

全国第十届考古与文物保护化学学术研讨会论文集

文物保护研究新论

广西壮族自治区博物馆
广西文物考古研究所
中国化学会应用化学委员会
考古与文物保护化学学科委员会

编

文物出版社

1438333

全国第十届考古与文物保护化学学术研讨会论文集

文物保护研究新论

广西壮族自治区博物馆
广西文物考古研究所 编
中国化学会应用化学委员会
考古与文物保护化学学科委员会



淮阴师院图书馆1438333

文物出版社

北京·2008年

封面设计 周小玮
责任印制 张道奇 张 丽
责任编辑 张晓曦

图书在版编目 (CIP) 数据

文物保护研究新论 / 广西壮族自治区博物馆, 广西文物考古研究所, 中国化学会应用化学委员会考古与文物保护化学学科委员会编. —北京: 文物出版社, 2008. 10
ISBN 978-7-5010-2594-7

I. 文… II. ①广…②广…③中… III. 文物保护 - 学术会议 - 文集 IV. K85 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 140722 号

文物保护研究新论

广西壮族自治区博物馆
广西文物考古研究所
中国化学会应用化学委员会
考古与文物保护化学学科委员会 编

*

文物出版社出版发行

(北京市东直门内北小街2号楼)

邮 政 编 码: 100007

<http://www.wenwu.com>

E-mail: web@wenwu.com

北京美通印刷有限公司印刷

新华书店经销

889×1194 1/16 印张: 27

2008年10月第1版 2008年10月第1次印刷

ISBN 978-7-5010-2594-7 定价: 150.00 元

《文物保护研究新论》编辑学术委员会

编辑委员会

总策划：陈映红 覃 溥

主 编：吴伟峰 谢日万 黄启善 王蕙贞 周 铁

副主编：蓝日勇 黄槐武 夏 寅

学术委员会

主 任：宋迪生

副主任：黄启善 谢日万 原思训 宋纪蓉 卢 衡 李国清 白崇斌 蓝日勇

委 员：王蕙贞 周 铁 熊樱菲 李玉虎 龚德才 郑幼明 田金英 郭 宏
林 强 韦 江

前 言

全国考古与文物保护化学学术研讨会是中国化学会应用化学委员会考古与文物保护化学学科委员会组织,有关文博单位积极参与并承办的文物保护、修复与科技考古化学方面的学术会议,从1989年开始每两年举办一届,到今年是第十届,已经走过了近二十年的历程。通过会议,加强了全国有关文物单位、大专院校和科研院所从事文物保护科技研究工作者的交流与联系,深化了文物保护领域的合作,搭建起了文物保护交流的平台,宣传和展示了全国文物保护领域所取得的成果,提升了学术影响力。本次会议的论文集在文物出版社出版,文章的研究内容包括漆、木、竹器类,纸质、纺织品类,金属类,石质、陶器类,彩绘壁画、泥塑类文物保护和博物馆环境等方面。参会人员 and 文章数量逐届增加,这一方面说明文物保护工作任务繁重,另一方面也说明国家加大了相关的经费投入。

虽然取得了可喜的成绩,但尚待解决的有关文物保护的难题还很多,仍需要我们继续不懈地努力。

本次会议得到广西壮族自治区文化厅、广西壮族自治区文物局、广西壮族自治区博物馆、广西文物考古研究所的资助和大力支持,陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地(秦始皇兵马俑博物馆)在论文的组织编辑方面做了大量工作,在此表示衷心的感谢。由于时间紧迫,错误在所难免,望不吝指正。

中国化学会应用化学委员会
考古与文物保护化学学科委员会
2008年7月9日

目 录

1 漆、木、竹器类文物保护

- 古籍木函套炭化现象探究 龚德才(1)
- PEG 稳定海相地层出土古木材时的酸性腐蚀研究 卢 衡(6)
- 汉阳陵考古发掘出土西汉时期木材的树种鉴定 李 库 石 宁 冯德君(11)
- 浅谈馆藏漆木竹器的保存环境 申艾君(15)

2 纸质、纺织品类文物保护

- 采用西方修复方法对中国《赤壁图赵闲闲追和坡仙词真迹》
中一幅山水画的修复 李 华(19)
- 生物酶在纸质文物修复中的应用 徐文娟(24)
- 中日纸质文物保护修复理念与方法 曹铭婧 陈 斌(28)
- 环保型炭素微型收藏环境对纸质文物的耐久保护作用研究 付 慧 李玉虎(35)
- 试论纺织品文物湿洗的利与弊 路智勇 惠 任(44)
- 纺织品文物纤维材质检测方法研究 王允丽(49)
- 陕西历史博物馆纺织品虫害熏蒸防治研究及处理实施 白崇斌 周伟强(57)
- “大长乐明光承福受右”织锦方枕的保护修复 郭金龙(65)
- 吐尔基山辽墓出土丝织品的保护及初步研究 葛丽敏(69)

