

专题—文物表面损伤及保护

盐水比对壁画酥碱病害产生和发展速率的影响

王菊琳^{1,2,3}, 张屹东^{1,2,3}, 吴玉清^{1,2,3}, 刘洪丽^{4,5}, 王旭东^{4,5}

(1.北京化工大学 材料电化学过程重点实验室, 北京 100029;

2.北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029;

3.文物保护领域科技评价研究国家文物局重点科研基地, 北京 100029;

4.敦煌研究院保护研究所, 甘肃 敦煌 736200;

5.敦煌研究院国家古代壁画保护工程技术研究中心, 甘肃 敦煌 736200)

摘要:目的 通过一种无损检测方法研究盐水比对壁画酥碱病害产生和发展速率的影响。方法 采用 9 种盐水质量比(盐水比)制作模拟酥碱病害壁画试块,在恒湿恒温箱中进行干湿循环试验后,用 Matlab 软件和自编程序对各循环周期后样品数码照片进行分析,获得样品表面高度的三维分布图和量化数据。结果 在所研究的时间范围内,盐水比为 1:10 时,样品未出现明显的酥碱病害;盐水比为 2:10 和 3:10 时,模拟出类似于敦煌莫高窟壁画酥碱现象;盐水比为 4:10、5:10、6:10、9:10、11:10 和 13:10 时,颜料层出现裂缝、起翘,后地仗层、颜料层整体脱落。结论 壁画酥碱病害发展速率呈阶段性,盐水比越大,壁画酥碱病害的破坏风险越大,发展越快。病害发展形貌与软件处理相结合的方法可获得样品酥碱病害发展模型和速率,是一种无损、可量化的评价方法。

关键词:壁画;酥碱;Matlab 软件;发展速率

中图分类号: K879.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)02-0001-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.001

Influence of Salt/Water Ratio on Emergence and Developing Rate of Mural Disruption

WANG Ju-lin^{1,2,3}, ZHANG Yi-dong^{1,2,3}, WU Yu-qing^{1,2,3}, LIU Hong-li^{4,5}, WANG Xu-dong^{4,5}

(1.Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2.School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3.Key Research Base of State Administration of Cultural Heritage for Evaluation of Science and Technology in Cultural Relics Protection Field, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

4.Conservation Institute, Dunhuang Academy, Dunhuang 736200, China;

5.National Research Center for Conservation of Ancient Wall Paintings, Dunhuang Academy, Dunhuang 736200, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of salt/water ratios on the appearance and developing rate of mural disruption in a nondestructive testing (NDT) method. Disrupted mural samples of nine salt/water ratios were made and disposed in the temperature and humidity chamber for wetting-drying cycle test. Digital photos of the mural samples after each cycle period

收稿日期: 2016-09-11; 修订日期: 2016-10-18

Received: 2016-09-11; Revised: 2016-10-18

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAK01B01)

Fund: Supported by the National Science & Technology Pillar Program (2013BAK01B01)

作者简介: 王菊琳(1966—),女,博士,教授,从事材料失效、文物保护方面的研究。

Biography: WANG Ju-lin(1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: materials failure and cultural heritage protection.

were analyzed by virtue of Matlab software and self-programming software, so as to obtain 3D distribution diagrams and quantized data at sample surface height. During the studied time range, the sample with salt/water ratio of 1:10 was subject to no obvious disruption damage. The samples with salt/water ratios of 2:10 and 3:10 were subject to the disruption damage similar to that in Mogao Grottoes. The samples with salt/water ratios of 4:10, 5:10, 6:10, 9:10, 11:10 and 13:10 were subject to cracking and flaking in pigment layer, then falling off of base layer and pigment layer. Developing rate of the mural disruption was time-phased. The higher the salt/water ratio was, the more risk of mural disruption damage and developing rate would be. Combining the damage developing morphology with Matlab software is a nondestructive and quantifiable method of obtaining the development model and rate of mural disruption.

