

长城居庸关云台病害现状与原因研究

屈松^{1,2} 张涛³ 赵丙倩^{1,2} 王菊琳^{1,2*}

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 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;

3. 北京市古代建筑研究所, 北京 100050)

摘要:通过现场调查对云台石质文物的主要病害类型进行了总结,利用X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、离子色谱测试仪(IC)分别得到石质样品的矿物成分、表面形貌、元素种类及含量、可溶盐的种类及含量,综合这几种表征方法深入分析石质文物病害产生的原因。现场调查发现云台主要存在的病害类型为表面泛盐、片状脱落、裂缝等;白色盐害主要是由于可溶盐离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量较大,结晶析出 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 K_2SO_4 、 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 等盐而覆盖在岩石表面所致,片状脱落、裂缝的产生也与可溶盐的晶胀、温差、冻融等作用有关。

关键词:石质文物;病害;扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS);风化原因

中图分类号: G263 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.05.009

引言

居庸关是万里长城上著名的四大城墙关隘之一^[1-2],因地势险要而被誉为“天下第一雄关”。居庸关位于北京市昌平区北部山区,于1961年被国务院列为第一批全国重点文物保护单位,而云台是居庸关唯一保存完好的古建筑^[3]。云台始建于元至正二年(1342年),最初作为“过街塔”而建,现存的是一座呈东西略长的平顶四方形城堡式基座。云台石质文物在建筑、雕刻及宗教、历史和语言等方面为后人研究元代的政治思想与文化历史提供了丰富的实物资料。

裸露在大气中的石质文物在温度、大气、水溶液和生物等作用下,其物理状态、化学组成或结构易发生变化,这种风化作用会导致岩石产生多种病害。昌平区属于温带半湿润大陆性季风气候,雨热同期,降水集中在夏季,占全年降水量的70%~80%,年平均湿度保持在50%左右。降水集中易造成水害,水害主要包括地下毛细水、雨水和地下

水,在石质文物众多病害原因中起主导作用^[4]。承德避暑山庄与居庸关气候类型相似,水害造成庄内砂岩石刻文物表面出现发白泛盐、酥粉脱落等病害^[5]。冬季则昼夜温差大,2000~2013年冬季的气候平均数据显示,温度白天在0℃以上,最高达到5.0℃,夜晚则降至0℃以下,最低达到-8.4℃,每日温度经常在0℃上下波动,因此岩石极易受到冻融循环作用而造成表面酥碱和层片状脱落^[4]。如吉林省高句丽王城内石质文物受到冻融作用后出现裂隙、空鼓及片状脱落等现象^[6]。Nicholson等^[7]进行模拟实验时发现数次冻融循环后岩样出现碎块,从理论和实验上证实了冻融对石质文物的危害。

近年来北京地区的环境不断恶化,大气污染物(包括近年来出现的雾霾)是形成酸雨的主要原因,而酸雨会加速石质文物的风化^[8-9]。研究表明岩石与被污染空气中的 SO_2 接触会形成 $CaSO_4$,并在水的参与下形成坚硬的石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)硬壳^[10];被污染空气中的 NO_2 是一种强的腐蚀剂,在大气中与水生成硝酸和亚硝酸将碳酸钙类岩石分解,进而导致岩石风化、雕刻纹饰模糊。本文主要通过现场调查,观察并总结出云台石质文物的主要病害类型,并结合实验室的石质样品晶体成分分析、形貌观察、可溶盐含量及分布表征等方法深入分析云台石质文物病害产生的原因。

收稿日期: 2017-03-14

基金项目: 北京市科技计划(Z151100002115035)

第一作者: 女,1991年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: julinwang@126.com

1 实验部分

1.1 样品原料

本文中选取的样品是在云台基座各位置处采集的主要病害类型的石质样品及其风化产物,样品原料主要为片状或块状,再根据不同测试要求进行处理。

1.2 分析测试

扫描电子显微镜和能谱(SEM-EDS)分析 用日本日立公司 S-3600N 型扫描电子显微镜(SEM)对片状风化样品的表面形貌进行观察,电子加速电压为 25 kV。使用 Genesis2000XMS 型能谱仪(美国 EDAX 公司)对具有代表性的病害区域进行 EDS 分析,得到主要的元素类型及含量。

X 射线衍射(XRD)分析 将石质样品用玛瑙研钵磨成粉末状,采用日本理学株式会社生产的 2500VB2 + PC 型 X 射线衍射仪对样品进行测试,射

线源 CuK α (λ =0. 15418 nm),管电压 40 kV,管电流 100 mA。

离子色谱(IC)分析 用玛瑙研钵将石质样品研成粉末状,按石头粉、去离子水质量比为 1: 5 得到含盐溶液,充分振荡,离心、过滤后取上清液,采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 ICS-5000 型离子色谱仪对含盐溶液进行测试,得到离子的种类及含量。

