分析测试新成果(140~147)

复合淀粉-丙烯酰胺聚合物在秦始皇帝陵和 汉阳陵土遗址脱盐中的应用

钱 玲1,夏 寅2,胡红岩1,张尚欣2,吕功煊1,陈港泉3,周 铁2

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室,甘肃 兰州 730000;

2. 秦始皇帝陵博物院陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地,陕西临潼 710600;

3. 敦煌研究院保护研究所国家古代壁画保护工程技术研究中心,甘肃 敦煌 736200)

摘要: 制备了一种复合淀粉接枝丙烯酰胺高分子聚合物(St-PAM). 经红外光谱、扫描电子显微镜等方法表征发现,淀粉与丙烯酰胺接枝共聚形成具有多层片状、尖锐断面及多重孔道的大比表面积的聚合物. 同时,吸水性能测试表明其具有良好的吸水耐盐性能. 将材料应用于秦始皇帝陵 K9901 陪葬坑及汉阳陵地下遗址进行脱盐示范,结果表明,吸水脱盐材料对试验区域表面土层主要成盐离子 Ca²⁺和 SO₄²⁻的移除率分别达到 70% 和 90% 左右,对含量较少的其他盐类离子,如 Na⁺、NO₃⁻等也有明显效果.

关键词:土遗址;遗址博物馆;盐害;脱盐;复合淀粉-丙烯酰胺聚合物
 中图分类号:0657.7
 文献标志码:B
 文章编号:1006-3757(2016)03-0140-08
 DOI:10.16495/j.1006-3757.2016.03.003

Application of Composite Starch-Acrylamide Polymer in Desalination of Earthen Site at Emperor Qinshihuang's Mausoleum and Yang Mausoleum of Han Dynasty Sites

QIAN Ling¹, XIA Yin², HU Hong-yan¹, ZHANG Shang-xin², LU Gong-xuan¹, CHEN Gang-quan³, ZHOU Tie²

 State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;

2. Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site Museum, Lintong 710600, Shaanxi China;

3. National Ancient Mural Protection Engineering Technology Research Center,

The Conservation Research Institute of The Dunhuang Academy, Dunhuang 736200, Gansu China)

Abstract: A composite starch-acrylamide polymer(St-PAM) was prepared and characterized by infrared spectroscopy(IR) and scanning electron microscopy(SEM). The results indicated that starch grafted acrylamide copolymer has multilayer flack, shape cross section and multi tunnels structures, and high surface area and effective water and salt absorption performance. When it was used to remove the salt ions in earthen sites at Emperor Qin Shihuang Mausoleum and Yang Mausoleum of the Han Dynasty, satisfied desalting results were obtained that 70% Ca²⁺ ion and 90% SO₄²⁻ ion were removed from sites

收稿日期:2016-03-23; 修订日期:2016-06-12.

基金项目:科技部支撑计划课题"干旱环境下古代壁画保护成套技术集成与应用示范"(课题编号 2014BAK16B01),科技部 973 课题"脆弱性硅酸盐质文化遗产及病害的科学认知"(2012CB720901),"保护材料与工艺的系统评价方法及其 应用示范"(课题编号 2012CB720905)

作者简介:钱玲(1979-),女,助理研究员,主要从事环境催化与遗址保护研究

通信作者:吕功煊(1964-),男,研究员,主要从事光催化与清洁能源,E-mail: gxlu@ lzb. ac. cn.

surface, respectively obvious effect also achieved for the other ions in earthen sites, such as Na^+ and NO_3^- etc. Key words: earthen site; site museum; salt damages; desalination; St-PAM

引起土遗址病害的原因众多,如风蚀、日晒、雨 淋、霉菌、盐类结晶等.其中风蚀等引起的破坏可由 修建博物馆解决,但由盐类在环境温湿度变化下引 起的遗址表层酥粉、泛白、裂隙等病害则仍然存在. 经实地调查发现:成都金沙遗址存在由盐害引起墙 体裂隙,表面结壳、发白;上海元代水闸遗址闸墙墙 体有盐结晶析出;北京玉皇庙山戎墓葬遗址由盐分 结晶引起酥碱、裂隙;敦煌壁画表面存在疱疹、酥碱 病害等.这些盐害破坏了土遗址外观形貌和土质文 物的耐久性,引起的酥碱、疱疹、表层剥落等对壁画 及佛像外观的破坏则直接影响了文化遗产的完整性 与重要信息的保存.