KEY WORDS: mural; disruption; Matlab software; developing rate

经历千年的环境侵蚀, 壁画出现了大量的酥碱、疱疹、变色、脱落等病害^[1-6]。尤其是酥碱病害, 具有普遍性、易发性、难修复且易反复等特点, 被称为壁画的“癌症”, 也是一直以来研究的重点。郭宏、李最雄等^[7-9]对壁画酥碱病害产生的机理进行了深入分析, 提出引起酥碱病害的主要原因是水、盐的共同作用, 起破坏作用的主要盐分为 NaCl 和 Na₂SO₄, 且水分在酥碱的产生过程中起关键作用。为了进一步了解造成酥碱破坏的含盐量等的临界值, 靳治良等^[10]通过大量实验得到了三元体系 Na⁺/Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O 随着温度的变化规律, Na₂SO₄ 与 NaCl 的质量比为 3:1 可能是导致酥碱破坏的临界值。陈港泉等^[11]制作含盐量为 1%、6% 和 13% 的样品, 进行高、低湿度下的循环实验, 表明含盐量为 1% 时, 样品在循环试验周期内不会产生酥碱病害, 含盐量为 6%、13% 时产生了形貌相似的酥碱病害, 其中含盐量为 13% 的样品更快出现酥碱。由于敦煌莫高窟地仗的含盐量在较低范围内 (0.5%~5%), 所以着重研究地仗在低含盐量范围内产生酥碱病害的条件对减缓或遏制酥碱病害对壁画的破坏具有重要的现实意义。随着科技的进步和研究的深入, 对酥碱病害的描述应该由起翘、裂缝、膨胀程度等定性描述过程^[11], 逐渐向更客观的定量评价发展, 所以对酥碱等病害程度的量化将是壁画病害程

度评价的一个方向。Matlab 软件在图像增强处理方面已经有了广泛的应用, 但在壁画保存和分析中的应用仍较少。

地仗在水盐作用下, 酥碱病害的产生、发展历程和发展速率对壁画破坏的预测和保护至关重要, 但对酥碱发展模型、发展速率的分析及表面酥碱程度的量化方法在文献中报道较少。本文采用 9 种盐水比对酥碱病害进行模拟实验, 并采用 Matlab 软件和自行编制的程序对酥碱病害照片进行三维呈现和量化处理, 建立了壁画病害发展模型和速率的无损、量化检测和评价方法, 为壁画病害机理的研究和治理提供方法和依据。

1 实验

1.1 试块的制作

根据文献报道的从地仗中检测到的可溶盐种类和含量^[11], 本试验提高了硫酸钠的相对含量, 并进行加速模拟试验, 具体含盐量见表 1。

制作 9 种盐水比的试样, 盐水比分别为 1:10、2:10、3:10、4:10、5:10、6:10、9:10、11:10、13:10, 各取 3 个平行样。每个样的土沙质量比为 3:1, 含水率为 10%, 厚度约为 20 mm, 直径为 61.8 mm, 质量

表 1 试样中的含盐量
Tab.1 The content of salts in the samples

盐水比	质量/g							土沙
	NaCl	Na ₂ SO ₄	KCl	NaNO ₃	Na ₂ CO ₃	CaSO ₄	水	
1:10	0.35	0.69	0.02	0.03	0.19	0.05	10	100
2:10	0.69	1.38	0.05	0.05	0.38	0.10	10	100
3:10	1.04	2.08	0.10	0.08	0.57	0.15	10	100
4:10	1.39	2.77	0.09	0.10	0.76	0.20	10	100
5:10	1.73	3.46	0.12	0.13	0.95	0.25	10	100
6:10	2.08	4.15	0.14	0.15	1.14	0.30	10	100
9:10	3.12	6.24	0.21	0.24	1.71	0.45	10	100
11:10	3.81	7.63	0.26	0.29	2.09	0.55	10	100
13:10	4.50	9.00	0.23	0.33	1.90	0.50	10	100

约为 100 g。样品表面涂刷底色层（CaCO₃+2%明胶）和颜料层（铁红、铅丹和碱式碳酸铜+2%明胶）。为了便于定位和识别，颜料涂刷成九宫格状。

1.2 试块干湿循环实验

根据洞窟环境的长期监测数据，为了加速酥碱病害的发生和发展进程，选择干湿循环状态对样品进行环境侵蚀。干燥环境为温度 25 ℃，相对湿度 30%；潮湿环境为温度 25 ℃，相对湿度 85%。对样品在指定时间点的表面状况进行拍照，由于拍摄量较大，无法保证严格的干湿循环时间点，具体循环时间见表 2。