3 金属类文物保护

- 隋唐墓出土金银币的分析与工艺研究 杨忙忙(73)
- 中亚、西亚、欧洲对中国金银器制作工艺的影响 范立夫 杨小林 胥 诤(79)
- 部分陕西商、周青铜器的金相学研究 党小娟(83)
- 秦代青铜兵器标准化研究方法探讨 李秀珍(93)
- 盱眙汉代青铜提桶的修复 秦 亚(97)
- 唐代青铜勺箸的分离保护 习阿磊(101)
- 青铜器装饰工艺的一朵奇葩
——彩绘工艺 申茂盛(104)
- 广西青铜器和铁器文物常见病害及其防治研究 黄槐武(110)
- 土壤 pH 值对青铜器锈蚀中离子迁移的影响
..... 魏 珍 刘 成 翟群涛 余 健 潘 娇(114)

氯离子选择电极在青铜器粉状锈处理中的应用

..... 沈璐 张怡 吴海涛 潘娇 刘成(120)	
仙人台郭国墓地出土青铜器锈蚀研究	赵凤燕 李秀辉(124)
广西古代铜鼓合金成分及金属材质的研究	黄启善 吴伟峰(129)
神兽铜镜的科技鉴别	周萍 齐扬 侯静敏 马宏林 于群力 马琳燕(143)
古铜镜的分类特点及保护修复	张恒金 张晓岚(147)
中国古代铜镜的合金组成成分变化考析	周萍 侯静敏(153)
两件汉代铁器的金相学分析检测研究	党小娟 容波 许卫红(159)
泉州海外交通史博物馆藏明天启四年红夷大炮的探讨	胡晓伟 陈建立(163)
铁器文物除锈技术的现状及进展	李艳萍(169)

4 石质、陶器类文物保护

高句丽石质文物物理风化、化学风化机理研究

..... 王蕙贞 冯楠 宋迪生 朱泓 严苏梅 周铁 赵海龙 董峰(174)	
高句丽石质文物生物风化及保护方法研究	王蕙贞 严苏梅 冯楠 周铁 宋迪生 朱泓(182)
故宫墙体返碱问题的初步分析研究	王时伟 曲亮(190)
大足石刻宝顶山孔雀明王龕保护修复	陈卉丽 燕学锋 席周宽(196)
龙门石窟日常维护中的封缝技术	李心坚 田玉娥 高东亮(201)
石质文物病害分类研究	周伟强 王永进 刘林西(204)
内蒙古兴隆洼遗址出土陶器的初步分析与研究	赵春燕 冯松林 刘国祥(209)
宋耀州窑瓜棱形双耳罐的修复	杨蕴(219)

5 彩绘壁画、泥塑类文物保护

破碎壁画的保护及意义	杨蔚青(222)
壁画修复的实践与体会	唐美芳(227)
唐安国相王孺人墓壁画修复有感	戚雪娟(237)
北岳庙古建墙体含水率、可溶盐对殿堂壁画的影响调查	于群力 杨秋颖 马涛(242)
少林寺白衣殿木构彩画样品的 XRD 分析研究	王展(248)
古建彩画胶料取代与耐久性系统评价研究	胡晓琴 李玉虎 胡道道 李娟(253)
古建彩绘地仗用桐油熬制作用研究	李会云 胡道道 李玉虎(258)
古建彩绘地仗层各物料形貌观察及作用探讨	李娟 李玉虎 胡道道 胡晓琴(264)
西安地区大气降尘对古建油饰彩画的影响研究	何秋菊 王丽琴 边巴顿珠(270)
油画保存修复中的面膜制作及其应用	陈志亮(276)
彩绘秦俑保护修复规范化探索	
——以 04T21G18 - 临 002 为例	兰德省(279)
凤翔博物馆彩绘三彩俑的保护研究	严苏梅(286)
先秦至两汉壁画和彩绘陶器的发现及其蓝紫色颜料的应用	王伟峰(289)
西安南郊秦墓出土两件含有中国蓝、中国紫器物的初步分析	冯健(296)
榆林靖边杨桥畔老坟梁汉墓彩绘陶器颜料偏光显微分析	
..... 夏寅 马明志 邵安定 王炜林(300)	

西安新丰出土漆器彩绘层的分析研究	付倩丽	张尚欣	孙伟刚(304)
6 博物馆环境			
故宫原状陈列室文物环境对部分有机质材料影响的试验研究	田金英	宋纪蓉	(308)
秦始皇兵马俑博物馆一号坑文物保存环境分析检测研究	容 波		(317)
秦始皇兵马俑博物馆一、二、三号坑室内空气微生物检测 结果统计报告	严苏梅	周 铁 毛小芬 黄建华 聂 莉	(324)
关于西安碑林新石刻馆及库房设计中应考虑文物保存环境问题	牟 炜	刘 宁	(330)
花山岩画保存环境调查分析	郭 宏 黄槐武 朱秋平 高晓阳 井 燕 张 芳	赵代盈	(335)
淄博市博物馆文物保存环境改善措施	高晓阳		(344)
冷却除湿文物环境控制设施的适用性分析	郑幼明		(347)
7 其他			
土遗址加固保护材料现场试验初步研究	孙丽娟	李 博 杨予川	师文博(354)
文物保护中可溶盐的防治	张志军	张 益	(360)
糯米灰浆 ——中国古代建筑技术的重要发明之一	杨富巍	张秉坚 潘昌初	曾余瑶(365)
铅同位素法在研究古代青铜矿料来源中需要注意的若干问题	杨 璐	黄建华 严苏梅	(369)
三维视频显微系统在文物保护中的应用	王春蕾		(373)
应用正交实验分析白灰膏制作过程中各因素对性能的影响	徐 路	杨文宗 刘 成	(381)
古代西方玻璃制作中锑与锡的使用	成 倩	郭金龙	(386)
植物精油对杂拟谷盗成虫的毒力测定	王 春 袁 泉 杨 军	刘 智	(393)
博物馆藏品害虫的综合防治浅议	段绪美		(396)
馆藏文物档案信息数据库管理系统发展小议	侯静敏		(400)
科技与传统鉴别相结合是文物鉴定工作的必由之路 ——西安文物保护修复中心科技鉴别工作回顾	齐 扬 周 萍 周伟强 马琳燕	马宏林	(403)
从九届“考古与文物保护化学学术研讨会”论文集文献计量分析看 中国考古与文物保护化学的发展	谢 燕 钱俊龙 熊樱菲	潘小伦	(407)

