

文章编号:1005-1538(2013)02-0069-08

西汉张安世墓葬 M1 墓室内的大气环境调查

曹军骥^{1,4}, 杨军昌^{2,3}, 胡塔峰¹, Lee Shuncheng⁵, 王新明⁶, Ho Kin-fai⁵, 董俊刚⁷, 丁岩²

- (1. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西西安 710075;
- 2. 陕西省考古研究院, 陕西西安 710054; 3. 陕西省文物保护研究院, 陕西西安 710075;
- 4. 西安交通大学全球环境变化研究院, 陕西西安 710025; 5. 香港理工大学土木与结构工程系, 香港;
- 6. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640;
- 7. 西安建筑科技大学建筑学院, 陕西西安 710055)

摘要: 了解待发掘封闭墓葬内的大气环境, 可为考古发掘和文物保存环境研究提供科学依据。西汉张安世墓园中的 M1 墓葬是一座未被盗扰的墓室, 本研究在墓室开启前, 有针对性地监测了墓室内的微气候参数和大气污染物。结果显示, 相对于外界大气, 密闭的墓室内低温、高湿、缺氧, 且酸性气态污染物浓度较低。因此, 在考古发掘及后续保存文物时, 应针对不同文物材料采取密闭容器、保湿、避光等措施, 避免由于环境骤变导致文物的风化损坏。本研究建立的待发掘墓葬大气环境测试体系及基础数据, 可为相关考古和文保工作提供有益的借鉴。

关键词: 微气候; 气态污染物; 环境监测; 张安世墓

中图分类号: K871.41; K878.8 **文献标识码:** A

0 引言

由于文物材质的多样性和所处环境的复杂性, 无论文物被发掘后将以何种方式进行处理和保存, 并向社会公众开放或用于考古科学研究, 都需要根据文物材质的内在属性和保存地点的外部条件, 确定可能造成文物破损的环境因素及其协同作用^[1-3]。这些环境因素包括: 微气候条件(温度、相对湿度、光照、通风换气、震动和噪音等)、大气环境

(腐蚀性气体和颗粒态污染物等)、自然灾害(风灾、地震、火山、雷击和洪水等)和人为毁坏(盗抢、战争和破坏等)。

文物保存的微气候条件中, 最为重要的是温度与相对湿度的变化, 温度和湿度能够加速侵蚀化学反应的速度, 温、湿度的频繁波动还会导致文物材质的物理形变, 甚至不同的材质在接触面发生卷曲、剥离或崩裂^[4,5]。

文物保存环境中常见的大气污染物如表 1 所列。

表 1 文物保存环境中主要大气污染物的来源和危害^[6]

Table 1 Sources of dominant atmospheric pollutants and their hazards to cultural relics in conservation environment

污染物	主要来源	危害
水汽 (H ₂ O)	室外渗入、游客、水基颜料和粘接剂、湿式清洁活动。	水解、加速腐蚀、含钙材料表面的盐蚀、颜料的光化学氧化。
氮氧化物 (NO _x)	NO: 农业肥料、机动车或电厂的化石燃料燃烧、空气加热器、照明、光化学烟雾; NO ₂ : 硝酸纤维素降解、与 NO 相同的来源、大气 NO 的氧化(主要来源); HNO ₃ : 大气中或材料表面 NO ₂ 的氧化。	腐蚀铜器和银器、腐蚀皮革和纸张、使颜料褪色。
硫化物 (SO _x)	SO ₂ : 含硫材料的降解、含硫化石燃料燃烧、黄铁矿颜料、硫化橡胶、石油精炼、造纸工业; H ₂ SO ₄ : 大气中或材料表面 SO ₂ 的氧化。	纸张酸化、腐蚀铜器、使颜料褪色、使皮革脆弱、使彩绘褪色。

收稿日期: 2012-07-02; 修回日期: 2012-08-07

基金项目: 国家科技支撑计划资助(2012BAK14B01)、国家自然科学基金资助(40875089)

作者简介: 曹军骥(1971—), 男, 毕业于中国科学院地球环境研究所, 第四纪地质学专业, 博士, 主要研究方向为大气气溶胶与环境等,

E-mail: cao@loess.llqg.ac.cn

(续表1)