2 结果与讨论

2.1 居庸关云台石质文物保存现状及主要病害类型

居庸关是世界文化遗产和著名的旅游胜地,上一次修缮是在 1984 年^[1],但是经现场勘查发现云台又发生了严重的风化。依据石质文物病害分类标准 WW/T 0002—2007,云台存在的病害类型见表 1,主要病害表面照片见图 1。

表 1 云台石质文物的病害类型
Table 1 Disease types of stone relics in Yuntai

病害类型		病害描述及主要分布区域
表层风化	片状脱落	风化层厚度 1 ~ 10 mm, 主要分布在券门四周墙壁的中部, 脱落程度较严重
	表面泛盐	多分布在券门四周墙壁的中部和上部, 范围较大
	粉化剥落	主要是台基顶部四周的栏板, 花纹几乎完全模糊, 数量较少
	鳞片状起翘与剥落	主要分布在台基顶部望柱柱头表面, 数量较少
	表面溶蚀	主要分布在台基顶部栏板的寻仗处, 因溶蚀失去了原来的样貌, 面积较小
	孔洞状风化	在券门两侧花纹脱落后的残存岩石表面出现了密集程度较大的孔洞, 范围较小
裂隙	机械裂隙	主要为应力裂隙, 多深入岩石内部, 裂缝网状交错导致石质文物局部脱落, 主要分布在券门四周墙壁的中上部以及雕刻花纹处; 券门四周的荷载石上数量较多
	浅表性裂隙	主要为风化裂隙, 多呈现里小外大的 V 字形裂缝, 沿岩石生长纹理的位置数量较多, 多发生在云台四周墙壁中部; 台基顶部螭首及栏板表面也有较多的风化裂缝, 数量较多
生物病害	微生物病害	呈现黑色斑点, 多分布于券门四周墙壁的中部和上部, 范围较大
机械损伤	断裂	主要分布在台基顶部栏板的寻仗上, 与净瓶连接处出现断裂痕迹
	缺失	小石块缺失现象主要分布于券门四周荷载石的边缘, 数量较多; 大块荷载石缺失现象主要在基石上, 数量较少
表面变色	水锈结壳	主要在荷载基石的表面出现黄色水渍现象, 面积较小
水泥修补	砂浆修补	人为地在表面缺失的地方用砂浆修补, 面积较小

通过现场调查发现云台石质文物病害种类较多且风化程度严重,最为普遍的病害类型为表面泛盐(图 1(a))、厚度不同的表层脱落(图 1(b))及纵横交错的裂缝(图 1(c))。总体而言,风化病害已经影响了云台的外部雕刻和观赏价值,裂缝和大量脱落现象正在继续发生,存在着严重的安全隐患。

本文将重点放在表面泛盐、片状脱落和风化裂缝这 3 种严重病害产生原因的研究上。

2.2 样品的微观形貌及组成

现场选取 6 种不同病害类型的样品(YT-1 新鲜样品;YT-2 表面泛盐;YT-3 ~ YT-5 片状脱落;YT-6 裂缝断面),使用扫描电子显微镜分别对每个样品

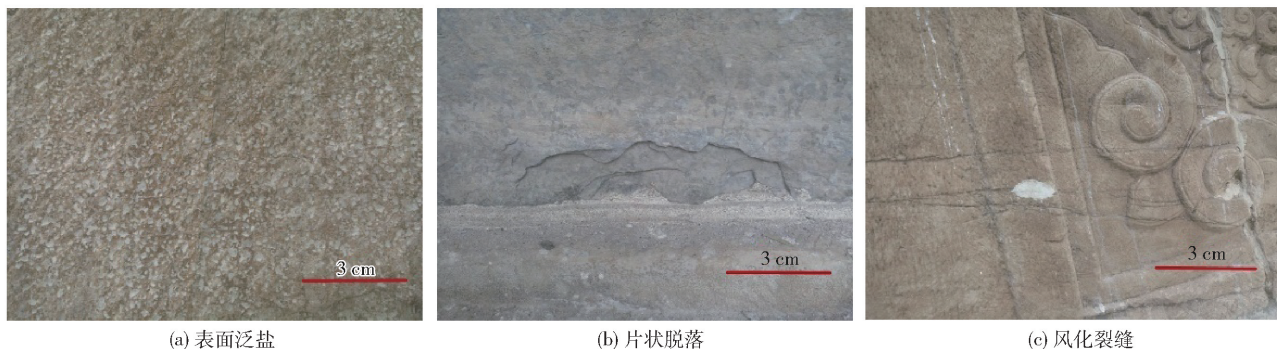


图1 云台石质文物主要病害类型的宏观形貌

Fig. 1 Macroscopic morphology of main disease types' of stone relics in Yuntai

进行扫描,得到如图2所示的形貌图。

图2是云台石质样品表面SEM形貌图,作为对比样的样品YT-1取自块状脱落样品内部。由图2可见,YT-1(图2(a))结构致密,晶体结构规整,无风化产物。与YT-1相比,病害处的样品均发生了很大程度的风化现象:YT-2表面出现了形状规则的结晶盐(图2(b));YT-6裂缝断面呈现柱状层堆积和断裂现象(图2(f));YT-3是云台基座壁面的片状脱落样品,表面覆盖一层较厚的风化产物(图2