因此,许多研究者进行了盐害机理方面的研究 工作[1-2],以期从源头上控制盐害的发生或研发出 能够阻止盐害产生的方法. 如, Scherer G W 等^[3-4] 考察了盐害引起石碑和雕塑损害的原因,指出主要 是由于石质文物内部多孔状孔隙通道中盐晶体的溶 解-结晶过程中产生的结晶力造成文物损坏. Rodriguez-Navarro C 等^[5]发现遗址本体中所含盐分 组成、环境湿度引起的水分迁移,盐分结晶形式及基 体特性对遗址本体损害的产生都有影响. Carlos R N 等^[6]用 NMR 研究了晶体施加到孔壁上的实际压 力. Rosa M 等^[7]用动力学和热力学的方法研究孔 隙内盐类的结晶,以期用计算模拟的方法来研究结 晶过程中内部相互作用力,从而深入了解盐类对建 筑体的损害. 近年来,对建筑材料中的微观盐结晶 过程建模也应用在盐类引发建筑物损害的研究 中^[8-9].除了通过对盐害机理的研究来防治盐害问 题外,移除或减少对土遗址造成损害的盐类结晶使 其含量低于发生盐害的含盐阈值,也是解决土遗址 已存在盐害的一种有效方法.这种盐分转移方法早 期用于可移动文物,如陶质器皿等的脱盐,后来也采 用泥敷脱盐法^[10-13]对不可移动砖石质文物进行盐 分移除. 该法主要是用高岭土、纤维素、膨润土等吸 水性材质,以不同配比混合后调制为膏体泥敷剂,敷 贴于遗址表面进行脱盐. 对于可移动砖石文物及遗 址局部墙体等也采用电化学辅助泥敷法进行除 盐^[14]. 泥敷剂的性能与脱盐工艺过程中敷贴时间、 次数、润湿度等参数的控制是影响脱盐效果的重要 因素[15-17]. 对于土质遗址基体盐分移除,敦煌研究

院^[18]曾利用高分子吸水材料在壁画基底灌浆修复 过程中进行了脱盐操作.这种方法所选用的高分子 材料要求具有良好的吸水耐盐性能,国内外对这种 材料也有大量的研究报道^[19-23],但多用作废水处理 的絮凝剂、农田保水剂或其他油田、卫生等领域.

在原有的脱盐方法与技术基础上,本文研发了 一种可用于土遗址脱盐的复合淀粉-丙烯酰胺聚合 物脱盐材料与脱盐工艺.为了提高可溶盐的脱除效 率,制备了一种大比表面积吸水脱盐复合材料,将大 比表面积的吸附材料与淀粉接枝丙烯酰胺类聚合物 组装进行改性,利用复合材料中的接枝聚合物吸收 大量水,在水的运移过程中将土遗址中的游离无机 盐从基体中脱除.组装的改性成分,因其具有的多 孔道结构给盐离子迁移提供了合适的通道,高比表 面积为盐离子在复合材料上的吸附固定带来了有效 的位点,从而提高了吸水脱盐复合材料的可溶盐处 理能力,并提高了其脱盐效率,实现组分之间性能或 功能上的互补及协同效应.

本文选取两个典型性土遗址:半封闭式兵马俑 博物馆土遗址与全封闭式汉阳陵博物馆土遗址进行 了脱盐工程示范,取得了良好的脱盐效果.

1 试验部分

1.1 仪器、试剂与材料

仪器:红外光谱仪(Nexus 870 型,美国 Nicolet 公司),扫描电镜(JSM-5600LV 型,日本电子光学 公司),离子色谱仪(ICS-1500 型,美国 DIONEX 公司).

试剂:过硫酸铵、亚硫酸钠及甲醇均为 AR 级, 购自天津化学试剂有限公司;可溶性淀粉 AR 级, 购自天津科密欧试剂;丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、高岭土、聚乙烯醇均为 CP 级, 购自四川西 陇化工有限公司;实验用水均为去离子水.

材料:实验室自制高岭土改性淀粉-丙烯酰胺 高分子脱盐材料;吸水无纺布 KC-X60(X60 93495B 型,Kimberly-Clark/金佰利有限公司,中国上海);超 声雾化器(402AI 超声波,上海鱼跃医疗设备有限公 司);循环水式多用真空泵(郑州长城),脱盐板、脱 盐板支架均为自制.