污染物	主要来源	危害
醛和羧酸 (RCOH ; RCOOH)	粘接剂、木质产品、气体燃烧、臭氧发生器、烟草燃烧、机动车排放、有机物降解、蜡烛燃烧、烹饪、微生物活动、清洁剂。	腐蚀金属、盐蚀含碳酸钙材料、盐蚀含钠玻璃、颜料上的污点、纸张变黄。
过氧化物 (ROOR)	有机物降解、木质产品、微生物活动、油基颜料、机动车排放、光化学烟雾。	照片漂白、颜料褪色、促使有机物和大气污染物氧化。
胺类 (RNR)	NH_3 ：碱性硅树脂密封剂、水泥、乳状粘接剂、油漆、家用清洁剂、游客和牲畜粪便、化肥和无机化工、细菌活动。	橡胶上的污点、铵盐腐蚀金属、伴有硫酸盐和硝酸盐时在表面形成白色沉积物。
臭氧 (O_3)	电弧、空气净化器、静电除尘装置、激光打印机、复印机、紫外光源、照明、光化学烟雾。	使颜料、染料和彩绘褪色、氧化含有双键的有机物、挥发性有机物为醛或羧酸。
颗粒物 (PM)	一般的：加湿器、蜡烛燃烧、水泥、烹饪、激光打印机、清扫、喷雾罐、衣物和地毯碎屑、工业或建筑活动、土壤尘； 铵盐：室内外大气或固体表面氨气与大气 SO_2 或 NO_2 反应的产物硫酸铵和硝酸铵； 烟炱：蜡烛燃烧、煤的燃烧、机动车或电厂的化石燃料燃烧。	一般的：研磨表面、非光滑表面的褪色、吸湿、催化污染气体的反应； 铵盐：腐蚀金属、光滑表面的污点； 烟炱：非光滑表面的褪色、加速腐蚀性化学反应。
还原性含硫气体 (S^-)	聚硫基密封剂、微生物活动、有机质腐败、化石燃料燃烧、火山、电弧。	腐蚀铜器和银器、铅白颜料褪色、照片漂白。

对文物保存的大气环境的评价及其环境标准的研制,主要通过两种方式:一是针对暴露于开放环境中的文物和馆藏,系统调查或监测其所处的大气环境;二是基于实验室的文物材料大气腐蚀模拟实验,判定对文物最具威胁的微气候条件、大气污染物的类型,及其可能造成文物损害的最低浓度和最短暴

露时间等。例如对秦兵马俑彩绘的微气候实验中,就发现彩绘的生漆底层对环境相对湿度的变化极为敏感(图1)。基于这一实验结果,文物保护工作者在发掘后,及时在高湿度箱内对彩绘漆层施加湿润剂和加固剂进行保护后缓慢干燥,有效避免了漆层的起翘或卷曲^[7]。

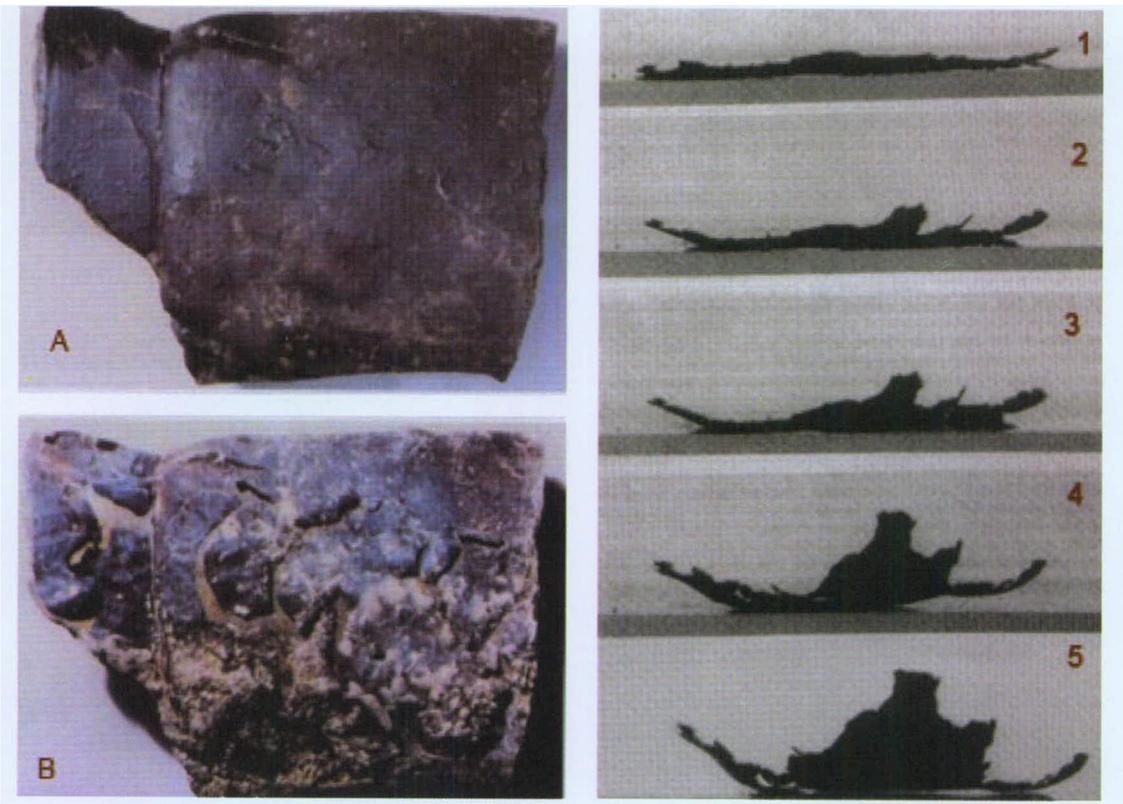


图1 秦兵马俑生漆底层随环境相对湿度变化发生的形态改变^[7]

A. 兵马俑陶片漆层初始状态, B. 兵马俑陶片漆层脱水后4分钟状态, 1. 相对湿度 $\text{RH} = 100\%$ 时陶片彩绘漆层的初始状态, 2. 相对湿度改为 $\text{RH} = 60\%$ 时陶片彩绘漆层1分钟后的状态, 3. 相对湿度 $\text{RH} = 60\%$ 时陶片彩绘漆层2分钟后的状态, 4. 相对湿度 $\text{RH} = 60\%$ 时陶片彩绘漆层2.5分钟后的状态, 5. 相对湿度 $\text{RH} = 60\%$ 时陶片彩绘漆层4分钟后的状态。

