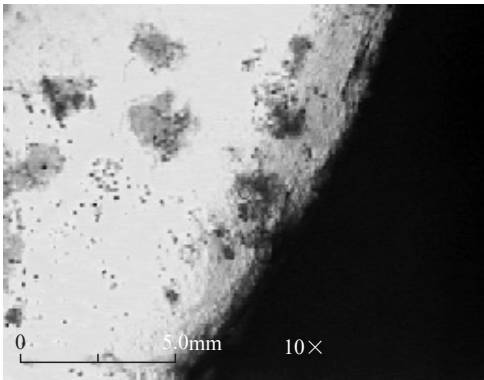
表2 MQ875胎体EDXRF检测结果

非紫斑部分			
	氧化物	原子百分比/%	质量百分比/%
	Na ₂ O	1.11	0.97
	MgO	0.30	0.17
	Al ₂ O ₃	24.69	35.58
	SiO ₂	73.09	62.07
	SO ₃	0.06	0.07
	RhO	0.00	0.00
	K ₂ O	0.40	0.54
	CaO	0.10	0.08
	MnO	0.01	0.01
	Fe ₂ O ₃	0.22	0.51
	CuO	0.01	0.01
kV: 30 μA: 500 300微米级光斑 TC: 25.6μs			

续表

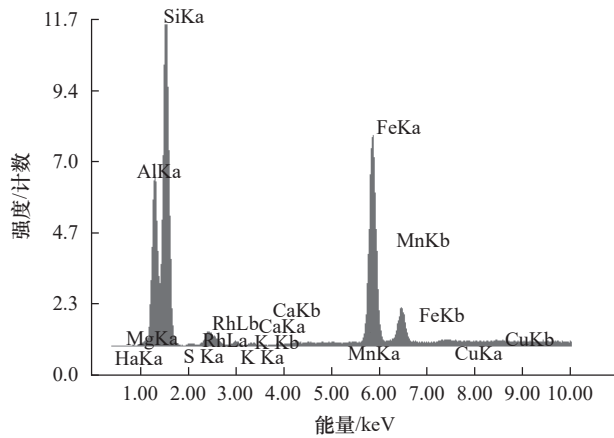


紫斑部分



氧化物	原子百分比/%	质量百分比/%
Na ₂ O	1.06	0.93
MgO	3.00	1.72
Al ₂ O ₃	24.94	36.10
SiO ₂	70.18	59.86
SO ₃	0.17	0.20
RhO	0.00	0.00
K ₂ O	0.12	0.16
CaO	0.09	0.07
MnO	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.42	0.95
CuO	0.01	0.01

kV: 30 μA: 500 300微米级光斑 TC: 25.6μs



(3) 电镜能谱一体机Phenom XL 能谱分析结果

表3 MQ875紫斑部分

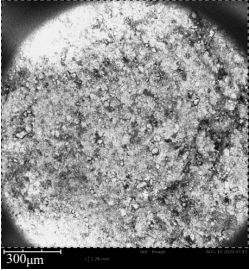
	元素	原子百分比/%	质量百分比/%
	O	48.48	41.60
	Al	14.21	20.57
	Si	10.61	15.99
	C	24.17	15.57
	Fe	1.77	5.29
	Mg	0.76	0.98
视场宽度: 1.28mm 模式: 5kV电压成像 探测器: 背散射电子探测器 (BSD) Full模式 时间: 2020年8月10日			

表4 MQ875紫斑部分放大

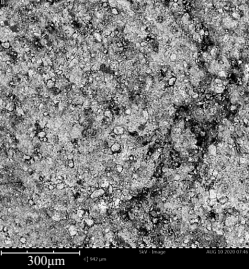
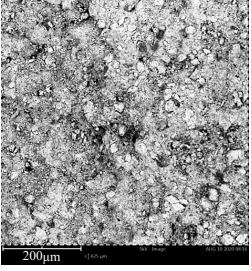
	元素	原子百分比/%	质量百分比/%
	O	49.42	41.71
	Al	14.71	20.94
	Si	11.70	17.34
	C	21.82	13.83
	Fe	1.91	5.63
	Mg	0.43	0.55
视场宽度: 942µm 模式: 5kV电压成像 探测器: 背散射电子探测器 (BSD) Full模式 时间: 2020年8月10日			