(c));YT-4(图2(d))和YT-5(图2(e))是台顶栏板片状脱落样品,SEM图显示部分矿物颗粒被溶解,不易溶解的次生矿物裸露出来(图2(d)),矿物颗粒间隙因腐蚀而变宽呈现出裂纹,颗粒间缝隙中散落着大量黏土质等物质(图2(e))。北京西黄寺大理岩石质文物的酥粉剥落样品在微观形貌上也表现为颗粒间隙扩大,片状脱落样品表现为有裂纹、有少量次生矿物等现象^[12],与本文结论一致。

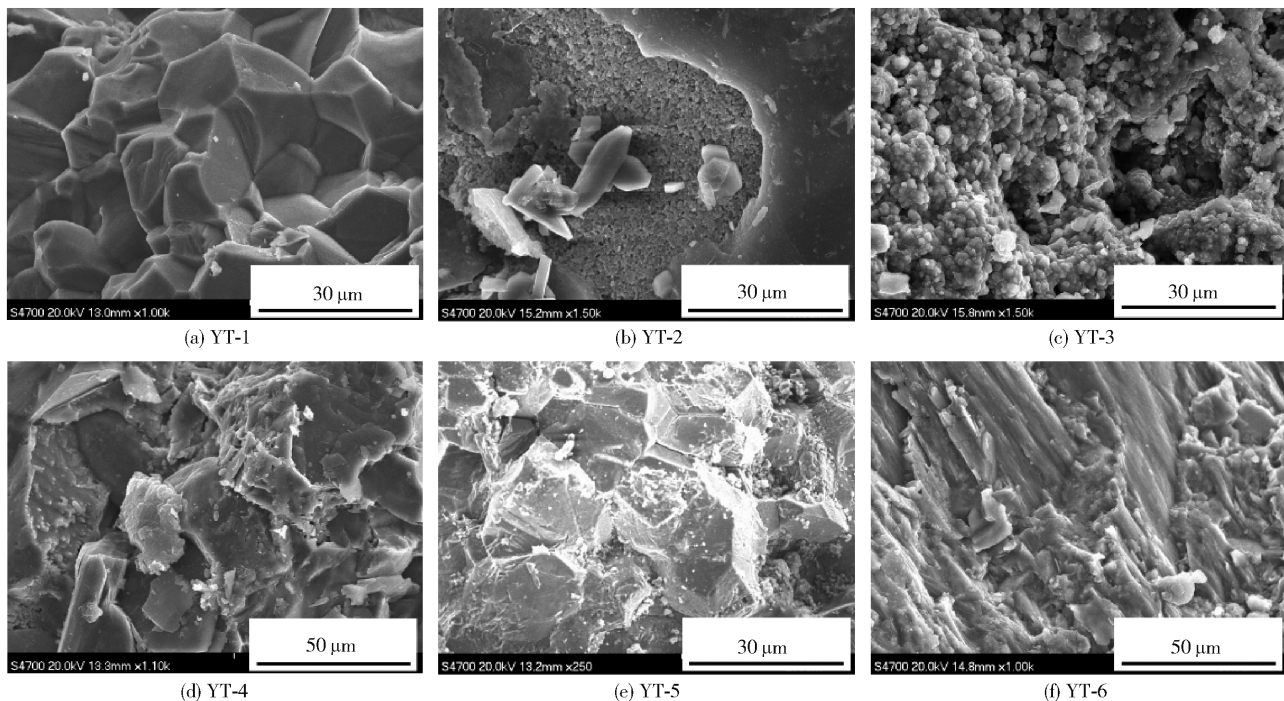


图2 云台石质样品 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of stone samples in Yuntai

为了进一步确定云台本体岩石及风化产物的元素组成和矿物成分,对新鲜的及不同病害类型的风

化样品进行EDS及XRD测试,结果见表2、图3及表3。

表 2 云台石质样品 EDS 测试结果
Table 2 EDS results for samples in Yuntai

样品	w/%										
	C	O	Mg	Ca	Si	Fe	Al	S	K	Na	Cl
YT-1	10.5	42.4	3.8	43.3	—	—	—	—	—	—	—
YT-2	9.3	39.1	2.9	9.1	17.0	1.2	0.9	0.6	16.8	2.7	0.4
YT-3	16.2	48.1	7.6	16.0	6.6	1.5	2.1	0.1	0.7	—	—
YT-4	5.5	45.3	3.0	26.9	1.9	3.8	1.1	—	12.5	—	—
YT-5	9.7	38.6	0.4	3.8	36.7	—	0.4	—	10.3	—	—
YT-6	5.4	51.1	7.7	24.0	3.7	0.8	0.3	7.0	—	—	—