Fig. 1 The shape of raw lacquer substrate on Emperor Qin's Terra-cotta warriors changed under different relative humidity conditions

本研究的主要目的是通过制订合理的采样方案,建立在线监测和离线采样分析体系,对墓室内微气候进行调查和气体的抽取与成分分析,最大程度地还原墓室内的大气环境状况;并根据墓室所处地域和墓葬可能出土文物的差异,评估最具威胁的大气污染物和微气候条件,为设定文物保存环境提供依据;同时为其他考古发掘中文物保护预案的制定积累经验,并为文物的大气腐蚀和保护、修复等研究积累基础数据。

2008年,陕西省考古研究院在位于西安市南郊的凤栖塬发现了一座高级别的墓葬群,从墓葬的形制、规模及出土的文物判断,该墓园为西汉重臣张安世的家族墓园。张安世(? ~ 公元前62)在汉武帝时擢为尚书令,迁光禄大夫。汉昭帝即位后拜右将军,因辅佐有功,封为富平侯。昭帝死后,张安世与大将军霍光谋立宣帝有功,拜为大司马。他为官廉洁、生活简朴,为人谨慎小心,逝后在麒麟阁十一功

臣中排名第二。张安世家族一门三侯,以八代高官大宦二百年间未失侯位,为史家称奇。

由于其显赫的家族地位,张安世的墓葬规模大、规格高,级别堪比汉诸侯王。近长方形的墓园中,迄今已发掘的墓地面积约4万平方米,由一座带有6个陪葬坑的大型甲字形墓以及数座中、小型甲字形墓以及规模较大的祠堂建筑基址和相关的壕沟等构成,时代自西汉中晚期延续至王莽时期。墓园中编号为M1的甲字形墓葬位于张安世主墓东边200多米,保留有两扇完整的封门,是迄今为止经过完整发掘的汉代“列侯”家族墓中唯一未被盗扰的墓葬(图2)。M1号墓由墓道、耳室和墓室组成,耳室类似于储物室,很多随葬用品即放置在耳室。根据墓园其他墓葬的出土文物和M1墓形制判断,墓室和耳室内可能发掘出土的文物包括漆器、木器、陶器、玉器、金属器、瓷器、竹器、织物等。