古籍木函套炭化现象探究

龚德才*

(南京博物院, 南京)

摘 要:“函套”或称“四合套”,是中国古籍保护所使用的传统保护方法之一。南京博物院图书馆在整理馆藏古籍善本书库时,发现已使用有近百年的古籍木制函套部分出现严重炭化现象,炭化部位呈灼烧状。木函套炭化引起内装古籍封底书页损坏,使古籍书受到一定程度的破坏。“木函套炭化”这一现象国内外未曾见有报道。为了了解木函套炭化的原因,保护珍贵古籍善本书,作者进行了一系列的分析测试研究。材质分析结果表明,炭化木函套的制作材是杉木(*Cunninghamia lanceolate* Hook),炭化区含铁量明显高于未炭化区,二者之比可达67:1。为了证实铁与炭化过程有关,作者用新鲜杉木、木函套未炭化区木块进行了1%和0.1%硫酸铁溶液浸渍实验。实验发现,经上述处理,试样20天后迅速发黑,表明试样木块在铁的作用下,发生了化学反应。本文总结了木函套炭化现象分析测试的结果,并试图对炭化可能的原因进行了分析,同时将模拟实验的结果公之于众,以求为珍贵古籍善本书的保护提供可靠的科学依据。

关键词:古籍 木函套 炭化 分析研究

中图分类号:K876.6 **文献标识码:**A

前 言

中国是发明文字最早的国家之一。文字被用来记录人类的社会活动、自然界的各种变化和克服空间和时间的障碍,扩大人类相互间的交流。珍贵的文字史料为人类社会的生产活动提供了可供借鉴的经验,为后人研究前人的活动提供了史证。

我国早在3300年前的商朝后半期就已出现了最原始的书籍——龟册。在河南安阳出土的甲骨中,曾发现有两块龟版粘连在一起,上面有“册六”二字,说明在商周时代对甲骨图书的整理已开始采用装订成册的技术了。由于用龟甲兽骨记录文字制作困难、使用不便,其后逐渐被竹木缣帛所取代。把文字写在竹片上叫竹简、写在木片上叫木简,统称为简牍。用皮绳或丝绳将简牍编联起来,成为我国古代的另一书籍“韦编”。《史记·孔子世家》记载:“孔子晚喜易,读易韦编三绝”,孔子当时读的就是这种书。战国时期,与简牍同时盛行的还有一种书籍“帛书”,即把文字写在缣帛等丝织品上,折叠成卷。

竹简、木简编联成的书极其笨重,用缣帛写成的书价值又很昂贵,取材不便利,又不易普

* 作者简介:龚德才,男,博士,研究员。现就职于南京博物院考古研究所,主要从事有机质文物保护材料、保护技术方面研究。

及。后来,竹木简牍被纸书所取代,纸成为写书的主要材料。经过近千年的演变,书籍发展历史进入了鼎盛的册页时期,即现今的纸页书籍。纵观书籍发展的历史,大致可分为数个发展阶段,甲骨文——金文、石刻、玉片(如侯马盟书)——竹木简牍——帛书——纸书。

古籍善本书极其珍贵,所以古人、今人对其都十分珍视,精心保护。构成书籍的成分——纸是有机类物质,因此,书籍具有易燃、易腐、易霉和易蛀四大特点。由于历史上战火不断,烧毁的古书不计其数,项羽阿房宫一把火烧掉古书几千万册,列强的侵略抢劫、破坏的古籍谁人能数得清?另外还有虫蛀霉烂造成的损失也不在少数。由此可见,现存的古籍来之不易,应竭尽全力加以保护。

古籍保护是一项复杂、艰难的工作,不仅要防止自然因素造成的损坏,如防虫、防霉、防水、防火和防光等,而且还要防止撕破、磨损等人为因素的破坏。人们在积累了大量经验的基础上,采取了多种保护的方法。古人用黄檗汁、花椒汁、雄黄染纸以防虫蛀;书房内用生石灰吸潮,以防生霉;改善书房结构,开挖人工蓄水池,以防火灾;破损、脆弱书页用托裱技术修补加固等。采用木制函套装帧古籍也是一种传统的古籍保护方法。使用函套保护,可以挡灰、防止水汽侵入书内,便于取放而不磨损书籍。另外,使用制作精美、古色古香的函套装帧古籍,有很强的艺术效果。所以尽管现代图书馆保护水平很高,科技保护方法很多,但仍无法放弃使用函套。目前国内大多数古籍书均有函套护装^[1]。函套用于保护古籍的方法是从帙发展改进而来的,其功用与帙完全相同,常以木板、硬纸板为胎,内敷予纸、外敷予布,用于装置书籍。因系折叠四边围绕书的四面,所以称“书套”。制作精致的书套能够将书的四周和上下两端完全包严,可以起防湿、防尘的作用^[2]。