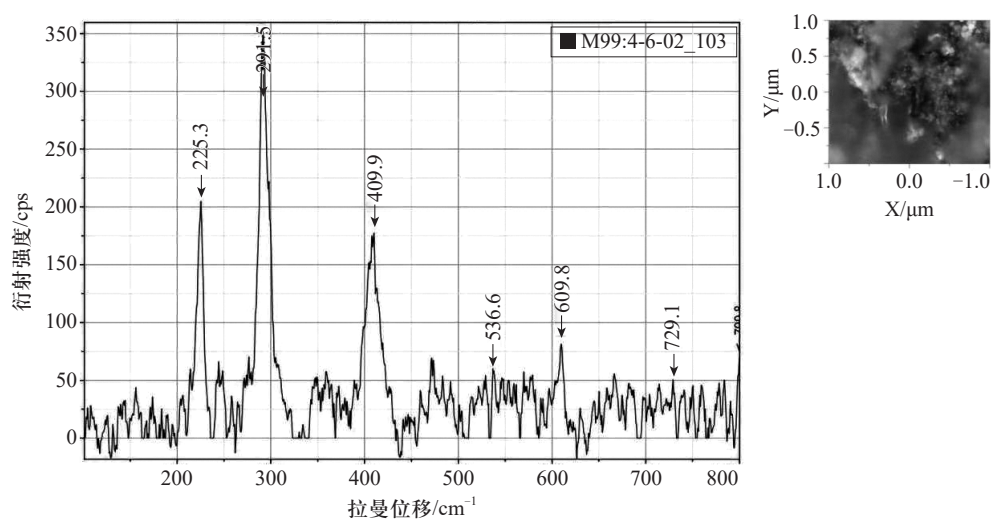
表5 MQ875未见紫斑胎体

	元素	原子百分比/%	质量百分比/%
	O	50.76	43.33
	Al	14.55	20.95
	Si	11.83	17.73
	C	21.15	13.55
	Fe	1.32	3.93
	Mg	0.39	0.50
视场宽度: 625µm 模式: 5kV电压成像 探测器: 背散射电子探测器 (BSD) Full模式 时间: 2020年8月10日			

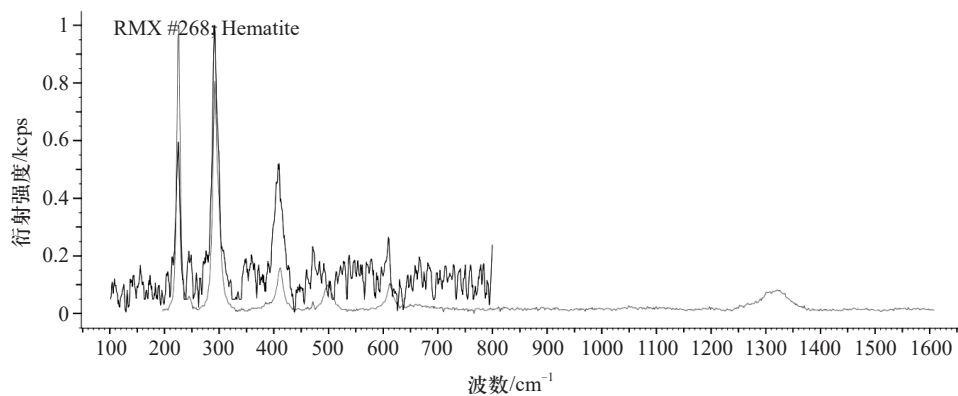
从扫描电镜所呈现的器物胎体形貌可以看出(表3~表5),该器物胎质酥松,存在大量孔隙,应是长时间受海水侵蚀所致。同时,根据能谱对焦点部分的元素分析,可以看出该器物胎体主要元素以Al、Si为主,虽然与常规瓷器胎体成分一致,但其含量明显低于瓷器常规胎体含量,应为长期浸泡于海水中造成的胎体主要成分损伤。该器物紫色斑点状污染物处Fe含量略高于同器物未见紫色斑点状污染物部分,差异并不十分显著,但两者整体含量均高于白胎瓷器胎体常见Fe含量。

(4) LabRAM HR Evolution型激光显微共焦拉曼光谱仪分析结果

对比紫色污染物部分光谱与HORIBA科学仪器所提供的标准谱后(图5),得知该污染物主要成分为赤铁矿(hematite)。



(a) 微区拉曼对紫色斑点状污染物的分析图谱



(b) 与标准图谱对比后得出结论

图5 紫色斑点状污染物微区拉曼光谱分析结果

2.3 可溶性污染物分析

2.3.1 仪器

美国赛默飞世尔科技 (Thermo Fisher Scientific) 公司的Dionex Aquion型离子色谱仪。

2.3.2 检测条件

测定可溶性阴离子含量, 每个样品平行测定两次, 同时扣除实验空白。色谱柱: Thermo Dionex AS 19 (4mm×250mm×10μm)。加 Thermo Dionex Ion Pac TM AG 19 (4mm×50mm) 保护柱。

流动相: Thermo Dionex Reagent-Free Controller 淋洗液自动发生器, 20mmol/L KOH。

流速: 1.0mL/min。

抑制器：Thermo Dionex AERS 500（4mm），抑制器电流为50mA。
检测器为：Thermo Dionex DS6 Heated Conductivity Cell。
进样器：Thermo Dionex AS-DV 自动进样器，进样量为25μL。

2.3.3 检测对象

将编号（875）粉盒浸泡于去离子水中，使用水质检测笔检测去离子水中可溶性固体含量（图6），直至可溶性固体含量测定数值稳定不再上升，取该溶液送检。



图6 粉盒的可溶性固体含量检测

2.3.4 检测结果

离子色谱显示该器物浸泡后的所得溶液中，其硫酸根含量远超于其他阴离子（表6）。

表6 粉盒的离子色谱分析

样品编号	氟离子含量/（mg/L）	氯离子含量/（mg/L）	硝酸根含量/（mg/L）	硫酸根含量/（mg/L）	磷酸根含量/（mg/L）
MQ-2	0.2	1.8	未检出	87.1	未检出