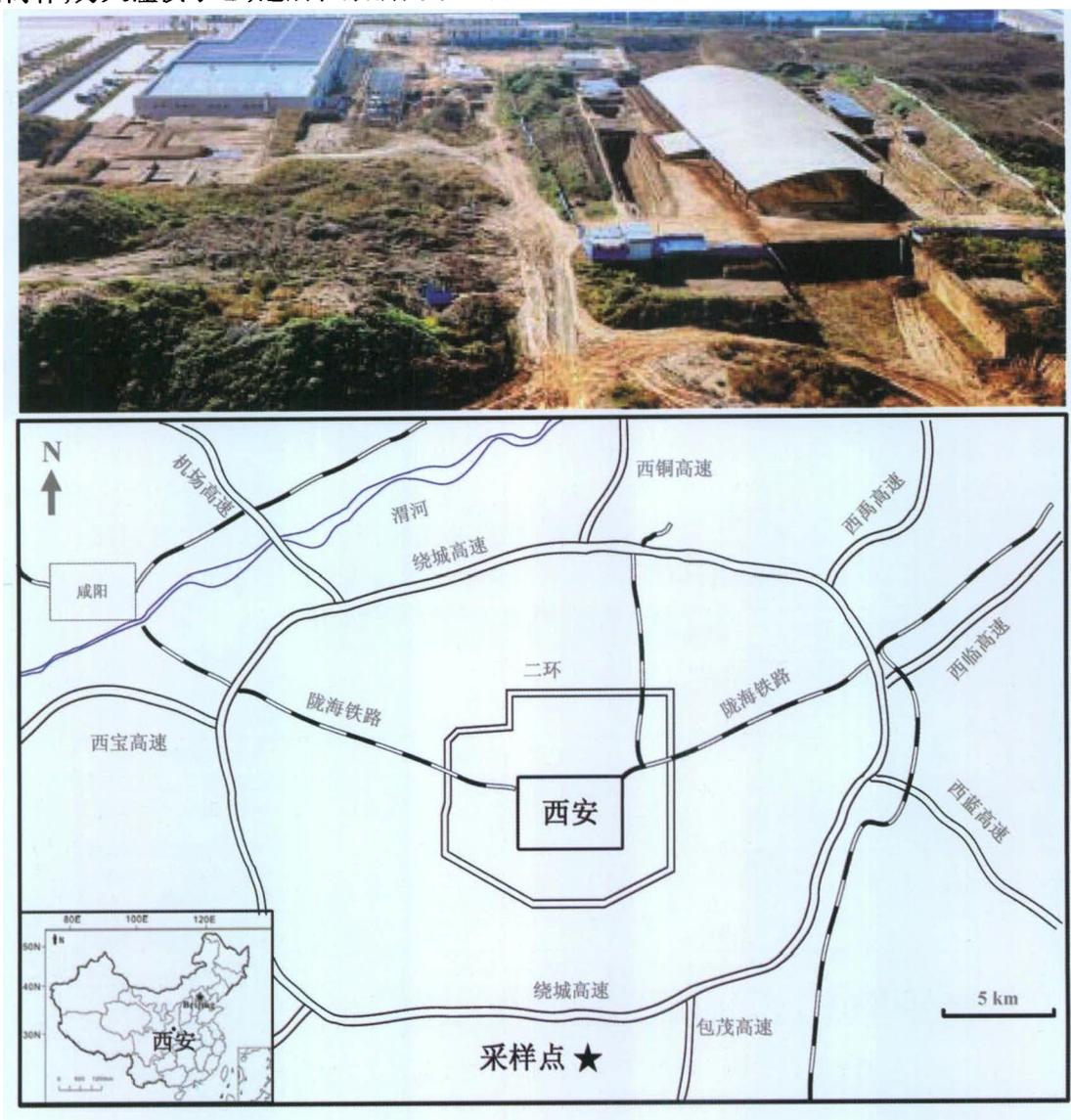


图2 张安世墓葬所处地理位置及发掘现场鸟瞰

Fig. 2 Location of Mausoleum ZHANG An-shi and a bird's eye view of the excavation site

1 研究方法

1.1 测试项目的选定

M1 墓室内的大气环境状态,已不是陪葬物品埋入时的原始状态,而是经过两千余年的封闭后,在自然因素的长期影响下形成的相对稳定的状态。研究文物的最佳保存环境,就是尽量查明并维持文物发掘时这种相对稳定的状态,使其不会因为环境突变而发生变异,并在此基础上消除使文物进一步损坏的因素,以利于进行养护性保护。因此,选择墓室大气环境调查的测试项目,必须以“有利于规划考古发掘的方案、有利于设计文物的保存环境”为原则。

某些大气组分如甲烷(CH₄)、挥发性有机物(VOCs)等,既可能来源于室外,也可能在长期的埋藏过程中由于墓室内文物材质和遗体的腐败、微生物和昆虫的活动产生排放,同时其中某些过程消耗氧气(O₂);而某些组分如氟氯烃(CFCs)等则只来自于现代工业的排放,墓室内是否存在特定的大气组分、其浓度的高低,可直接用于判断墓室的封闭性。

其次,文物在发掘后离开相对稳定的封闭环境,就不可避免会受到不同大气污染物的侵害,侵蚀速度受环境条件的影响也不尽相同,在多数情况下,文物材料会受到不止一种大气污染物和环境因素的协同作用^[6]。

根据墓园内其他墓葬的出土文物和 M1 墓的形制判断,墓室和耳室内可能出土的文物包括玉器、金属器、陶器、木器、瓷器、竹器、织物等。据此,确定张安世墓葬 M1 墓室内大气环境调查的测试项目包括:

- 1) 墓室内的微气候参数:温度(*t*)和相对湿度(RH);
- 2) 大气组分:氧气(O₂)、一氧化碳(CO)、二氧

化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、非甲烷总烃(NMHC)等;

3) 酸性气体:二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x,包括NO和NO₂)、硫化氢(H₂S);

4) 有机污染物:总挥发性有机物(TVOC)等。

1.2 采样方案

在线监测技术借助便携式实时气体分析仪和温、湿度在线监测仪等,实时分析墓葬内的微气候物理特征和某些大气组分的浓度。离线采样技术采用聚氟乙烯采气袋采集气体样品,返回实验室后进行化学组分的分析。由于 M1 墓室经考古判断为一未被扰动的密闭墓葬,故综合采用在线监测技术和离线采样分析技术监测墓室内的微气候条件并采集气体样品,共采集离线样品 29 个,在线监测仪器均设定为每 5min 储存一组数据。

M1 墓室主室封门前挖凿有约 9m 深、29m 长、1.5m 宽的倾斜墓道,封门由青砖堆砌,厚约 40cm。根据墓葬形制推测,M1 墓室主室内的空间体积约为 6~7m³,耳室约为 3~4m³。2011 年 4 月 7 日 10:01a. m. 至 14:20p. m.,本研究各在线监测项目分别测量 15~30min,并使用 10L 采气袋采集气体样品 15 个(主室 10 个、耳室 5 个)。采样期间在主室和耳室封门的青砖缝隙处分别选择适当的位置开凿采样孔,用于气体样品采集和大气组分在线监测的采样孔直径约为 1cm,将外径约 0.63cm、长度为 3m 的聚四氟乙烯采样管伸入采样孔后,迅速用聚四氟乙烯生料封闭孔隙;上述采样和测量结束后,将采样孔扩至直径约 5cm,将微气候在线监测仪器的传感器伸入孔内测量微气候参数,并迅速用聚四氟乙烯生料封闭孔隙。本次采样的技术路线如图 3 所示。