1 炭化木函套对古籍的破坏

1992年秋,南京博物院图书馆在整理馆藏清代宫廷藏古籍善本书库时,发现已使用有近百年的古籍木制函套部分出现严重炭化现象,炭化部位呈灼烧状。木函套炭化引起内装古籍封底书页损坏,使古籍书受到一定程度的损坏(图1、2)。

炭化函套为平头木制四合套(月牙套),系清末所制,用材为0.5cm厚的木板,上下两面

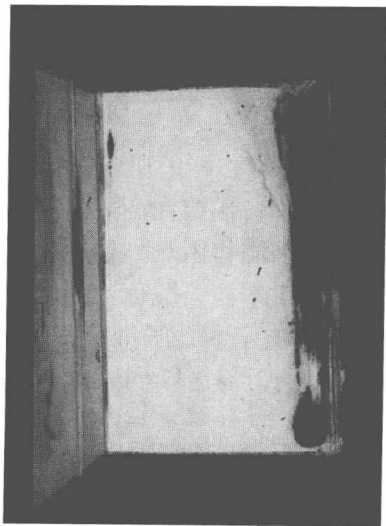


图1 木函套炭化情况

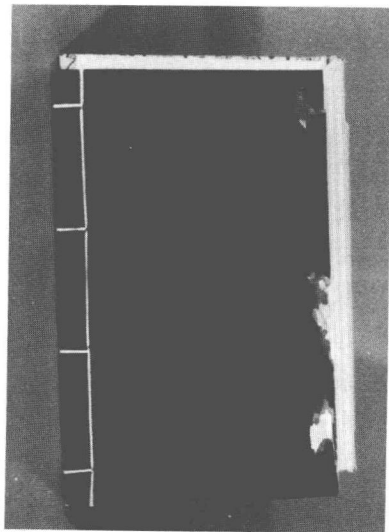


图2 木函套炭化引起古籍损伤

尺寸相同,为29.0cm×17.5cm,左右两侧尺寸相同,为29.0cm×7.5cm,两头为空头。函套内侧糊有一层宣纸,外侧裱糊一层绫子。炭化木函套每函内装古籍四本。内装清代宫廷古籍,书的封面为磁青纸,书页用宣纸印刷。

炭化木函套分散在数个柜中,炭化区处于函套内侧,与古籍书直接接触,炭化区分为两种,一是棕黑色,木材已酥软呈棕黑色,裱糊在上面的宣纸、绫子均未炭化。另一是黑色,木材已完全炭化呈黑色,裱糊在上面的宣纸、绫子已炭化,类似火烧过的情况。前者是后者的过渡状态,若继续发展,前者将会出现与后者相同的现象。

2 炭化木函套的分析

木函套炭化原因的分析测试

2.1 炭化木函套材质树种鉴定

2.1.1 样品的制作

在炭化木函套上未炭化区,截取一小块,用切片机切片,经处理后,置于显微镜下观察,并在电镜下拍片。

2.1.2 微观特征观察鉴定

针叶林,生长轮明显,早材至晚材渐变,早材管胞横切面为不规则多边形,径壁具绿纹孔1列,间或2列,卵圆形,稀圆形;纹孔口卵圆形。晚材管胞横切面为方形、长方形及椭圆形;径壁纹孔1列,圆形或卵圆形,纹孔口卵圆形及透镜形。晚材胞横及少数早材管胞弦壁上有具绿纹孔,轴向薄壁组织呈散状,或似弦向带状。木射线单列,数量中稀2列或成对,多数高1~12细胞,射线全由薄壁细胞所组成,水平壁略厚,纹孔少,无节状加厚,四隅有凹痕。射线与早材管胞交叉场内纹孔略大,杉木型2~3部,1~3横列,无树脂道^[3]。

根据以上显微特征鉴定为杉木: *Cunninghamia lanceolata* Hook

此种杉木,在我国江苏、江西、浙江、安徽、福建、广东、台湾等大部分省区均有生长,为常用木材。

2.2 木函套炭化区与未炭化区的对比分析

2.2.1 水溶取液 pH 值测定^[4]

精确称取试样1g,置于50ml烧杯内,加入去离子水10ml,搅拌5分钟,放置15分钟后再搅拌5分钟,静置5分钟用已校正和经过测定pH计测量,精确至0.02。

未炭化区 pH 值 4.19 炭化区 pH 值 3.85

2.2.2 金属元素分析

制样:在炭化和未炭化部位截取约1cm×2cm木块各一块,共在三处炭化区和三处未炭化区取样,以排除偶然现象,样品分为A、B、C三对。

1) A对样品的X荧光分析

放射源:同位素 Pu^{239} 能量定标用 Ti、Cu 靶的能谱。

虽然这只是一个定性实验,但从对比中可以看出,炭化区的含铁量明显高于未炭化区。

2) B对样品的半定量X荧光分析

仪器: COASE LIF1-SC

BH-50kV-50mA

表 1 半定量 X 荧光实验分析结果

 $(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$

	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe
未炭化样	1.3	0.2	0.2	0.72	2.5	5.3	4.0	6.0	13.0	2.3
炭化样	1.7	0.41	0.62	0.74	0.20	8.7	23.0	13.0	13.0	150.0