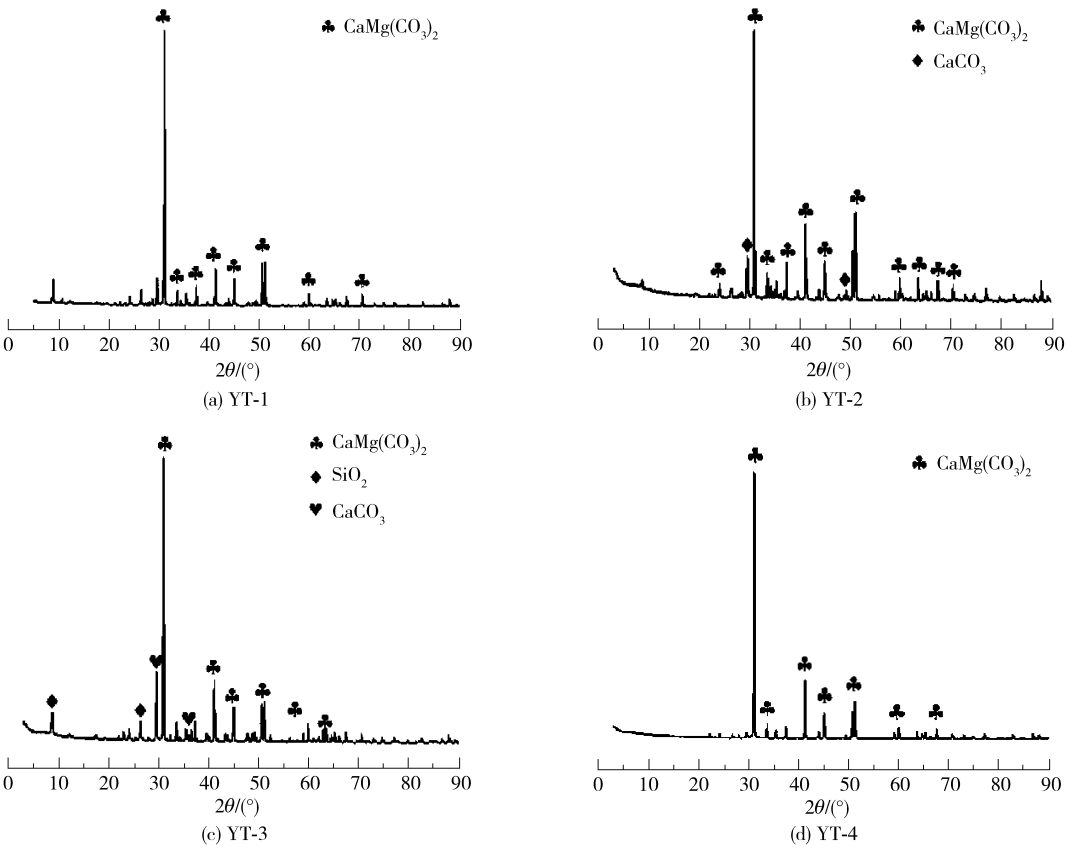


图 3 云台石质样品 XRD 谱图结果

Fig. 3 XRD patterns for stone samples in Yuntai

表 2 所示是石质样品的 EDS 测试结果,是与图 2 中的 SEM 结果同步面扫描得到,可见所有样品均含有 C、O、Mg 和 Ca 元素,其中新鲜岩石 YT-1 只含有这 4 种元素。结合图 3 中的 XRD 测试结果,可知云台是由白云石类 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 汉白玉建造。风化样品 YT-2 ~ YT-6 均含有 Si 元素,大部分含有 Fe、Al、K 和 S 元素,少部分含有 Na 和 Cl 元素。其中片状脱落样品 YT-2 ~ YT-4 中均检测出了 S 元素,北京故宫汉白玉螭首构件的片状脱落风化物中也检测出

了大量的 S 元素^[13],被认为主要是由酸雨及细菌分泌物造成,说明云台等北京大理岩类石质文物片状脱落跟外界环境中的 S 元素有关。

结合图 3 和表 3 中的分析结果可知,云台样品中含有大量的白云石,其中样品 YT-2、YT-4 中均含有方解石(CaCO_3),YT-3 中还含有少量的 SiO_2 以及 Al、K(可能含有长石)元素,结合张中俭等^[14]的研究结果,北京房山区大理岩风化后主要由白云石(约 75%)、石英(约 25%)及少量长石和金云母(约