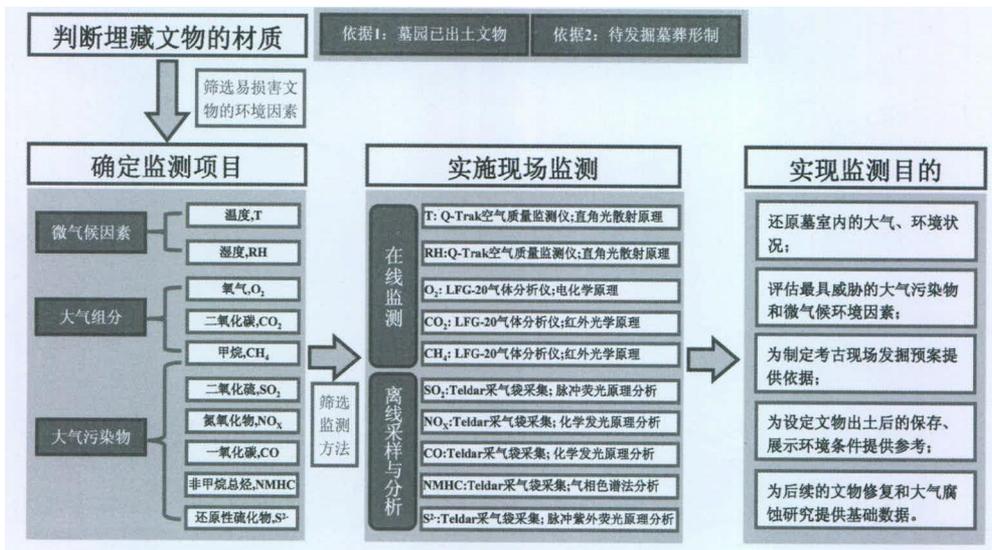


图 3 M1 墓葬大气环境监测研究的技术路线

Fig. 3 Technology roadmap of atmospheric environmental monitoring in M1 tomb chamber of mausoleum ZHANG An - shi

1.3 在线分析

1.3.1 微气候参数在线监测 墓室内微气候参数(t 、RH、CO、CO₂)的在线监测使用 Q-Trak 室内空气质量监测仪(Model 7565, TSI incorporated, Shoreview, MN, USA)测量。Q-Trak 配有多功能感应探测棒,基于 90 度直角光散射原理,同时测量多项室内空气参数,包括:温度、相对湿度、空气中 CO₂ 与 CO 的浓度。

1.3.2 总挥发性有机物在线监测 总挥发性有机物(TVOC)采用 ppbRAE 在线监测仪(Model PGM 7240, RAE Systems, Sunyvale, CA, USA)测量。ppbRAE 借助光离子化检测器(PID),可检测空气中 1nmol·mol⁻¹~2000μmol·mol⁻¹的总挥发性有机物含量,包括芳香烃、卤代烃、硝基烃、长链烷烃、醇、醚、酮、酯和胂等有机化合物,测量精度为 ±20nmol·mol⁻¹。测量时仪器内置的吸气泵通过聚四氟乙烯管路将墓室内的气体吸出并实时测量,采样流速 0.4L·min⁻¹。

1.3.3 大气组分在线监测 大气组分(O₂、CO₂、CH₄)的在线监测使用 LFG 20 便携式气体分析仪(ADC Gas Analysis Limited, Herts, UK)测量。LFG 20 采用红外光学原理测定 CO₂ 与 CH₄ 的浓度,量程 0~10%时测量精度为 ±0.5%;采用电化学原理测定 O₂ 的浓度,量程 0~25%时测量精度为 ±0.4%。测量时仪器内置的吸气泵通过聚四氟乙烯管路将墓室内的气体吸出并实时测量,采样流速 0.2L·min⁻¹。

1.4 离线分析

用于气体采样的 Teldar 空气采气袋(SKC-West, Fullerton, CA, USA)容量为 10 L,由聚氟乙烯(PVF)薄膜材料制成,对气体具有化学惰性和不渗透性,贮存损失率低于聚乙烯等材料;内径为 0.63cm 的连接管和阀门的隔塞均选用聚四氟乙烯(Teflon)材质,以避免气体样品因吸附于管壁而损失。采样前,使用高纯氮气充洗气袋五次后抽成真空,采样时气体样品利用 SKC 44-XR 通用型空气采样泵(SKC-West, Fullerton, CA, USA)提供负压,直接充入空气采样袋内,采样流量设定为 3L·min⁻¹。

采气袋携回实验室后借助气体在线分析仪测定多组分气体,包括:

1) SO₂ 气体使用二氧化硫在线分析仪(Model 43i, Thermo Electron Corporation, Franklin, MA, USA)测定,仪器采用紫外灯光源和脉冲荧光原理,量程为 0~10μmol·mol⁻¹,测量间隔 10s 时最低检测限为 2.0nmol·mol⁻¹、测量间隔 300 s 时最低检测限为 0.5nmol·mol⁻¹。

2) NO、NO₂ 和 NO_x 气体使用氮氧化物在线分析仪(Model 42i-D, Thermo Electron Corporation, Franklin, MA, USA)测定,仪器采用化学发光法原理,量程为 0~20μmol·mol⁻¹,测量间隔 120 s 时最低检测限为 50fmol·mol⁻¹。

3) CO 气体使用一氧化碳在线分析仪(Model 48i, Thermo Electron Corporation, Franklin, MA, USA)测定,仪器采用红外光学原理,量程为 0~10000μmol·mol⁻¹,最低检测限为 0.04μmol·mol⁻¹。