表 2 酥碱病害模拟实验循环时间
Tab.2 The cycle time of simulated mural disruption test

循环次数	加湿时间/h	干燥时间/h	时间段/h
1	样品制作完成，含水率 10%	4	0~4
2	5.5	5.5	4~15
3	2	3	15~20
4	6	6	20~32
5	4	4	32~40
6	7	7	40~54
7	7.5	7	54~68.5
8	5	4.5	68.5~78
9	9	6	78~93

样品在恒湿恒温箱中竖直放置，以模拟真实壁画所处的直立状态，同时使样品颜料层和地仗层均受到环境的侵蚀，以模拟壁画所处的窟内温度、湿度和崖体湿气对壁画的共同作用。

1.3 Matlab 软件对表面形貌和数据提取

在每个记录点，对模拟壁画样品的表面形貌进行跟踪拍照。样品放置在固定的实验台上，在样品上方同一平面每隔 120°角放置一盏实验灯（1.3 W），并保证日光、照明光线不造成样品拍照时光照度差异。对第一次进行拍照的样品的拍照位置、实验台的位置和灯的位置进行标记，保证后续每次拍摄位置不变。用三脚架将数码相机（Canon 700d, Japan）固定并垂直于样品表面进行拍照，镜头到样品表面的距离固定在 10 cm 处，采用微距拍摄模式，保证每次拍照的参数一致。

将跟踪拍摄的数码照片在 Photoshop 软件中进行灰度处理后，用自行编写的图片分析程序，在 Matlab 软件中进行图像分割等处理，得到整个样品表面形貌的三维分布图，并提取三维分布的 z 轴数据（高度），每个像素点对应一个数值，得到大量的数据，取平均值代表样品表面的破坏程度，病害发展速率为高度变化值与时间之比。具体分析流程见图 1。

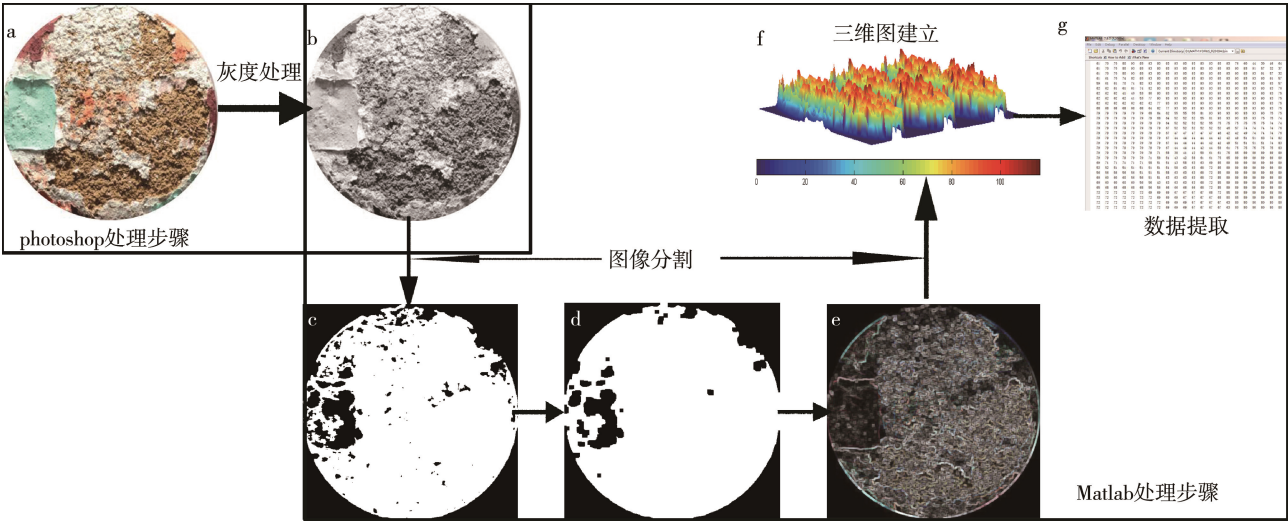


图 1 Matlab 分析样品表面照片流程
Fig.1 The flow chart of the samples analyzed with Matlab software

2 结果与分析

2.1 酥碱病害表面形貌和三维图

依据样品的表面形貌、三维图，可以将 9 种盐水的模拟样品的表面形貌发展规律分成 4 类，分别为盐水比为 1:10、2:10 和 3:10、4:10、5:10 和 6:10、9:10、