从表 1 数据中可以看出,炭化样品与未炭化样品相比,含铁量增大了约 65 倍,而其他元素的含量差异却并不十分明显。

3) C 对样品的 PIXE 分析

分析结果表明,炭化区含铁量明显高于未炭化区,含硫量也高于未炭化区,未炭化区与未炭化区火烧样品的元素含量,没有发生明显变化(图 3、4、5)。

3 炭化现象模拟

上述分析表明,木函套炭化与铁元素含量高有关。为了验证这一结论,拟将新鲜杉木用铁盐溶液处理,观察变化情况。因木函套的炭化是一个极缓慢的过程,为了缩短这一过程,实验采用了增大铁盐浓度的方法。

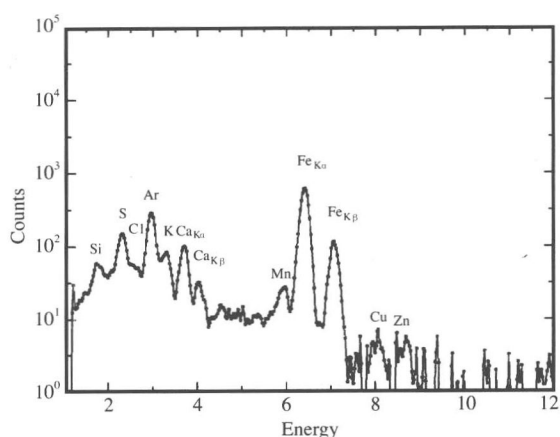


图 3 未炭化区 PIXE 检测谱图

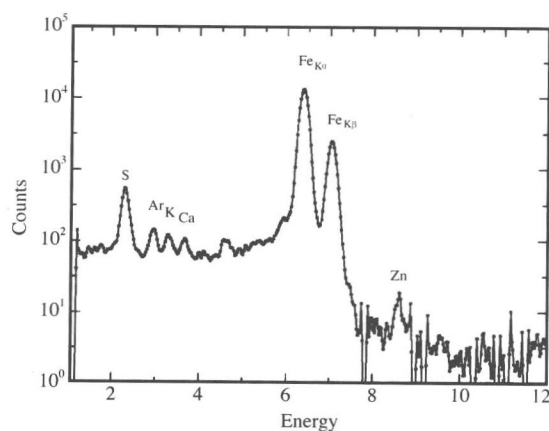


图 4 炭化区 PIXE 检测谱图

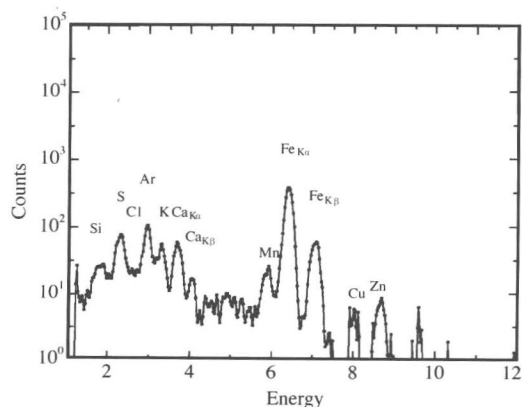


图 5 未炭化区经火烧后 PIXE 检测谱图

模拟实验：称取 10g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，加 190ml 蒸馏水，使其溶解，用 10% H_2SO_4 调 pH 值至 2，直至无沉淀物，然后用此溶液，稀释成 1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 0.1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液（调 pH 值至 2），然后将新鲜杉木块分别浸入上述溶液，以蒸馏水为空白样，记录实验现象，见表 2。

表 2 新鲜杉木 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液浸渍实验

浸泡时间 (d)	5	10	20	30	40	50
1 号 [浸入蒸馏水中]	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
3 号 [浸入 1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中]	表面颜色加深	棕	棕	深棕	褐	黑
4 号 [浸入 0.1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中]	表面基本无变化	表面基本无变化	棕	棕	棕	黑

注：① 1 号空白对照样所用蒸馏水亦用稀 H_2SO_4 调 pH 值至 2

② 4 号发黑情况不如 3 号严重

4 结 论

上述实验结果表明，木函套的炭化区的含铁量远远高于未炭化区，且模拟实验显示，新鲜杉木经大于 0.1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理后，亦出现炭化现象。由此可知，木函套的炭化与木材中含有大量的铁元素有关。

参考文献

- [1] 潘美娣. 古籍修复与装帧. 上海：上海人民出版社，1991.
- [2] (清) 孙庆增. 藏书纪要. 上海：上海古籍出版社，1983.
- [3] 中国林业科学研究院. 中国重要树种的木材鉴别及其工艺性能和用途. 北京：中国林业出版社，1960.
- [4] M Imrich, A Blazej. Analytical methods of Wood and Its Components. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, NY. Country of Publication, United States. 1976.