4) CH₄ 气体和非甲烷总烃(NMHC)使用非甲烷总烃在线分析仪(Model 55i, Thermo Electron Corporation, Franklin, MA, USA)测定,仪器使用反吹式气相色谱法,火焰离子化检测器(FID)测定,量程为 0~5000μmol·mol⁻¹,甲烷和非甲烷总烃的最低检测限均为 50nmol·mol⁻¹。

5) H₂S 气体使用硫化氢在线分析仪(Model 450i, Thermo Electron Corporation, Franklin, MA, USA)测定,仪器采用脉冲紫外荧光原理,量程为 0~10μmol·mol⁻¹,最低检测限为 2.0nmol·mol⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 墓室内的微气候

M1 墓室主墓室和耳室内的温、湿度记录如表 2 所示。采样期间室外环境温度约为 14.0~15.0℃,相对湿度约为 50.0%~60.0%,主墓室和耳室内的温度均低于室外、相对湿度均高于室外,且温度和相对湿度的波动较小,显示墓室和封门内的温、湿度受室外大气环境的影响小,墓室的密闭性较好。

表 2 张安世墓葬 M1 墓室中主要微气候参数

Table 2 Main microclimate parameters in M1 tomb chamber of mausoleum ZHANG An-shi

	$t/^\circ\text{C}$				RH/%			
	最高值	最低值	平均值	标准偏差	最高值	最低值	平均值	标准偏差
主墓室	13.2	12.4	12.7	0.4	95.9	86.7	93.0	4.4
耳室	13.1	11.0	12.2	1.1	85.7	72.0	79.6	5.9

文物保存的微气候参数中,最基础的因素是温度与相对湿度的波动。温、湿度是影响一切化学、物理和生物作用的基本条件,温、湿度的频繁波动会直接导致文物材质的相态、形态或组分发生变化。对所有的文物材料,尽管其适宜保存的环境温、湿度值不尽相同,但在文物发掘、鉴定、修复、库藏、陈列和研究的各阶段,都需维持相对稳定的温、湿度条件,才有可能阻止或延缓其老化。墓葬可能出土的木质、竹质、骨质文物及彩绘或漆层中都含有一定量的有机物质,陶器文物的彩绘和漆器的漆层由不同的材料构成,单一材料构成的竹器或木器也会对相对湿度表现出各向异性,均需要使其保持适当的水分,环境相对湿度过低会除去文物材质中的水分,使文物发生收缩和卷曲,环境相对湿度过高则会使文物发生溶胀开裂,降低材料的力学强度,从而导致这些出土文物的迅速损坏。

2.2 墓室内的大气组分

M1 墓室主墓室和耳室内的大气组分 O_2 、

CO 、 CO_2 、 CH_4 和 $NMHC$ 的浓度测定值如表 3 所示。表 3 中的环境本底平均值来自文献资料,地表大气中 O_2 的平均含量约为 20.947%;根据位于青海瓦里关的世界气象组织(WMO)全球大气本底监测站的多年监测记录,获得 1992 年至 2004 年大陆地区大气中 CO 、 CO_2 和 CH_4 的全球本底平均含量^[8];根据位于浙江临安和北京上甸子的区域大气本底监测站 2003 年至 2004 年的监测记录,获得大气中非甲烷总烃 $NMHC$ 的区域本地平均含量^[9]。墓室内主墓室和耳室内的 O_2 含量低于大气中的平均含量,而 CO_2 的含量高出全球本底千余倍, CO 、 CO_2 、 CH_4 和 $NMHC$ 的浓度也高于中国大陆地区的全球或区域大气本底值,一方面说明多年深埋地下的墓室保持了一定的密闭性,另一方面表明墓室内的文物材料和遗骸发生的腐败分解等化学反应、微生物的滋生等生物活动消耗了墓室内的 O_2 ,同时释放出 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 $NMHC$ 等气体。

表 3 张安世墓葬 M1 墓室中大气组分 O_2 、 CO_2 和 CH_4 的平均浓度和标准偏差

Table 3 The average concentrations and their standard deviations of some constituents of atmosphere (O_2 , CO_2 , and CH_4) in M1 tomb chamber of mausoleum Zhang An-shi

	$O_2/\%$	$CO/nmol \cdot mol^{-1}$	$CO_2/\mu mol \cdot mol^{-1}$	$CH_4/nmol \cdot mol^{-1}$	$NMHC/\mu mol \cdot mol^{-1}$
主墓室	19.3 ± 0.1	458.3 ± 26.5	432.7 ± 2.7	1880.0 ± 25.2	2.6 ± 0.5
耳室	19.4 ± 0.0	669.6 ± 82.4	458.0 ± 43.2	1880.0 ± 28.9	4.3 ± 0.1
环境本底平均值	20.947	134.6	0.3663	1814.4	0.2586