11:10 和 13:10。以盐水比为 1:10、2:10、6:10 和 11:10 的样品进行酥碱发展形貌分析。

盐水比为 1:10 的样品经多次循环后，样品表面未发生明显的破坏现象（见图 2），出现少量的颜料层脱落现象是在取样和放回过程中轻微的磕碰所致。盐水比为 2:10 的样品在 40 h 后的干湿循环中，颜料层开始出现脱落现象（见图 3），随着干湿循环次数的增

加, 样品颜料层的脱落面积增加, 地仗表面出现酥粉现象, 酥碱病害处于不断发展中。这可能是可溶盐的相对量较低时, 盐溶液未达到饱和状态, 其中硫酸钠的结晶膨胀和失水收缩可以持续进行^[12-14], 导致壁画发生渐进性、非爆发性的破坏。盐水比为 6:10 的样品在 46 h 后的干湿循环中, 颜料层和地仗层出现大面积、深入快速的脱落现象, 54 h 后, 样品基本处

于稳定状态 (见图 4)。盐水比为 11:10 的样品在 46 h 后的干湿循环中, 颜料层和地仗层先大量起翘, 68.5 h 时的样品出现明显脱落现象, 后基本处于稳定状态 (见图 5)。可能是因为含盐量较高, 部分盐分未发生明显的破坏作用, 所以在前期未发生大量的脱落破坏, 而随着水汽供应的增加, 盐分的整体破坏膨胀作用达到最大值, 导致地仗连同颜料层共同脱落。