表3 云台石质样品 EDS 结合 XRD 测试结果
Table 3 EDS-XRD results for stone samples in Yuntai

样品	样品描述	XRD 结果	EDS 结果	综合分析结果
YT-1	块状脱落石块,将风化层除去,测内部岩石	CaMg(CO ₃) ₂	含有 O、C、Ca、Mg 元素	云台本体岩石为白云石(CaMg(CO ₃) ₂)
YT-2	云台西侧墙下部,表面泛盐	CaMg(CO ₃) ₂ 、CaCO ₃	含有 C、O、Ca、Mg、Si、Fe、Al、Na、K、S、Cl 元素	白色盐中 Na 和 K 元素含量大,同时含有 S 和 Cl,说明可能为钠、钾的硫酸盐、氯化盐等
YT-3	云台东侧墙壁中部,片状脱落风化层 2~3 mm	CaMg(CO ₃) ₂ 、SiO ₂ 、CaCO ₃	含有 O、C、Ca、Mg、Fe、Si、Al、S、K 元素	风化产物中含有石英,可能含有硫酸盐
YT-4	台顶栏板表面泛白,片状脱落风化层 3~5 mm	CaMg(CO ₃) ₂	含有 O、C、Ca、Mg、K、Si、Fe、Al 元素	风化产物中可能含有粘土矿物和钾盐等
YT-5	台顶栏板表面泛黄,片状脱落风化层 3~5 mm	*	含有 O、C、Ca、Mg、Si、Al、K 元素	风化产物中可能含有粘土矿物和钾盐等
YT-6	裂缝断面	*	含有 O、C、Ca、Mg、Si、Fe、Al、S 元素	可能存在 CaSO ₄

* YT-5、YT-6 因样品量限制没有进行 XRD 测试。

2%)组成,说明云台样品中含有的 CaCO₃、SiO₂ 和长石等矿物可能来自于岩石内部,但是 SiO₂ 和长石也有可能来自于环境中的尘土^[15]。根据样品 YT-2 的 EDS 结果可初步确定表面泛盐病害与可溶盐有关。结合样品 YT-5 的 SEM-EDS 结果显示 Si 含量高达 36.7%,这说明其中含有大量的石英(SiO₂)矿物,散落的粘土物质可能为粘土矿物。

样品 YT-6 的 EDS 结果显示裂缝断层处出现了大量的 S 元素,说明裂缝的产生可能与外界环境中的 S 元素有关。

2.3 可溶盐对岩石风化的影响

为了确定可溶盐对片状脱落病害的影响,现取新鲜岩石样品 YT-1、表面泛盐样品 YT-2 和层状脱落样品 YT-3 做离子色谱测试,结果如表 4 所示。

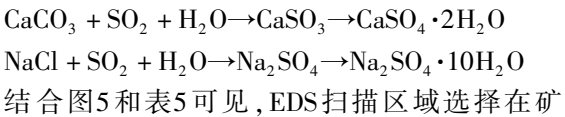
表4 云台石质样品阴、阳离子色谱测试结果
Table 4 Anionic and cationic chromatography results for stone samples in Yuntai

样品	$\rho_{\text{阴离子}}/10^{-6} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$				$\rho_{\text{阳离子}}/10^{-6} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$				$\rho_{\text{总量}}/10^{-6} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
YT-1	7.262	1.915	5.142	1.877	0.431	13.991	6.859	10.981	48.68
YT-2	111.595	12.331	22.590	3.792	10.600	206.158	14.758	8.263	397.31
YT-3	14.058	10.399	3.196	1.623	1.021	10.236	4.550	15.167	60.89

由表 4 可知,新鲜样品和风化层样品含有的阴离子和阳离子种类相同,均含有 SO₄²⁻、NO₃⁻ 等阴离子和 Na⁺、K⁺ 等阳离子,但是各样品的离子含量差别较大。样品 YT-3 的离子总量略大于样品 YT-1,但是 SO₄²⁻、Na⁺ 含量约为样品 YT-1 的 2 倍,NO₃⁻ 含量是样品 YT-1 的 5 倍多,说明对片状脱落产生影响的 可溶盐离子中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 起重要作用,其来源可能是含钠、钾的硫酸盐、硝酸盐(主要是大气污染物中的 SO₂ 和 NO₂ 在岩石表面与水发生反应形成 H₂SO₄ 和 HNO₃ 腐蚀岩石后产生)。样品 YT-2 的 SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺ 含量远远大于样品 YT-3 的,而 NO₃⁻ 含量大致相同,说明文物表面附着的可溶盐层

中主要含有 SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺,可能主要以钠、钾的硫酸盐、氯化盐的形式存在。为了进一步确定可溶盐种类,还需对其样品进行 XRD、EDS 测试。