1.2 复合淀粉-丙烯酰胺聚合物的制备

将所需淀粉及丙烯酰胺试料按比例溶解于蒸馏

水,待充分浸泡后在氮气保护下加热至 80~90 ℃进 行糊化处理 20~40 min,后降温至 60~70 ℃.加入 溶有前述试料质量 0.05~0.1 倍的 N,N'-亚甲基 双丙烯酰胺 (0.1~0.5 倍的高岭土、0.006~0.01 倍 的过硫酸铵和少量亚硫酸钠的水溶液 10 mL 引发反 应,然后加入溶有一定量单体丙烯酰胺和交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的 250 mL 水溶液,再加入 聚乙烯醇 2 g. 在氮气保护下,于 50~65 ℃进行接 枝聚合反应.反应结束后停止通氮气,向反应容器 内加入质量分数为 10% 的氢氧化钠水溶液 50 mL, 迅速升温至 90~95 ℃进行皂化.反应完成后加入 100 mL 甲醇至浸没反应产物进行浸取,然后干燥处 理后进行粉碎.

1.3 复合淀粉-丙烯酰胺聚合物的表征

1.3.1 SEM 表征

图 1(a)、(b)分别为复合高分子吸水脱盐材料 的 10 000 倍和 2 000 倍扫描电镜照片. 从图 1 可以 看出,该聚合物具有较多孔道,这些孔道为水分运移 过程中,将土遗址中的游离无机盐从基体中脱除提 供了合适的通道. 材料表面呈多层片状,表面积较 大,并具有较多的尖锐断面及中空孔道,当接枝的侧 链在水中伸展开来,为盐离子在复合材料上的吸附 固定带来了有效的位点,从而提高了吸水脱盐复合 材料的可溶盐处理能力,并提高其脱盐效率.





1.3.2 FT-IR 表征

所制备的淀粉-丙烯酰胺聚合物脱盐材料的红 外光谱如图 2 所示. 在 3 426~3 203 cm⁻¹ 处吸收峰 峰形较宽而钝,其为淀粉-OH 伸缩振动吸收峰. 3 203 cm⁻¹ 处较弱的肩峰为缔合态-NH₂ 与-OH 吸 收峰的相互叠加. 2 934 cm⁻¹ 处为-CH₂ 反对称伸 缩振动吸收峰. 1 674 cm⁻¹ 处为羰基特征吸收峰,对 应于酰胺 I(C=O 伸缩振动). 1 566 cm⁻¹ 处为仲酰 胺 N-H 弯曲振动,该处吸收峰强度明显增大说明酰 胺 N-H 被 N-R 取代. 1 450 cm⁻¹ 处为亚甲基变形 的特征吸收峰. 1 025 cm⁻¹ 处为淀粉 C-O-C 特征 吸收峰,此处峰形弱化是因为接枝反应中 C-3 处 O-H 键被 O-C 键部分取代所致. 在 1 084 cm⁻¹ 处出 现高岭土 Si-O 伸缩振动吸收峰. 由此可知,复合淀 粉与丙烯酰胺单体发生了较充分的接枝共聚反应.





1.3.3 吸水性能测定

表1给出了该材料在去离子水及盐溶液中的吸 水率,计算公式见式(1).

$$Wm_{\text{W}k^{\frac{1}{p}}} = \frac{m_1 - m}{m} \tag{1}$$

其中,*m* 为聚合物在干燥状态下质量,g;*m*₁ 为聚合物吸水饱和时质量,g.

由表1可以看出,在含盐溶液中材料吸水性能 有所下降,但在硫酸钠溶液中吸水性能好于在氯化 钠溶液中.

Table 1 Water absorption of composite St-PAM

饱和吸水率	去离子水	5% NaCl	$5\%\mathrm{Na_2SO_4}$
Composited St-PAM	284.86	37.45	51.51

1.4 土遗址本体脱盐工艺

1.4.1 样品采集

在选取的待脱盐区域,用取样刀在取样点刮取约1 cm 直径大小,圆形表面土样 200 mg 左右,为表

层0 cm 脱盐前基底土样.