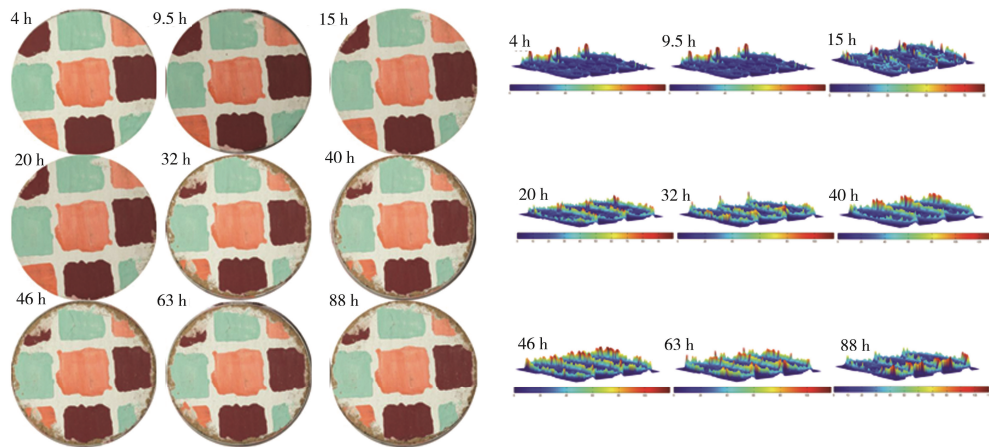


图 2 盐水比为 1:10 的样品形貌和三维图

Fig.2 The tracking images and 3D diagrams of sample with 1:10 salt/water ratios

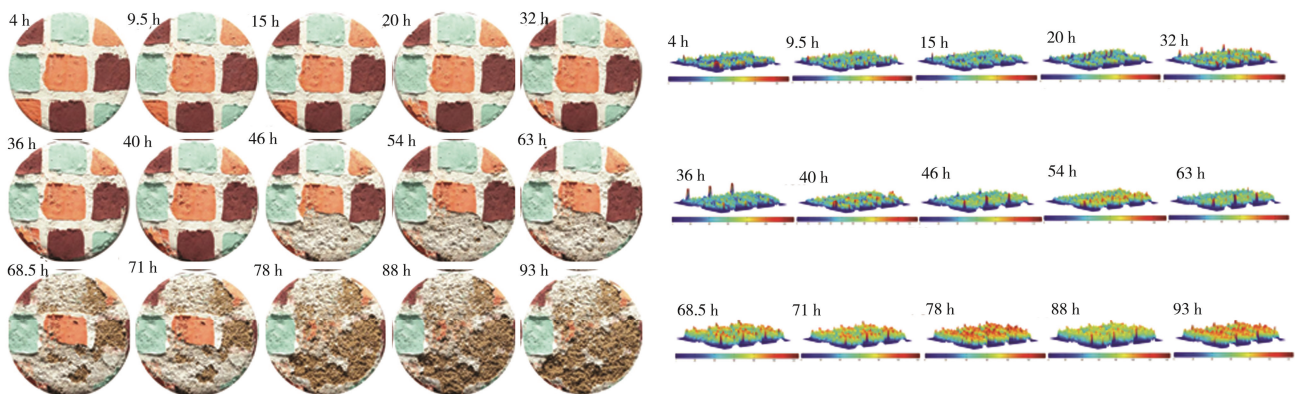


图 3 盐水比为 2:10 的样品形貌和三维图

Fig.3 The tracking images and 3D diagrams of sample with 2:10 salt/water ratios

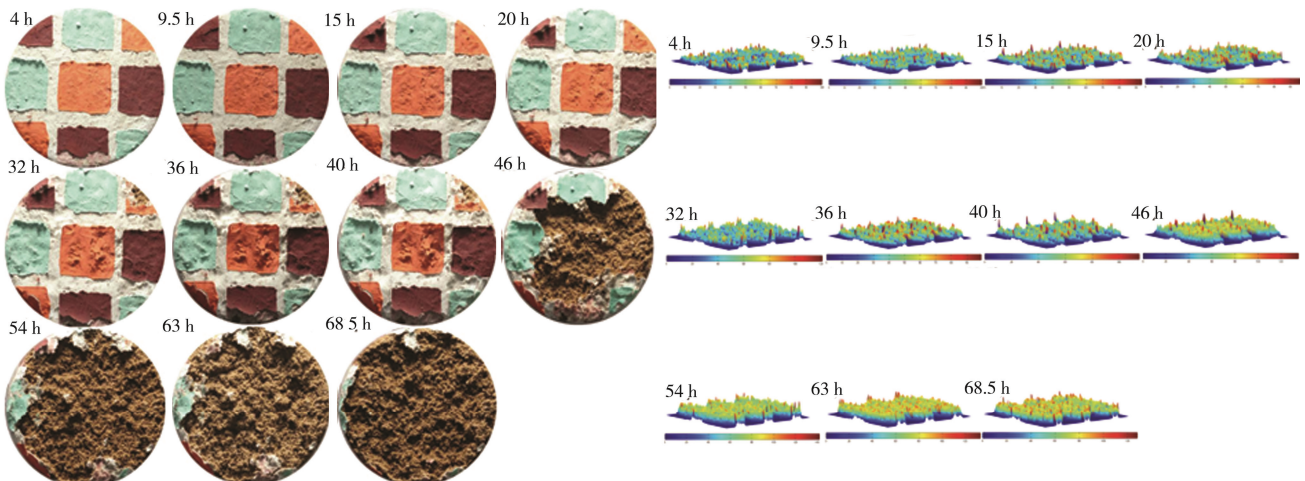


图 4 盐水比为 6:10 的样品形貌和三维图

Fig.4 The tracking images and 3D diagrams of sample with 6:10 salt/water ratios

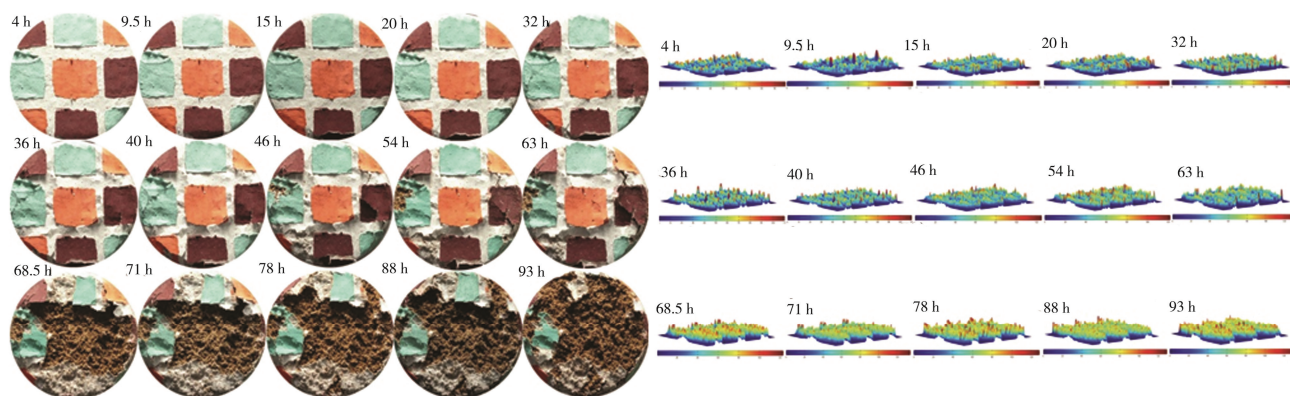


图 5 盐水比为 11:10 的样品形貌和三维图

Fig.5 The tracking images and 3D diagrams of sample with 11:10 salt/water ratios

2.2 酥碱病害发展模型和速率

根据 Matlab 软件计算出样品表面形貌的平均值 (MCV) 随干湿循环周期的变化, 9 种盐水比样品的 MCV 随干湿循环时间的变化见图 6。根据曲线的发展变化规律, 每种盐水比样品的酥碱病害发展模型可分成三个基本阶段, 即: 稳定区、发展区、二次稳定区。其中稳定区主要在 0~40 h 内, 即前 5 个干湿循环交替内; 在 6~7 个干湿循环周期过程中, 所有样品的破坏明显称为发展区; 之后的干湿循环周期内, 样品的表面形貌基本处于稳定状态。