已知的能形成盐霜的盐有 50 多种^[16],主要是碳酸盐、硫酸盐、盐酸盐、硝酸盐等。图 4 所示可溶盐的主要类型为石膏(CaSO₄·2H₂O)、硫酸钾(K₂SO₄)和芒硝(Na₂SO₄·10H₂O),说明云台石质表面析出的主要为硫酸盐。石膏(CaSO₄·2H₂O)和芒硝(Na₂SO₄·10H₂O)形成过程可用如下公式描述



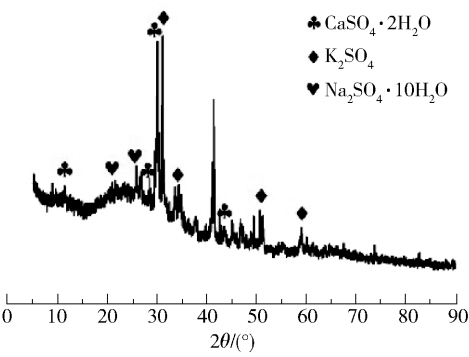


图 4 可溶盐 XRD 测试结果
Fig. 4 XRD pattern of soluble salt

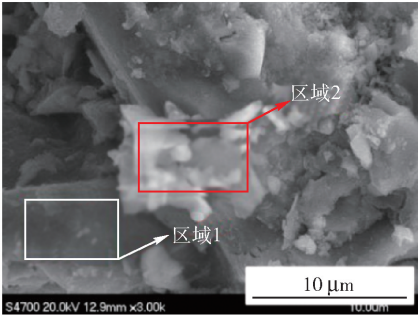


图 5 表面白色盐层 EDS 测试区域
Fig. 5 EDS test area of surface salt flooding
表 5 可溶盐风化样品 SEM-EDS 能谱分析结果
Table 5 SEM-EDS test results of samples

测试 区域	w/%										
	C	O	Mg	Ca	Si	Al	Fe	Na	K	S	Cl
区域 1	11.4	51.2	14.5	21.4	0.9	—	0.6	—	—	—	—
区域 2	28.0	39.1	2.9	13.3	10.3	1.5	1.0	0.4	3.0	0.3	0.3

物颗粒(区域 1)和结晶盐(区域 2)处,EDS 结果显示在区域 2 检测到 Na、S、K、Cl 等几种元素,进一步证实白色泛盐病害中可溶盐种类为钠、钾的硫酸盐、氯化盐。为进一步说明可溶盐对片状脱落的影响,取云台西侧层状脱落(约 4~5 mm 厚)的石质样品,分别刮取该样品表面、背面以及中间部分不同深度风化层样品制成含盐溶液,进行离子色谱仪测试,结果见表 6。

由表 6 可见,样品表面和背面含有的阴离子和阳离子种类相同,但是表面含有的 Na⁺、K⁺、SO₄²⁻ 含量均远大于背面,其中 SO₄²⁻ 的含量甚至达到背面的 5 倍,说明片状脱落样品表面的可溶盐含量比背面、中间的多;样品内部中没有检测到 Na⁺,其余的阴、阳离子含量均小于表面和背面的,可能是酸雨

表 6 风化样品不同深度含有阳、阴离子测试结果				
Table 6 Anionic, cationic results of weathering samples in different depth				
离子 种类		$\rho_{\text{离子}}/10^{-6} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$		
		表面 (约 1 mm 厚)	内部 (约 2 ~ 3 mm 厚)	背面 (约 1 mm 厚)
阳离子	Na ⁺	10.601	—	3.336
	K ⁺	206.158	45.215	158.199
	Mg ²⁺	14.758	3.705	7.489
	Ca ²⁺	8.264	5.223	5.485
阴离子	SO ₄ ²⁻	111.595	8.928	23.272
	NO ₃ ⁻	12.331	1.241	11.676
	Cl ⁻	22.590	1.965	14.495
	NO ₂ ⁻	3.792	2.136	3.718

和地下水中含有的 H₂SO₄ 在岩石内部形成硫酸盐溶液,经过毛细水作用进入岩石表层下 5 mm 左右深度,温差效应造成可溶盐因水分蒸发而析出,析出时晶体体积膨胀并产生很大的结晶压力(如石膏的结晶压力可达 100~200 MN/m²),反复的溶解和结晶致使岩石微孔胀破,扩大的空间可汇集更多的可溶盐溶液,加之冬季昼夜温差较大,可溶盐溶液夜晚结晶白天融化,冻-融过程在此处反复进行,进一步加速岩石片状脱落的发生;且样品表面的蒸发、结晶析出作用强于样品背面,致使可溶盐含量高于背面。