PEG 稳定海相地层出土古木材时的 酸性腐蚀研究

卢 衡*

(浙江省博物馆, 杭州)

摘 要: 出土古木材聚乙二醇 (PEG) 直接填充稳定或冷冻干燥的前处理阶段均采用一定分子量和浓度的 PEG 浸渍或喷淋器物。瑞典 VASA 号木战船和浙江杭州萧山跨湖桥独木舟分别为近海打捞出土文物和海相地层出土文物, 共同特点是硫酸盐及氯化物含量高, 且硫酸钙为木材中的主要盐类。在微生物、空气和铁离子的作用下硫酸盐与硫酸成为双向可逆反应体系, 过渡阶段的硫酸与木材纤维素、半纤维素等的水解反应是对古木材的主要酸性腐蚀。针对天然木材、PEG 产品多呈弱酸性, PEG 处理海相地层出土古木材的整体环境是酸性环境这一状况, 采用一定浓度的硼酸盐、碳酸氢钠-碳酸钠、尿素、二甲基脲等碱性试剂中和处理体系, 控制古木材环境相对湿度, 以期木材 pH 值在 7~9 范围, 含水率稳定在 12%~16%, 控制酸性腐蚀。

关键词: 出土古木材 海相地层 硫酸盐 酸性水解 碱性试剂 湿度控制

中图分类号: K876.6 **文献标识码:** A

1 研究与应用

氢键理论和细胞壁支撑理论认为, 多羟基烃类聚合物一部分可进入细胞壁, 取代结合水与胞壁葡萄糖链上的羟基以氢键形式结合; 另一部分则代替水作为膨胀剂进入细胞腔, 并且留存在细胞腔以支撑细胞壁, 防止木材干燥过程中因细胞壁塌陷使木材收缩, 从而改变木漆器的尺寸。这类高聚物材料的典型代表就是聚乙二醇 (以下简称 PEG)。

PEG 的应用可追溯到上世纪 50 年代初。1950 年 Centerwall 等人开始用 PEG 浸泡饱水木材。他们将严重损坏的小件木器用 20℃ 的 12% PEG 水溶液浸泡, 并将温度逐渐升高至 60℃, 持续一周后取出, 让水分缓慢蒸发, 取得了令人满意的结果。

1961 年, 瑞典人将 PEG 用于 VASA 号木战船的保护处理, 提出了连续法和非连续法两种方法: 连续法即在一个容器中用 30% 的 PEG4000 水溶液连续浸泡, 温度由室温逐渐升至 90℃; 非连续法是将木器先浸泡于低浓度的 PEG 水溶液中, 达到平衡后更换较高浓度的 PEG 溶液。研究表明, 当起始浓度为 5%、温度 60℃ 时效果最佳。

* 作者简介: 卢衡, 男, 1976 年毕业于杭州大学 (现浙江大学) 化学系, 研究员。现就职于浙江省博物馆, 从事文物保护材料及文物保护方面研究。

1965 年, Nock 提出置换浸注法。他主张将浓度为 5% ~ 10% 的 PEG 溶液在一年内逐渐提高到 60% ~ 70%。为了克服 PEG 的吸湿性, 处理结束后在木器表面用 25% 的二异氰酸脂 - 甲苯的醋酸乙酯溶液涂刷, 以形成抗水的氨基甲酸乙酯。

1966 年, Albright 研究缩短 PEG 的处理时间。他在木器发掘现场先用 40% 的 PEG4000 溶液在 20℃ 浸泡 29 天, 然后在一周内将温度逐渐从 25℃ 升高至 50℃, 50℃ 恒温 42 天, 再在短时间内升温至 60℃, 然后冷却至 25℃, 整个处理时间共计 56 ~ 72 天。

近年来, 日本、美国、北欧国家已将 PEG 稳定古木材的终点溶液浓度提高到 60% 以上, 设备规模也日益增大, 并且将冷冻干燥作为后续处理方法, 通常效果优于直接填充法。

我国自 60 年代起, 先后由河南、浙江、江苏、上海、湖北、湖南、北京、安徽、福建、陕西等省文博系统开展 PEG 稳定饱水木漆器的研究和应用, 在 PEG 复配材料、古木材稳定工艺的升级方面取得了一定的成效, 尤其在解决大型饱水木质文物脱水定形方面取得了较大进展。

2 溶液的酸度

海洋打捞出土或海相地层出土古木材浸渍液中的酸性成分主要来源于木材本身、PEG 和海水中的酸性物质及其氧化(还原)产物。

2.1 木材本体影响

地球上绝大多数木材呈弱酸性, 仅有极少数木材呈碱性, 这是由于木材中含有天然的酸性成分所致^[1]。木材中含有一定量的醋酸根, 最高含量可达 6% 以上。木材纤维素和半纤维素均为由许多失水糖基联结起来的高聚物。每一个糖基都含有羟基, 其中的一部分羟基与醋酸根结合形成醋酸酯, 醋酸酯水解放出醋酸, 形成以下反应:



这是一个可逆反应, 木材中的水分因此带酸性, 而且因为醋酸有挥发性, 从平衡体系中逸出, 而使水解反应不断向生成醋酸的方向移动, 并使环境酸性不断增强。

除了醋酸以外, 木材中还含有树脂酸及少量甲酸、丙酸和丁酸等。

2.2 PEG 本体影响

PEG 是一种水溶性的高分子聚合材料, 分子式 $(OCH_2CH_2)_n$ 。根据其分子量大小在常温下呈现液态、软膏状态、蜡状固态和固态, 性质较稳定, 耐候性较好。木器保护的常用的 PEG 分子量在 200 ~ 6000。

PEG 通常采用聚酯酸乙烯酯水解聚合来合成, 另一种 PEG 的合成方法通常分两步: 由环氧乙烷与水反应生成乙二醇, 以低分子量 PEG 作为起始剂, 在一定的温度和压力下使乙二醇聚合。近年来采用甲醛作为初始原料合成 PEG 的所谓 C1 方法得到广泛和深入研究^[2], 为廉价高效合成 PEG 创造了良好前景, 但同时也存在有机酸的处理问题。PEG 为多羟基聚合物, 由于合成方法不同及产品纯度的差异, 商品 PEG 的 pH 值大致在 5 ~ 6, 有的甚至低于 5, 通常单一的 PEG 溶液呈弱酸性。

2.3 海洋或海相地层的盐影响

海洋打捞出土或海相地层出土古木材中含有代表海水主要离子的盐类。

1961 年从瑞典斯德哥尔摩海域打捞上岸的 VASA 号木船是 1628 年首航时沉没的瑞典皇家战船, 这是世界上最早采用 PEG 处理的重要文物。2000 年秋, 大量的沉积物在 VASA 船船体、展室及库房内的船载艺术品上发现。木材软化部位表面的斑点颜色由白色逐渐转变成黄色。测

得的 pH 值在 3 以下。表面沉积物的 X 射线粉末衍射检测结果表明, 斑点由各种水合硫酸盐结晶组成, 多数为通常的石膏 (硫酸钙), 但也有钠、铝、钾、镁、铁和钙的水合硫酸盐以及元素硫 (硫黄 S^8) 的结晶。

经过 333 年时间, 木材中的细菌已将 VASA 船中原来的硫酸盐还原成元素硫和硫化物。自从船被打捞上来并暴露在空气中后, 还原态的硫经过几个中间步骤被氧化, 目前的大气条件形成的硫酸盐是热力学稳定的最终产物, 这可以解释华沙船测得的 pH 值非常低的原因。

应用 X 射线光电能谱仪 (XPS, 也称 ESCA) 建立木材中硫的定量 (斜率) 梯度。华沙船心材试样测定表明硫的总含量为重量百分比 6%, 且随着木材的深度而减小。

进一步采用 XANES 方法 (x-ray absorption near-edge spectroscopy) 分析木材心材试样, 评估了不同深度的硫的氧化态, 结果表明, 表面大约 65% 的硫被氧化成硫酸盐, 表面以下的硫的还原态的相对量向心材的中心逐渐增加。XANES 谱图还清楚地显示木材中硫的几种中间氧化态, 介于 0 与 6 之间; 显示还原硫有一个持续的氧化过程, 表明形成硫酸的反应历程仍在进行中, 且有可能木材中的铁作为生成硫酸过程中的催化剂。

VASA 船木材中的大量元素硫被氧化。如果 XPS 及 XANES 分析方法具有代表性, 通过计算表明有将近 5000Kg 的硫酸将会在船材中生成。

从 XANES 船打捞起到现在硫已经被氧化, 在 17 年的 PEG 喷雾处理期间硫酸已经形成。事实上, 现今的硫酸盐与以前形成的硫酸正好等量^[3]。

2001 年在我国杭州湾南岸出土的浙江萧山跨湖桥独木舟绝对年代距今约 8000 年, 是迄今国内发现的最早的独木舟, 也是世界上发现的最早的独木舟之一。遗址靠近杭州湾西端的钱塘江入口, 因此独木舟属海相地层出土的大型木质文物。在脱盐过程中分别采用等离子激发光谱 (ICP) 和离子色谱 (IC) 测定浸渍液中的阳离子和阴离子。检测到独木舟浸渍液中的主要离子含量均大于湘湖湖水及跨湖桥地下水含量, 其中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 SO_4^{2-} 的含量大于含盐量 5‰ 的近海海水, 尤其 Ca^{2+} 最为明显, 大约是近海海水的 70 倍, SO_4^{2-} 也在 4 倍以上, 而近海海水中的 Na^+ 与 Cl^- 浓度则大于独木舟木材浸渍液中的浓度, 其中 Na^+ 浓度前者是后者的 4~5 倍; Cl^- 浓度前者比后者高一个数量级, 即独木舟浸渍液中的 Na^+ 、 Cl^- 浓度大于湘湖湖水和跨湖桥地下水, 小于 5‰ 的近海海水。从测定结果可以初步判断, 由于氯化物多为可溶性盐, 独木舟所在区域可能受到洪水和地下水的影响, 可溶性盐流失较多。相反, 硫酸盐中难溶盐占了较大比例, 如硫酸钙 (石膏) 含量最高, 这与瑞典 VASA 船沉积物结晶主要是石膏的结论一致。由于跨湖桥遗址地层中有机物丰富, 产生的微生物和氢气可将硫酸盐还原成硫化氢或元素硫, 当发掘出土暴露在空气中后还原态的硫又被氧化成硫酸, 继而生成硫酸盐。浸渍液的 pH 值在 4~5, 表明硫酸和某些有机酸的存在是可能的。此外, 铁等过渡元素的硫酸盐同样呈酸性。