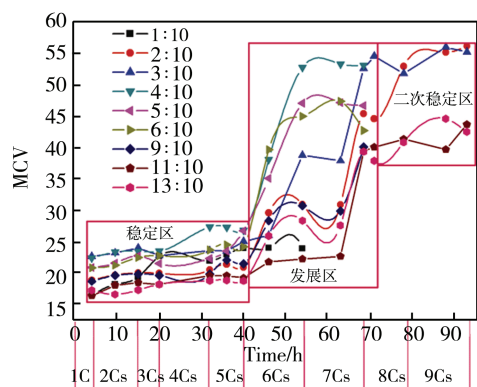


图 6 不同盐水比样品的数据总图

Fig.6 The MCV of samples with different salt/water ratios

不同盐水比的样品, 其酥碱病害的发展变化和速率不同, 盐水比为 1:10、2:10 和 3:10 样品的数据分析结果见图 7。可见盐水比为 1:10 的样品, 经过 88 h 的干湿循环交替后, 样品表面几乎不产生任何变化^[11]; 盐水比为 2:10 和 3:10 的样品, 经过 40 h 的稳定区后, 出现三次发展区, 在第 6 次干湿循环中出现第一次发展, 发展速率分别为 0.72 h^{-1} 和 0.985 h^{-1} , 发展速率较低, 颜料层少量脱落; 第二次发展的速度最快, 发展速率为 1.72 h^{-1} 和 2.089 h^{-1} , 此区域颜料层大量脱落, 露出地仗, 并且盐水比为 3:10 的样品快于 2:10 的样品; 之后由于裸露的地仗层变化较小, 第三次发

展的速度下降, 但酥碱形貌仍处于不断发展中。此结果与多次平行模拟实验的结果相似, 并且模拟出的酥碱形貌与敦煌莫高窟实际酥碱状况基本相似。

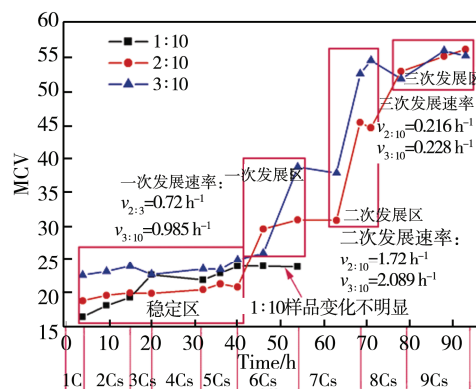


图 7 盐水比为 1:10、2:10 和 3:10 数据分析

Fig.7 The MCV of samples with 1:10, 2:10 and 3:10 salt/water ratios

盐水比为 4:10、5:10 和 6:10 样品的数据分析结果见图 8, 可见样品表面形貌经过稳定区后, 表面病害经历了明显的发展区后达到稳定, 发展区主要是壁画表面颜料层和表面地仗层的完全脱落, 发展速率较快, 分别为 1.861 h^{-1} 、 1.458 h^{-1} 、 1.492 h^{-1} , 经过一个循环的发展, 样品基本完全破坏。