2.4 病害形成机理分析

云台石质文物病害形式多样,病害形成的原因也不同,除受外部环境因素影响外,还与岩石本身的物理、化学性质及其晶体结构组织的差异等因素有关^[17]。Cardell 等^[18]和 Smith 等^[19]在研究中指出石灰岩比砂岩和花岗岩更容易受到风化作用的影响。因为大理岩的组成主要是以石灰质碳酸钙为主,易受温度变化或可溶盐的晶胀作用及灰尘积聚的影响^[20]。温度变化造成水分蒸发使可溶盐(主要为 CaSO₄·2H₂O、K₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O)在云台石质文物表面析出,可溶盐不仅使文物出现白色泛盐病害,还会产生片状脱落病害^[21],2.3 节中表 6 的结果说明了云台石质文物的片状脱落病害也受可溶盐的影响。

除了白色泛盐和片状脱落,云台石质文物中出现了大量的风化裂缝病害,SEM 图(图 2(f))显示裂缝断面处呈现柱状层堆积和断裂现象,并检测到大量的 Ca、O、S 元素,S 的含量更是高达 7.0%,这说

明裂缝处可能存在大量的石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。Ruiz de Argandoña 等^[22]研究冻融作用对白云岩结构的影响时发现,12 个循环之后岩石表面裂缝贯通,并在岩石薄弱处检测到石膏,得出在冻融作用下石膏致使大理岩产生风化裂缝的结论。碳酸钙(CaCO_3)在空气中二氧化硫和地下水的作用下生成了石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),高温失水后形成硬石膏(CaSO_4),硬石膏变成石膏时体积增大 31% 并产生 10 kg/cm^2 的压力^[4],一旦裂缝中形成石膏,石膏和硬石膏之间周期性变化会使大理岩裂缝增大甚至胀裂。因此裂缝断面样品 YT-6 表面很有可能形成石膏,可以推断云台石质文物产生的风化裂缝与石膏的产生有关。

3 结论

(1) 根据现场勘查,居庸关云台主要病害类型为大面积的白色泛盐、厚度在 $1 \sim 10 \text{ mm}$ 不等的片状脱落以及严重影响浮雕外观的纵横交错裂缝网。

(2) 云台主体材质是大理岩,其矿物成分为白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,还含有少量的方解石(CaCO_3)、石英(SiO_2)和 Al_2O_3 等;岩样主要含有 C、O、Ca、Mg 元素,还含有 Na、K、S、Si 等元素;岩石白色盐害主要是由于可溶盐离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量较大所致,可溶盐主要有石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钾(K_2SO_4)和芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

(3) 在云台出现的几种重要病害中,墙壁表面白色泛盐病害主要是由于含量较大的可溶盐在岩石表面沉积所致;表层脱落的发生是温差效应、冻融作用、可溶性盐的晶胀协同作用的结果;风化裂缝主要是生成的石膏膨胀产生的。

参考文献:

- [1] 罗哲文. 万里长城—山海关、居庸关云台和八达岭、嘉峪关[J]. 文物, 1977(8): 65-73.
- [2] 罗哲文. 居庸关以雄关险关城关名扬古今[J]. 中国地名, 2013(4): 54-57/84.
- [3] 高小华. 居庸关修复工程概要[C]// 明长陵营建 600 周年学术研讨会论文集. 北京, 2009: 702-713.
Gao X H. Repair project summary of Juyongguan[C]// Proceedings of the Symposium on the 600th Anniversary of the Construction of Ming. Beijing, 2009: 702-713. (in Chinese)
- [4] 冯楠. 潮湿环境下砖石类文物风化机理与保护方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011: 17-23.
- [5] 吴海涛. 承德避暑山庄露天石质文物病变机理研究[D]. 西安: 西北大学, 2007: 10-22.
Wu H T. Studies on the mechanism of Chengde Mountain Resort's stones outdoors [D]. Xi'an: Northwest University, 2007: 10-22. (in Chinese)
- [6] 冯楠. 高句丽石质文物风化机理及保护方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008: 12-14.
Feng N. Studies on biodegradation mechanism and conservation of the Gaogouli's historic stone [D]. Changchun: Jilin University, 2008: 12-14. (in Chinese)
- [7] Nicholson D T, Nicholson F H. Physical deterioration of sedimentary rocks subjected to experimental freeze-thaw weathering [J]. Earth Surface Processes Landforms, 2000, 25(12): 1295-1307.
- [8] 汪东云, 刘东燕, 张赞勋. 摩岩石刻文物保护防风化研究现状及深化方向[J]. 重庆建筑大学学报, 1997, 19(2): 106-112.
Wang D Y, Liu D Y, Zhang Z X. A summary of research state on protecting ancient stone carvings from weathering [J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 1997, 19(2): 106-112. (in Chinese)
- [9] 蒲维维, 张小玲, 徐敬, 等. 北京地区酸雨特征及影响因素[J]. 应用气象学报, 2010, 21(4): 464-471.
Pu W W, Zhang X L, Xu J, et al. Characteristics and impact factors of acid rain in Beijing [J]. Journal of Applied Meteorological Science, 2010, 21(4): 464-471. (in Chinese)
- [10] 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): 22-25.
Bian G G, Ma R. Relic corrosion by air pollution [J]. Research of Environmental Sciences, 1998, 11(5): 22-25. (in Chinese)
- [11] 胡一红. 居庸关云台的保护和修缮[C]// 首都博物馆国庆三十五周年文集. 北京, 1984: 117-119.
- [12] 王帅. 西黄寺石质文物表层劣化特征分析及机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2010: 16-24.
Wang S. The characteristics analysis of surface deterioration and mechanism study on West Yellow Temple stone heritage [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2010: 16-24. (in Chinese)
- [13] 李杰. 古建筑石质构件健康状况评价技术研究与应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2013: 42-43.
Li J. Technology research and application of health rating