2.4 检测分析结果讨论

- 1）根据数码显微镜及电子显微镜观察可知，器物胎体结构疏松、孔隙较大，极易受外来污染物影响。
- 2）根据X射线荧光光谱及能谱分析结果，结合器物胎体肉眼可见细白均匀且少杂质，并非紫金土或灰胎这一情况可知，该紫色斑点部分的Fe含量远高于同海域同年代出水瓷器胎体Fe含量。而拉曼光谱则显示紫斑主要成分为赤铁矿。结合上述分析结果，推断紫斑主要形成的原因可能在于Fe₂O₃。
- 3）根据离子色谱分析结果可知器物存在以硫酸盐类物质为主的可溶性污染物，说明器物在保存时处于含有硫酸盐类物质的环境或器物本身含有未清理的硫酸盐类物质，所以该器物需要进行脱盐处理。并且，器物在水中浸泡后，紫斑并无明显变化，说明紫斑部分主要构成并不溶于水。

3 病害成因分析

综合器物本体主要成分分析结论及可溶性污染物分析结论，推测紫斑状污染物的形成是海水侵

蚀、出水后保存状况、出水后脱盐操作、后续保存环境共同作用产生的难溶于水的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的水合产物。而其渗入胎体未见釉面的情况，可能是因为对于出水瓷而言，釉层部分虽受海水一定的侵害但仍旧难以形成吸收液体物质的基础，所以污染物未存在于釉面，而是沿自然开片部分渗入釉层下方胎体。胎体表面基层相比其他质地更加粉化或支离破碎，所以在这种情况下，外来侵染渗入了粉化的各个层面（图7），也就是器物在出水后未能得到及时处理，致使污染物经海水逐渐渗入胎体，之后在硫酸盐环境的影响下形成深浅不一的紫色斑点。

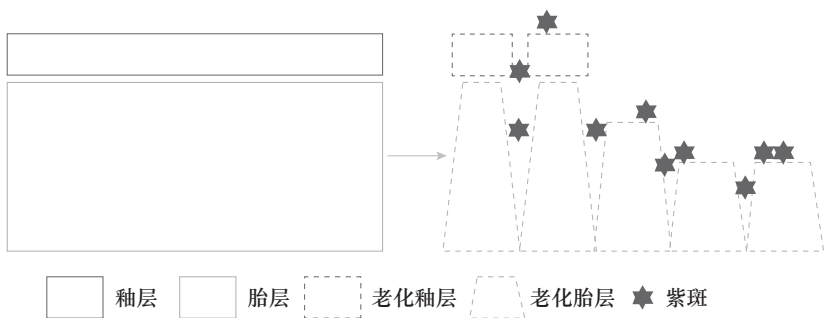


图7 胎体紫斑形成示意图

4 保护修复方式选择

针对该污染物采用物理清理只能对粉化表面有明显的干预，但对于缝隙则无能为力；若采用化学溶解或传统氧化法可以渗入缝隙，但对紫斑并无明显的清理效果。因此，对于这种化学方法无法溶解、粉化造成物理清理不彻底的特殊情况，需要重新明确所要完成清理效果目标。

目前初步决定对粉化胎体或缝隙中的紫色斑点状污染物采取脱盐后封护的“带病延年”方式，避免为清除侵染造成粉化胎体的新破坏。

致谢：本文提及的部分检测分析得到湖北省博物馆文保中心的技术支持，在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 马燕如. 一批特殊的西沙出水陶瓷器脱盐保护方法概述 [C] // 文物保护与修复纪实——第八届全国考古与文物保护 (化学) 学术会议论文集. 广州: 岭南美术出版社, 2004.
- [2] 张治国, 刘婕, 李乃胜, 等. “南澳 I 号”沉船出水凝结物的整体保护 [J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31 (4): 1-9.
- [3] 包春磊. 华光礁出水瓷器表面黄白色沉积物的分析及清除 [J]. 化工进展, 2014, 33 (5): 1108-1112, 1141.
- [4] 包春磊, 贾世杰, 符燕, 等. “华光礁 I 号”沉船出水青白瓷表面沉积物的分析 [J]. 化学研究, 2014, 25 (1): 76-81.
- [5] 包春磊, 贾世杰, 符燕, 等. 出水青白瓷器表面石灰质凝结物的去除 [J]. 当代化工, 2014, 43 (1): 11-14.
- [6] 刘晓清. “南澳 I 号”出水瓷器文物凝结物类型研究 [J]. 福建文博, 2021 (2): 51-58.
- [7] 李文静, 陈岳, 李乃胜, 等. “华光礁 I 号”沉船出水瓷器“保护性损伤”量化评估的 ICP-AES 分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35 (3): 772-776.
- [8] 李乃胜. 海洋出水瓷器保护研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.