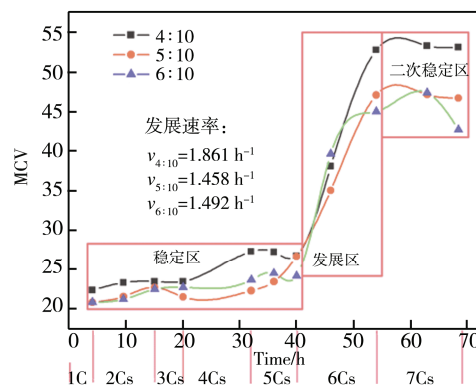


图 8 盐水比为 4:10、5:10 和 6:10 数据分析

Fig.8 The MCV of samples with 4:10, 5:10 and 6:10 salt/water ratios

盐水比为 9:10、11:10 和 13:10 样品的数据分析结果见图 9, 可见样品经过稳定区后, 病害出现了两次发展, 第一次发展的主要原因是颜料层的裂缝和起翘, 约经历一个干湿循环时间, 发展速度不大, 分别为 0.663 、 0.217 、 0.688 h^{-1} , 可能是部分可溶盐吸水结晶膨胀所致; 第二次发展的原因是颜料层和地仗层的脱落, 且含盐量越高, 其发展速度越快, 分别为 1.862 、 3.055 、 2.142 h^{-1} , 可能是地仗中大部分可溶盐得到了充足的水分供应后, 结晶作用达到整体破坏的程度, 之后到达稳定状态。

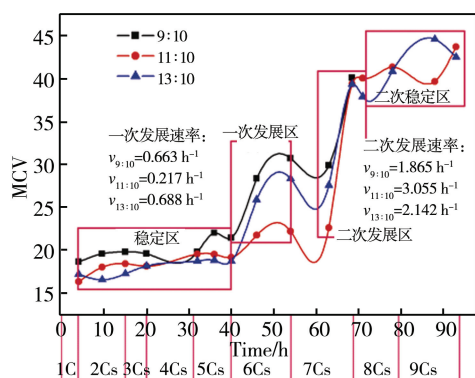


图9 盐水比为 9:10、11:10 和 13:10 数据分析
Fig.9 The MCV of samples with 9:10,11:10 and 13:10 salt/water ratios

总之, 水盐作用对壁画酥碱的产生及其破坏明显。水盐比大小导致酥碱发生和发展的时间、程度和速率差别较大。这与地仗中可溶盐, 尤其是硫酸钠多水合物盐类的吸水结晶膨胀作用关系密切, 并也决定了最终样品破坏的程度。盐浓度越大, 对壁画破坏的风险越大, 所以壁画持续的脱盐处理将是保护壁画的关键所在。也可以通过控制洞窟环境湿度的交替变化使酥碱病害控制在稳定区而使壁画的破坏风险最小^[15]。盐水比在 2:10~3:10 附近时, 模拟出类似于敦煌莫高窟壁画酥碱现象。

3 结语

1) 在试验条件下, 盐水比为 1:10 的样品不会产生明显的酥碱病害。

2) 盐水比为 2:10 和 3:10 的样品, 酥碱病害持续发展并导致颜料层脱落、地仗酥碱, 与敦煌莫高窟壁画酥碱状况相似。

3) 盐水比为 4:10、5:10、6:10、9:10、11:10、13:10 的样品, 病害从颜料层出现裂缝、起翘处开始, 直至地仗及颜料层整体脱落。

4) 地仗中的盐浓度越高, 洞窟环境湿度交替变化的次数越多, 壁画潜在破坏的风险越大, 壁画破坏

时的速率越快。

5) 采用观测病害发展形貌软件处理的方法, 建立了壁画病害发生、发展程度的无损、量化检测和评价方法。

参考文献:

- [1] ZHANG Y D, WANG J L, ZHANG T. Analysis on Mural Structures and Components of the Tombs in Liao Dynasty (A.D.907—A.D.1125)[J]. Spectroscopy Letters, 2015(48): 732—740.
- [2] 于龙龙. 敦煌莫高窟壁画病害产生及发展历程研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
YU L L. Research on the Emergence and Development of Murals Diseases in Mogao Grottoes, Dunhuang[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [3] ZHANG Y D, WANG J L, LIU H L, et al. Integrated Analysis of Pigments on Murals and Sculptures in Mogao Grottoes[J]. Analytical Letters, 2015, 48(15): 2400—2413.
- [4] 侯鲜婷, 李立, 刘成. 山东济南华严宫三皇殿壁画病害调查及修复研究[J]. 重庆交通大学学报(社会科学版), 2014, 14(4): 109—111.
HOU X T, LI L, LIU C. Research on the Diseases and Restoration of Wall Paintings of Sanhuang Temple in Huayang Palace, Jinan, Shandong[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University (Social Sciences Edition), 2014, 14(4): 109—111.
- [5] 汪万福, 马赞峰, 李最雄, 等. 空鼓病害壁画灌浆加固技术研究[J]. 文物保护与考古科学, 2006, 18(1): 52—59.
WANG W F, MA Z F, LI Z X, et al. Consolidating of Detached Murals through Grouting Techniques[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2006, 18(1): 52—59.
- [6] 王菊琳, 于龙龙, 刘洪丽, 等. CO_2 与盐溶液综合作用对铅丹变色的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(2): 159—162.
WANG J L, YU L L, LIU H L, et al. Effect of CO_2 and Salt Solution on Discoloration of Red Lead[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(2): 159—162.
- [7] 郭宏, 李最雄, 裴元勋, 等. 敦煌莫高窟壁画酥碱病害机理研究之一[J]. 敦煌研究, 1998 (3): 153—163.
GUO H, LI Z X, QIU Y Y, et al. Research on Efflorescence of Wall Paintings in the Mogao Grottoes of Dunhuang(I)[J]. Dunhuang Research, 1998(3): 153—163.
- [8] 郭宏, 李最雄, 裴元勋, 等. 敦煌莫高窟壁画酥碱病害机理研究之二[J]. 敦煌研究, 1998(4): 159—172.
GUO H, LI Z X, QIU Y Y, et al. Research on Efflorescence of Wall Paintings in the Mogao Grottoes of Dunhuang(II)[J]. Dunhuang Research, 1998(4): 159—172.
- [9] 郭宏, 李最雄, 裴元勋, 等. 敦煌莫高窟壁画酥碱病害

- 机理研究之三[J]. 敦煌研究, 1999(3): 153—175.
- GUO H, LI Z X, QIU Y Y, et al. Research on Efflorescence of Wall Paintings in the Mogao Grottoes of Dunhuang(III)[J]. Dunhuang Research, 1999(3): 153—175.
- [10] 靳治良, 陈港泉, 钱玲, 等. 莫高窟壁画酥碱病害作用机理研究[C]//2008 古遗址保护国际学术讨论会暨国际岩石力学学会区域研讨会. 甘肃: 中国岩石力学与工程学会, 2008.
- JIN Z L, CHEN G Q, QIAN L, et al. A Study on the Mechanism of Salt Damages on the Mural Paintings of Mogao Grottoes[C]//International Symposium Conservation of Ancient Sites 2008 & ISRM-Sponsored Regional Symposium. Gansu: Chinese Society for Rock Mechanics and Engineering, 2008.
- [11] 陈港泉, 苏伯民, 赵林毅, 等. 莫高窟第 85 窟壁画地仗酥碱模拟试验[J]. 敦煌研究, 2005(4): 62—66.
- CHEN G Q, SU B M, ZHAO L Y, et al. The Simulation Tests of Efflorescent Disaster of Wall-Paints in Mogao Grottoes No.85[J]. Dunhuang, 2005(4): 62—66.
- [12] CARCANGIUA G, CASTIB M, DESOGUSC G, et al. Microclimatic Monitoring of a Semi-confined Archaeological Site Affected by Salt Crystallization[J]. Journal of Cultural Heritage, 2015, 16(1): 113—118.
- [13] QIAN Y, SHEN C J, SUN S, et al. The Sulfate Corrosion Resistance Behaviors of Slag Cement Mortar[J]. Construction and Building Materials, 2014(71): 202—209.
- [14] ARIZZI A, VILES H, CULTRONE G. Experimental Testing of the Durability of Lime-Based Mortars Used for Rendering Historic Buildings[J]. Construction and Building Materials, 2012, 28(1): 807—818.
- [15] 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 X, ZHANG H Y, YAN G S, 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.