- stone building components[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013: 42–43. (in Chinese)
- [14] 张中俭, 杨曦光, 叶富建, 等. 北京房山大理岩的岩石学微观特征及风化机理讨论[J]. 工程地质学报, 2015, 23(2): 279–286.
- Zhang Z J, Yang X G, Ye F J, et al. Microscopic characteristics of petrography and discussion on weathering mechanism of Fangshan marble in Beijing [J]. Journal of Engineering Geology, 2015, 23(2): 279–286. (in Chinese)
- [15] 屈建军, 张伟民, 王旭东. 敦煌莫高窟大气降尘的初步研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 1992(3): 8–12.
- Qu J J, Zhang W M, Wang X D. A preliminary study on atmospheric dustfall in Dunhuang Mogao Grottoes [J]. Gansu Environmental Study and Monitoring, 1992(3): 8–12. (in Chinese)
- [16] 张金凤. 石质文物病害机理研究[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(2): 60–67.
- Zhang J F. Decay mechanism of stone monuments [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008, 20(2): 60–67. (in Chinese)
- [17] 蔡素德, 罗明, 罗东华, 等. 酸雨对汉白玉的危害研究[J]. 重庆环境科学, 1994, 16(4): 1–4.
- Cai S D, Luo M, Luo D H, et al. Kinetics of the direct sulfation reaction of limestone with SO_2 [J]. Chongqing Environmental Science, 1994, 16(4): 1–4. (in Chinese)
- nese)
- [18] Cardell C, Delalieux F, Roumpopoulos K, et al. Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France[J]. Construction and Building Materials, 2003, 17: 165–179.
- [19] Smith B J, Gomez-Heras M, Viles H A, et al. Limestone in the built environment: present-day challenges for the preservation of the past[M]. London: Geological Society, 2010: 1–11.
- [20] 刘慧轩. 承德溥仁寺石质文物的保护与修复[J]. 石材, 2016(1): 58–60.
- Liu H X. Protection and restoration of stone relics in Chengde Puren Temple [J]. Stone, 2016(1): 58–60. (in Chinese)
- [21] 程卫华. 广州石质文物的风化机理及相应保护对策[D]. 广州: 中山大学, 2006: 22–33.
- Cheng W H. Weathering mechanism of sand stone in Guangzhou cultural relics and corresponding conservation suggestion [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2006: 22–33. (in Chinese)
- [22] Ruiz de Argandoña V G, Rodríguez Rey A, Cclorio C, et al. Characterization by computed X-ray tomography of the evolution of the pore structure of a dolomite rock during freeze-thaw cyclic tests [J]. Phys Chem Earth (A), 1999, 24(7): 633–637.

Diseases of stone relics in Yuntai in the Juyongguan section of the Great Wall

QU Song^{1,2} ZHANG Tao³ ZHAO BingQian^{1,2} WANG JuLin^{1,2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Key Research Base of State Administration of Cultural Heritage for Evaluation of Science and Technology in Cultural Relics Protection Field, Beijing 100029; 3. Institute of Beijing Ancient Architecture, Beijing 100050, China)

Abstract: This paper reports a summary of the main disease types of stone relics in Yuntai obtained through a site investigation. We provide reasons for the occurrence of stone relic diseases by combining X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometry (SEM-EDS) and ion chromatography (IC) measurements, which gave the composition and surface morphology of the samples. Site investigation results revealed that the main disease types in Yuntai include surface salt flooding, flake spalling and cracks. Laboratory study results revealed that the observed surface white salt contains a large amount of soluble ions such as K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , and SO_4^{2-} , and these crystallized to give $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and precipitation on the surface of the stone. The formation of flake spalling and cracks may also be related to the crystallization of soluble salts, temperature differences and freeze-thaw cycles.

Key words: stone relics; disease; scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometry (SEM-EDS); weathering reasons

(责任编辑: 吴万玲)