CO 毒性较大, CO_2 和 CH_4 的毒性均较轻微,但在高浓度时(CO_2 达到 8.0%、 CH_4 达到 25% 时)会导致缺氧窒息;且 CO 和 CH_4 气体易燃,遇明火有燃烧爆炸的危险。M1 墓室内处于缺氧环境, CO 、 CO_2 、 CH_4 和 $NMHC$ 气体的浓度均高于外界环境大气,因此在墓室发掘时应注意人员和现场的安全。此外,在常温下一体积水中可溶解一体积的 CO_2 ,部分生成碳酸,墓室内较高浓度的 CO_2 会使潮湿的文物表面呈弱酸性; CO_2 还能够分解陶质、石质文物中的难溶性碳酸钙,使其转化为可溶性的碳酸氢钙,导致文物的化学风化。

2.3 墓室内的气态污染物

SO_2 和 H_2S 是大气中对文物潜在危害最大的含硫化合物。 SO_2 是具有腐蚀性的气体,且易溶于水,常温下一体积水中可溶解 40 体积的 SO_2 ,而 SO_2 一旦沉降至潮湿的文物表面并在金属离

子或盐类化合物作用下氧化生成硫酸,就会侵蚀金属、石质文物和陶器,或导致彩绘和漆层的变质褪色、植物纤维的酸性水解等。 H_2S 不但是有毒的可燃性气体,还会腐蚀铜、银器等金属文物或导致含铅、铜和铁元素的颜料变色。空气中含有氮的氧化物有一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)等,其中主要的成分是 NO 和 NO_2 ,以 NO_x 表示。 NO 在大气中极易与氧气发生反应生成 NO_2 , NO 和 NO_2 不但具有刺激性,遇水还可生成亚硝酸、硝酸等腐蚀性酸类,侵蚀文物的机理与 SO_2 完全相同。M1 墓室主墓室和耳室内的酸性气态污染物 SO_2 、 NO_x 和 H_2S 的含量测定值如表 4 所示,表中的西安市 SO_2 和 NO_2 监测数据为 2010 年的国家环境空气质量监测点的日均记录平均值。

表4 张安世墓葬 M1 墓室中 SO₂、NO_x、H₂S 和 TVOC 的平均浓度和标准偏差
 Table 4 The average concentrations and their standard deviations of atmospheric SO₂, NO_x, H₂S, and TVOC in M1 tomb chamber of mausoleum ZHANG An-shi (nmol · mol⁻¹)

	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	H ₂ S	TVOC
主墓室	0.7 ± 0.1	13.2 ± 9.6	1.7 ± 0.3	15.0 ± 9.9	0.8 ± 0.3	260.0 ± 183.0
耳室	0.8 ± 0.6	8.0 ± 2.3	2.1 ± 1.1	10.1 ± 3.3	1.3 ± 0.2	240.0 ± 44.3
西安市 2010 年监测值	16.8 ± 12.9	—	25.9 ± 11.7	—	—	—

由表4中SO₂和NO₂的数据可见,墓室内酸性气态污染物的浓度远低于室外局地环境大气中的浓度,这些气体主要来自墓室内有机体的腐烂变质和厌氧分解,以及土壤中有机质的化学转化过程等;且两间墓室内的NO浓度均高于NO₂的浓度,进一步证实墓室保持了较好的封闭性。但是,墓室较好的封闭性为文物的发掘和保存带来新的挑战,墓室内的文物在长期埋藏过程中,一直处于低浓度酸性气态污染物的密闭缺氧环境中,木质、竹质等文物材料的腐败和金属、彩绘的大气腐蚀已达到缓慢的平衡态,一旦发掘出土后暴露于高浓度酸性气态污染物的外界环境大气中,极有可能发生迅速的降解衰败。因此,对于易受酸性污染物侵蚀的文物,应在出土后置于密闭容器内或施加保护性涂层,隔绝大气腐蚀的侵害。

挥发性有机物是常见的室内、外大气中普遍存在的一类污染物,主要成分大致分9类:芳香烃、饱和脂肪烃、不饱和脂肪烃/环烷烃、萜烯类、脂肪醇类、醛/酮类、脂肪酸类、脂类以及卤代烃类。1989年世界卫生组织(WHO)对总挥发性有机化合物(TVOC)的定义为,熔点低于室温、而沸点在50~260℃之间的挥发性有机化合物的总称。采样期间室外环境中的TVOC约为14~105ng·g⁻¹,远低于墓室内的浓度,表明墓室内羰基化合物的排放源强度已高于城市环境中的人为活动排放,其可能的来源包括木质、竹质和漆器文物及有机体的腐败分解,以及昆虫、动物和细菌等生物活动的释放等。TVOC虽然在大气中的含量较低,但对人体健康存在危害,还是生成羟基自由基、臭氧和过氧硝基化合物等光化学反应产物的重要前体物,对金属、陶质文物和颜料、漆层中的有机质有潜在的威胁,因此,文物发掘后应置于避光的密闭容器内。