用尖头钻孔器在取样点钻孔至距壁面 1 cm 深 度处,采集土样约 200 mg 左右,为深度 1 cm 脱盐前 基底土样.继续钻孔至 2、3 cm 处,分别取得深度 2 cm 及 3 cm 脱盐前基底土样.

脱盐后在距离脱盐前取样点圆形轮廓外侧 1.5~2.5 cm 处对应位置分别进行取样,作为脱盐 后样品,取样方法及深度同脱盐前.

1.4.2 试验区域处理

根据壁面情况,打开超声雾化器,按预设出雾量 对试验区域进行表面雾化润湿处理约30min后,在 带有10cm厚海绵的透气性顶板上固定一层剪裁好 的32cm×35cmKC-X60无纺布.KC-X60型无纺 布所含成分为70%~85%原生木浆纤维及10%~ 25%聚丙烯纤维,其具有良好的吸水性能和抗撕裂 耐磨强度,在脱盐过程中作为脱盐板与脱盐敷贴材 料的底衬层.将在去离子水中润湿约1min、负载有 高分子脱盐材料的KC-X60放置于脱盐板底衬层无 纺布上(负载有脱盐材料面接触底衬层).将透气性 脱盐顶板调整高度,适合于脱盐区域,使脱盐材料密 切接触试验区域润湿待脱盐部位,打开水泵在海绵 内部进行抽真空,以促进水汽定向迁移.

1.4.3 脱盐试验

监测脱盐区域,每隔3~6h,根据试验区域壁面 的干燥程度更换脱盐材料.经过5~7次吸附脱盐, 直到遗址盐分被脱除,对遗址进行取样分析.

1.5 脱盐效果检测

为了考察试验区域脱盐前后含盐量变化及脱盐 深度,将所采集的脱盐前后土样进行离子色谱分析.

离子色谱样品处理方法:取采集土样约 0.2 g 定容于 50 mL 去离子水中,加速搅拌使土样中盐分 溶解并超声分散 30 min 后,移取上层清液经离心处 理后进行离子色谱分析.

以 mg/g 表示土遗址本体中某离子含量 Q,其按式(2)计算:

$$Q(mg/g) = C/G$$
(2)

其中,C为样品于去离子水中定容后测得某离子质量,mg;C为定容遗址土质量,g.

盐分离子移除率按(3)式计算:

$$De(\%) = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}$$
(3)

其中, Q_0 为土样脱盐前盐的质量分数,mg/g; Q_1 为 土样脱盐后盐的质量分数,mg/g.

2 结果与讨论

2.1 汉阳陵试验区域脱盐效果分析

2.1.1 表面土层脱盐效果

由于汉阳陵地下博物馆土遗址采用全封闭式恒 温恒湿环境,其基底土盐分含量较低,遗址表面未发 现有明显的盐害造成的酥碱、空鼓或起甲等现象,但 遗址土表面泛白.取样区域取样点分布如图3所示.



图 3 汉阳陵试验区取样示意图 Fig. 3 Sampling location of Yang Mausoleum of Han Dynasty

汉阳陵取样区域表面土层脱盐前后离子的质量 分数如图4所示.图4为3#取样点表面土层脱盐前 后盐分含量情况,其他取样点含盐情况与3#取样点 类似,不再逐一列出.由图4可以看出:表层土样中 含有的离子主要为Ca²⁺、SO₄²⁻以及少量的NO₃⁻,其



质量分数变化



他离子如 Cl⁻、Na⁺、K⁺以及 Mg²⁺离子的质量分数均 小于 0.5 mg/g. 主要阳离子 Ca²⁺的质量分数在 2.5~5.0 mg/g之间. 阴离子主要为 SO₄²⁻,其质量 分数在 2.0~5.0 mg/g之间. NO₃⁻的质量分数在 0.5~2.0 mg/g之间.

各取样点盐分离子移除率如表 2 所列. 从表 2 可以看出, NO3⁻在各取样点移除率均达到了 99% 以

上,SO₄²⁻移除率在 85%-95%之间. Ca²⁺移除率在 1#、3#、5#取样点可达到 50% 左右,2#与 4#取样点脱 除效果不明显.可能是由于这两个取样点位于脱盐 区域边缘,脱盐效果受限所致.除上述列出离子外,尽管其他盐分离子脱盐前的质量分数均较低,但脱 盐处理后也有所降低,尤其 Mg²⁺、Cl⁻移除效果较为 明显.