目前, 独木舟在原址连续喷淋 PEG2000, 周围的构件已起取并浸渍在 20% 的 PEG2000 的脱水槽中, 溶液 pH 值为 5.4, 如加热浓缩, 则溶液的酸度还会增加, 对木材纤维组织构成威胁。

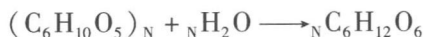
3 木材的酸性水解

当木材所处的环境酸度增加时, 只要有水存在, 木材纤维素、半纤维素都可能发生酸性水解。在特殊情况下, 木素也会发生水解反应^[5]。

3.1 纤维素的酸性水解

纤维素的基本结构单元是 D-吡喃葡萄糖, 由约 7000~10000 个以上的葡萄糖单体通过

β -1, 4 苷键结合而成。纤维素与酸作用时, 大分子中的苷键呈现不稳定性, 在适当的氢离子浓度、温度作用下, 纤维素发生水解降解。水解初期可以得到水解纤维素, 最后分解为葡萄糖:



在弱酸介质中, 纤维素仍保持所存在的纤维状结构, 反应在二相中进行。开始阶段, 纤维素中的易可及部分先被水解, 速度很快, 然后再使可及度较低的区域被水解, 水解速度较慢, 多数情况下维持恒定值, 直到反应结束。

纤维素部分水解生成的不溶于水的产物称为水解纤维素, 其特点为:

- 1) 水解后聚合度下降, 下降至 200 以下成粉末;
- 2) 水解后微晶体纵向分裂, 水解纤维素的表面积增加, 因此吸湿率也随之增加;
- 3) 水解纤维素的还原能力增加, 纤维的机械强度下降, 水解至粉末时则完全丧失其机械强度。

3.2 半纤维素的酸性水解

半纤维素是由 D-木糖、D-甘露糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、L-阿拉伯糖、4-氧甲基-D-葡萄糖醛酸以及少量 D-葡萄糖醛酸、L-鼠李糖、L-岩藻糖及各种氧甲基化的两种或两种以上不同量的中性糖基所组成的非均一聚糖, 含有少量的糠醛酸基, 也含有较多易被氧化成羧基的还原性端基。

半纤维素的反应较为复杂。半纤维素比纤维素更易被酸水解, 由于半纤维素的组成和结构复杂, 不同类型的半纤维素对酸的水解性能也不尽相同。半纤维素的水解产物也较复杂, 其中以戊糖为主, 其次是己糖, 糠醛酸最少。戊糖以木糖为主, 其次有阿拉伯糖。

事实上由于许多真菌或细菌适合在酸性环境中生长, 真菌在分解纤维素、半纤维素的过程中也产生有机酸, 所以地下漆木竹器材质的降解往往是酸性水解与生物腐蚀协同作用的结果。

4 结果与对策

海相地层出土木器中的含盐量高, 主要以硫酸盐和氯化物的形式存在。石膏(硫酸钙)是瑞典 VASA 船和浙江萧山跨湖桥独木舟木材中的主要盐。在硫酸盐形成过程中存在硫酸这一过渡形态, 硫酸的形成可能与 Fe、Ni 等过渡金属元素的存在有关。由于木材本体、PEG 均为弱酸性物质, 海相地层出土古木材在采用 PEG 法稳定时, 处理溶液的酸度明显升高, 木材纤维素和半纤维素的水解反应在加热脱水过程中可同时进行。为了防治古木材降解, 在实际保护工作中 VASA 船早期采用硼酸盐处理, 后来在船体酸沉积物表面喷施 5% 碳酸氢钠(NaHCO_3)-碳酸钠(Na_2CO_3)与 PEG 的混合溶液, 其中 $\text{NaHCO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2:1$ (w/w), 溶液的 pH 值 = 10, 最终采用 45% PEG4000 的高浓度高分子量 PEG 处理表面, 并加强了 VASA 船展厅的湿度控制, 目前 VASA 船展示环境相对湿度稳定在 60%, 干燥部位的木材含水率在 12% ~ 15%。

跨湖桥独木舟及周围木构件经过了 15 个月的纯水浸渍脱盐, 排除了木材中大部分可溶性盐, 使浸渍液酸度下降。木构件已浸渍在含少量尿素的 20% PEG2000 溶液的脱水槽中, 浸渍液的 pH 值在 8.5 左右。采用 PEG + 尿素 + 二甲基脲的复配溶液在原址喷淋独木舟, 在近两年时间内, PEG 分子量从 1000 增加到 4000。独木舟尺寸已基本稳定, 木材的 pH 值在 8 ~ 9, 舟体质感良好, 脱水环境安装了大型空调, 环境温度控制在 25℃ 以下。目前, 配合跨湖桥遗址博物馆的建设, 独木舟展示环境的相对湿度将控制在 55% ~ 60%。根据杭州地区木材的平衡含水率和