3 结论

西汉重臣张安世家墓园中的M1墓室是罕见的未被盗墓扰动的密闭墓葬,而最大程度地了解墓

室内的微气候环境参数和大气成分,不但有助于考古发掘前制定合理的文物保护预案,避免文物由于环境骤变而发生物理形态和化学组成的变化,还能够为后续的文物修复、研究、陈列和库藏的最佳环境设定提供基础数据和理论依据。本研究通过对墓葬内文物及其材质的预判,有针对性地选择对文物保存最具威胁的微气候条件和大气污染物种类,设计了测试和采样方案,并借助在线监测和离线分析技术对墓室内的大气环境进行了研究。研究结果显示,M1墓室保持了较好的封闭性,墓室内的温度略低于外界环境,而主墓室和耳室内的平均相对湿度则分别为93.0%和79.6%,远高于外界环境的相对湿度;氧气含量则低于外界大气,分别为19.3%和19.4%;墓室内富集的二氧化碳、一氧化碳、甲烷、非甲烷总烃和总挥发性有机物等应主要来自墓葬内有机体的腐败和生物活动;而来自化石燃料燃烧等人类活动排放的二氧化硫、氮氧化物、硫化氢等酸性气态污染物的浓度远低于外界大气。根据监测结果判断,木器、竹器和漆器文物在发掘后如骤然暴露于高温低湿的环境中,极易发生收缩卷曲或开裂等形态损坏,因此应采取适当的恒温保湿措施;其次,外界环境中高浓度的酸性污染气体还会侵蚀有机质、金属文物和彩绘、漆层等文物细节,文物出土后应保存于惰性环境的密闭容器内,以隔绝大气腐蚀的进一步侵害。本研究建立的待发掘墓室内环境及相关大气污染物监测体系,亦为相关考古、文物研究和保护工作提供了经验。

致谢:感谢陕西省考古研究院的大力支持。

参考文献:

- [1] Thomson G. Air pollution - a review for conservation chemists [J]. Stud Conserv, 1965, 10: 147 - 167.
- [2] Baer N, Banks P. Indoor air pollution: effects on cultural and historical materials [J]. Int J Museum Manag Curatorship, 1985, 4: 9 - 20.
- [3] Brimblecombe P. The composition of museum atmospheres [J]. Atm Envir Part B - Urban Atm, 1990, 24(1): 1 - 8.
- [4] Thomson G. The museum environment [M]. London: Butter-

- worhs, in association with the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1986; 64 - 123.
- [5] Camuffo D. Microclimate for cultural heritage [M]. Amsterdam: Elsevier, 1998; 3 - 74.
- [6] Tétreault J. Airborne pollutants in museums, galleries, and archives: risk assessment, control strategies, and preservation management [M]. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2003; 7 - 37.
- [7] 张志军. 秦始皇兵马俑保护研究[M]. 西安: 陕西人民教育出版社, 1998; 1 - 157.
ZHANG Zhi - jun. Study on conservation of Qin Terra - cotta army [M]. Xi'an: Shaanxi People Education Press, 1998; 1 - 157.
- [8] 周凌啼, 周秀骥, 张晓春, 等. 瓦里关温室气体本底研究的主要进展[J]. 气象学报, 2007, 65(3): 458 - 468.
ZHOU Ling - xi, ZHOU Xiu - ji, ZHANG Xiao - chun, et al. Progress in the study of background greenhouse gases at Waliguan Observatory [J]. Acta Meteorol Sin, 2007, 65(3): 458 - 468.
- [9] 王木林, 程红兵, 丁国安, 等. 临安和上甸子大气本底站大气中 NMHCs 组成与浓度的变化特征[J]. 气象学报, 2006, 64(5): 658 - 665.
WANG Mu - lin, CHENG Hong - bing, DING Guo - an, et al. Study on the composition of NMHCs and the variation of concentration at Lin'an and Shangdianzi atmospheric background station [J]. Acta Meteorologica Sinica, 2006, 64(5): 658 - 665.
- [8] 周凌啼, 周秀骥, 张晓春, 等. 瓦里关温室气体本底研究的主

Investigation on atmospheric environment in M1 tomb chamber of mausoleum ZHANG An - shi, Han Dynasty

CAO Jun - ji^{1,4}, YANG Jun - chang^{2,3}, HU Ta - feng¹, LEE Shuncheng⁵, WANG Xin - ming⁶,
HO Kinfa⁵, DONG Jun - gang⁷, DING Yan²

- (1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China;
2. Shaanxi Provincial Institute of Archaeology, Xi'an 710054, China;
3. Shaanxi Provincial Institute for the Conservation of Cultural Heritage, Xi'an 710075, China;
4. Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710025, China;
5. Department of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong, China;
6. State Key Laboratory of Organic Geochemistry; Guangzhou Institute of Geochemistry; Chinese Academy of Sciences; Guangzhou 510640, China;
7. School of Architecture; Xi'an University of Architecture & Technology; Xi'an 710055, China)

Abstract: Environmental investigation in un - excavated tomb chambers may provide the scientific basis for excavation process, conservation and restoration of antiques. Before M1 tomb chamber of mausoleum ZHANG An - shi in Han Dynasty was excavated, microclimate parameters and concentrations of some atmospheric pollutants inside the chambers were monitored. The results showed that the indoor relative humidity was higher and indoor temperature, concentration of oxygen and some acidic gas pollutants were lower than those in outdoor environment. To protect the antiques being excavated, appropriate measures should be deployed, including: employing sealed container, moisture retention, and evading light. The systematic monitoring procedures and dataset obtained can also be referenced in other archaeological investigations and preservation researches.

Key words: Microclimate; Gaseous pollutant; Environmental investigation; Mausoleum ZHANG An - shi

(责任编辑 谢 燕)