	表 2	汉阳陵取样点表面土层各离子移降	余率	
Table 2	Salt sion removal rates on su	urface of earth at sampling location	of Yang Mausoleum	of Han Dynasty

							70
盐离子移除率(De)	Cl	NO ₃ ⁻	${{\rm SO}_{4}}^{2-}$	Na^{+}	K^+	Mg^{2+}	Ca ²⁺
1	86.4	96.4	85.8	22.0	23.7	40.2	51.5
2	56.5	99.6	94.6	25.0	35.0	65.0	36.7
3	78.3	98.6	90.3	10.5	28.8	55.6	70.0
4	44.9	99.1	89.7			36.4	1.4
5	61.0	99.2	92.3	12.2	28.2	56.2	49.0

2.1.2 不同深度土层盐含量及脱盐效果

为了考察盐分运移程度及富集区域,我们在表面土层取样的基础上,进一步对距离遗址表面1、2、3 cm 深度处分别取样分析其盐含量,并在脱盐处理后在相同深度处取样,考察不同深度处脱盐效果. 结果表明,各取样点一定深度处含盐量远小于表面 含盐量. 另外,与表面含盐规律相似, Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 以及 Mg^{2+} 离子的质量分数均小于 0.5 mg/g,主要盐离 子为 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} ,且其质量分数小于表面含量,如 图 5(a)、(b)所示. 图 5 分别为具有代表性的取样 点 1#与 3#不同深度主要离子 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的质量分 数变化情况.



图 5 取样点 1#和 3#不同深度 SO₄²⁻与 Ca²⁺脱盐前后离子的质量分数变化 (a) SO₄²⁻,(b) Ca²⁺

NO.1 与 NO.3 分别为 1#与 3#取样点,BS 为脱盐处理前土样,AS 为脱盐处理后土样 Fig.5 Variation of SO₄²⁻ and Ca²⁺ concentrations from preprocessing to postprocessing of desalination in different depths at sampling locations 1# and 3#

(a) SO₄²⁻, (b) Ca²⁺, NO. 1 and NO. 3 correspond to 1# and 3# locations, BS and AS correspond to preprocessing and postprocessing of desalination

从图5可以看出,盐分主要富集于遗址表面土 层. 在距表面 1~3 cm 处, Ca²⁺与 SO₄²⁻均呈现下降 趋势,尤其是 SO42-大多迁移到了表面土层,在深度 1 cm 以下的土层中其质量分数在脱盐前后均为0.5 mg/g 左右. SO42-在环境发生变化(温度、湿度或其 他变化)时,其易于发生迁移,并富集于土层表面, 形成酥碱等病害,在前期的溶液化学研究中我们也 发现了这一点. Ca²⁺性质相对稳定,其除在土层表 面含量较高外,在距表面深度1~3 cm处,其质量分 数约为表面的 50%,为 2~3 mg/g 左右. 在脱盐处 理后,其表面与取样深处的质量分数均有所降低,约 在1.5 mg/g 左右. 由此可见, 在相同环境条件下, Ca2+不易于迁移,其脱除相对困难. 另外,由图中我 们也可看出,盐类离子含量越高,越易脱除;含量越 低,则处于相对稳定的状态,不易脱除. 这与脱盐机 理有关,脱盐过程中,遗址局部环境变化,形成一个 湿润的含盐溶液微环境,可溶盐类离子被激活,在浓 度梯度作用下,激活的可溶性盐类离子由高盐溶液 浓度区域向低盐浓度的高分子吸水脱盐材料中运 移,一定时间后,盐溶液运移达到平衡.在此过程 中,高分子吸水脱盐材料中所含的水分不断蒸发,从 试块中脱除的盐分被固定在敷贴脱盐材料中. 但当 离子含量低到一定程度,由于边际效应,其脱除难度 不断加大.因而,在低盐浓度时,其脱除效果不明显.

综上所述,汉阳陵遗址土中主要离子为 Ca^{2+} 、 SO₄²⁻及一定量的NO₃⁻. 3#取样点处,盐含量较高, SO₄²⁻和 Ca^{2+} 的质量分数在5 mg/g 左右,其他取样 点离子均在4 mg/g 左右.并且,盐含量最大处均为 遗址本体表面,尤其SO₄²⁻较为明显的富集在表面土 层,Ca²⁺在取样深处含量基本为表面的50%左右.经 脱盐后,SO₄²⁻在各取样点脱盐率为90%左右,最高 达到 94.6%, Ca²⁺脱盐率最高达到 61%.

2.2 K9901 陪葬坑试验区域脱盐效果分析

2.2.1 表面土层脱盐效果

与汉阳陵相似, K9901 陪葬坑取样壁面主要阳 离子为 Ca²⁺,其在表面土层中离子的质量分数在 45 ~50 mg/g. 除 Ca²⁺外,土样中含有少量的 Mg²⁺和 Na⁺,其质量分数基本低于 2.5 mg/g. 阴离子主要为 SO₄²⁻、NO₃⁻及 Cl⁻,SO₄²⁻的质量分数在 20~30 mg/g 之间,而 Cl⁻及 NO₃⁻的质量分数均在 0.5 mg/g 左 右. 由此可见,K9901 陪葬坑含盐量高于汉阳陵,并 且其表现出更明显的盐分分布不均匀性,如图 6 所 示. 由图 6 可看出,取样点 1#盐含量为取样点 2#的 70% 左右. 经脱盐处理后, SO₄²⁻移除率在 80% ~ 90% 之间,Ca²⁺移除率 65% ~85% 之间,各取样点离 子移除率如表 3 所列.





NO.1 and NO.2 correspond to 1#,2# locations

表 3 K9901 陪葬坑表面土层各离子移除率

Table 3	3 Salts io	n removal rates	s on surface of	f earth at sam	pling location	of K9901	%
盐离子移除率(De)	Cl	NO_3^{-}	$\mathrm{SO_4}^{2-}$	Na^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	Ca ²⁺
1	86.3	98.1	90.7	84.4	93.1	64.5	83.9
2	95.8	96.3	78.2	3.6		39.4	68.1

2.2.2 不同深度土层盐含量及脱盐效果

图 7 分别给出了 SO₄²⁻和 Ca²⁺在表面土层及距 离表面土层 1、2、3 cm 深度处离子含量及移除率. 由图 7 可以看出: SO4²⁻富集于遗址土表面,随着深度增加,其质量分数大幅下降到 2.5 mg/g以下.经脱盐处理后,其含量有所降低. Ca²⁺随着深度增加

其含量也有很大降低,但不如 SO_4^{2-} 明显,其质量分数由 25 mg/g 降低到 10 mg/g 以下. 经脱盐处理后, 两者含量都有所降低,但不明显. SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的变 化规律与汉阳陵相似. 值得注意的是,1#取样点在 1 cm 取得最低离子含量后,在 2 cm 处离子含量有 所增加. 并且脱盐处理后,相对于表面 Ca²⁺,在1~3 cm 处,其含量反而增加. 而脱盐后的 2#取样点, 其 Ca²⁺含量相对于脱盐前也有所增加. 推测此种现 象产生的原因是 Ca²⁺在脱盐处理过程中,小部分发 生了向基底土层内部的反向迁移.



$$(a) SO_4^{2-}, (b) Ca^{2+}$$

Fig. 7 Variation of SO_4^{2-} and Ca^{2+} concentrations from preprocessing to postprocessing of desalination in different depths at sampling locations 1# and 2# (a) SO_4^{2-} , (b) Ca^{2+}

综上所述, K9901 陪葬坑与汉阳陵脱盐土遗址 试验区域所含有盐类离子种类相似, 主要为 SO₄²⁻ 和 Ca²⁺.由于所处环境不同, 前者盐类离子含量高 于后者.并且, 经试验发现, 可溶盐类离子主要富集 在遗址土表面, 容易在表面发生盐害, 经脱盐处理 后, 表面所含盐离子浓度有明显降低, 达到了脱盐的 目的.

3 结论

本文制备了复合淀粉接枝丙烯酰胺聚合物高分子材料. 经红外光谱及扫描电子显微镜等方法表征 发现,聚合物中含有淀粉结构和酰胺结构等基团,内 部形成多重孔道,并且具有较大比表面积. 该材料 在模拟含盐土块研究中表现出良好的盐离子吸附固 定性能,将其应用于秦始皇帝陵 K9901 陪葬坑及汉 阳陵地下遗址脱盐示范工程,试验区域表面 Ca²⁺和 SO₄²⁻移除率分别达到 70% 和 90% 左右,脱盐效果 明显,说明其对盐类离子的选择性吸附能力较强. 因而,该材料是一种有效的脱盐材料,盐分脱除效率 较高,同时对遗址土体损害小.

参考文献:

- [1] Goudie A S, Viles H A. Salt weathering hazards [M]. Wiley: Chichester, UK, 1997.
- [2] Scherer G W, Flatt R, Wheeler G. Materials science research for the conservation of sculpture and monuments[J]. MRS Bull, 2001,26(1):44-50.
- [3] Scherer G W. Crystallization in pores [J]. Cement Concr Res, 1999, 29(8): 1347–1358.
- [4] Scherer G W. Stress from crystallization of salt [J]. Cement Concr Res,2004, 34:1613-1624.
- [5] Rodriguez Navarro C, Doehne E. Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern [J]. Earth Surf Process Landforms, 1999, 24:191–209.
- [6] Carlos R N, Eric D. Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials – a nuclear magnetic resonance study [J]. Magnetic Resonance Imaging,2005, 23:273-276.
- [7] Rosa M, Espinosa M, George W S. Advances in understanding damage by salt crystallization [J]. Acc Chem Res, 2010, 43(6):897-905.

- [8] Marcin K, Dariusz G. Modeling of salt crystallization in building materials with microstructure – Poromechani – calapproach[J]. Constr Build Mater, 2012, 36: 860 – 873.
- [9] Hamilton A, Hall C, Pel L. Salt damage and the forgotten metastable sodium sulfate heptahydrate: Direct observation of crystallization in a porous material[J]. J Phys D Appl Phys, 2008, 41: 212002(1-5).
- [10] Unruh J. A revised endpointfor ceramics desalination atthe archaeological siteof Gordion [J]. Turkey Stud Conserv, 2001, 46 (2):81–92.
- [11] Vergès-Belmin V, Siedel H. Desalination of masonries and monumental sculpturesby poulticing: a review[J]. Restoration of Buildings and Monuments AnInterna – tional Journal, 2005,11 (6): 391–408.
- [12] Heritage A, Funkel F, Vergés-BelminV, et al. How do conservatorstackle desalination: an international survey of current poulticing methods[C].in:CHRESP: 8th EC Conference on Sustaining Europe's Cultural Heritage, Ljubljana, Slovenia, 2008: 58-59.
- [13] Lubelli B, Van Hees. Desalination of masonrystruc tures: fine tuning of pore size distribution of poulticesto substrate properties[J]. J Cult Herit,2010(11):10– 18.
- [14] Rörig-Dalgaard I. Further developments of a poultice for electrochemicaldesalination of porous building materials: minimization f side effects [J]. Mater

Struct, 2015(48):1901-1917.

- [15] Sawdy A, Lubelli B, Voronina V, et al. Optimising the extraction of soluble salts from porousmaterials by poultices[J]. Stud Conserv, 2010(55):26-40.
- [16] Voronina V, PelL, Sawdy A, et al. The influence of osmotic pressure on poulticing treatmentsfor cultural heritage objects [J]. Mater Struct, 2012 (46):221-231.
- [17] 林波,王旭东,杨善龙,等.西北干旱区土遗址泥敷脱 盐试验研究[J].敦煌研究,2014(4):127-134.
- [18] 苏伯民,陈港泉,樊再轩,等.新型合成脱盐材料在治 理莫高窟盐害壁画中的试验研究[J].文博,2009 (6):175-183.
- [19] Dragan E S. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels
 [J]. Chem Eng J,2014,243 (5):572-590.
- [20] 张勤生,李害峰,王来来. 酚类衍生物催化加氢合成 酮和醇的研究进展[J]. 分子催化,2014,28(6): 574-580.
- [21] 刘碧玉,袁霞,吴剑,等.单过渡金属配位磷钨酸铵盐的合成及其催化环己酮氨肟化[J].分子催化,2014, 28(2):140-147.
- [22] 王艳,辛嘉英,石佳,等. 微波辅助酶促月桂酸淀粉酯 的合成[J]. 分子催化,2014,28(1):67-74.
- [23] 徐继红,李慧玲,许华炎,等. 微波辐射海泡石基耐盐
 型高吸水树脂制备及性能[J]. 应用化工,2016,45
 (1):111-115.