

# 重庆大学“六一”事件后援会宣言等4件馆藏一级文物结构与成分的分析研究

颜毅<sup>1</sup> 何方<sup>2</sup> 刘婧雨<sup>3</sup> 王春<sup>4</sup>

(1. 重庆红岩革命历史博物馆, 重庆渝中, 400043; 2. 重庆红岩革命历史博物馆, 重庆渝中, 400043; 3. 重庆兆易科技发展有限公司, 重庆九龙坡, 400051; 4. 重庆中国三峡博物馆, 重庆渝中, 400015)

**摘要** 重庆红岩革命历史博物馆以收藏红岩、抗战、统战等主题的革命近现代文物为主, 藏品总量目前已突破10万件(套), 其中一级文物227件(套), 二级文物284件(套)、三级文物2749件(套)。但由于自然因素等的影响, 目前许多纸质文物出现了大面积的水渍、皱褶、断裂、变色、粘连、字迹模糊等病害, 且一些病害呈发展蔓延的趋势, 保存状况十分严峻。为使重庆红岩革命历史博物馆馆藏珍贵纸质文物得到更好的保护修复, 于2014年选取具有典型病害的重庆大学“六一”事件后援会宣言等4件馆藏一级文物, 采用超景深三维显微光学仪、纤维分析仪、傅里叶红外光谱分析仪、高效液相色谱与质谱用仪等进行了分析检测, 以研究这批纸质文物的保存现状、原料成分、制作工艺及病害等信息, 为制定保护修复方案提供科学依据。检测结果表明, 这批纸质文物的纤维成分以草、竹、韧皮为主, 制作过程中加入了高岭土和白垩细粉为主的填料, 部分纸张经过了施胶处理。同时, 纤维多数已经断裂成短的纤维段, 几乎很难见完整的纤维, 且有成堆的絮状物出现, 表明纸张保存状况不佳。

**关键词** 纸质文物 仪器分析 结构分析 成分测定

## 引 言

抗日战争期间, 重庆留下了大量弥足珍贵的纸质文物。重庆红岩革命历史博物馆于2014年选取具有典型病害的重庆大学“六一”事件后援会宣言等4件馆藏一级文物。在内容上涉及诸多方面, 历史价值极高。

为了研究这批纸质文物的保存现状、原料成分、制作工艺及病害原因等信息, 选取了4件一级文物, 见表1和图1~图4。采用超景深三维显微光学仪、纤维分析仪、傅里叶红外光谱分析仪、高效液相色谱与质谱用仪等对选取的4件(套)文物进行了分析检测, 以研究其病害现状, 并据此制定保护修复方案及预防性防护措施, 以期有效保护这批珍贵的纸质文物。

表1 样品信息

序号	文物编号	文物名称	外观现状
1	00860-1	重庆大学“六一”事件后援会宣言	残缺、折痕、糟朽、污渍、字迹模糊
2	00860-3	重庆大学“六一”事件后援会请愿团成员的签名	断裂、污渍、折痕、糟朽
3	01542-3	罗谊军给女儿的信	絮化、污渍、皱褶、残缺、折痕
4	00710-3	车耀先烈士1939年主办的杂志《大生周刊》1~3期合订本	残缺、污渍、字迹模糊、折痕、糟朽

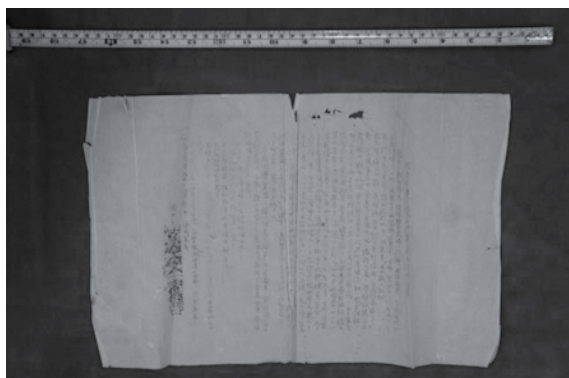


图1 样品00860-1

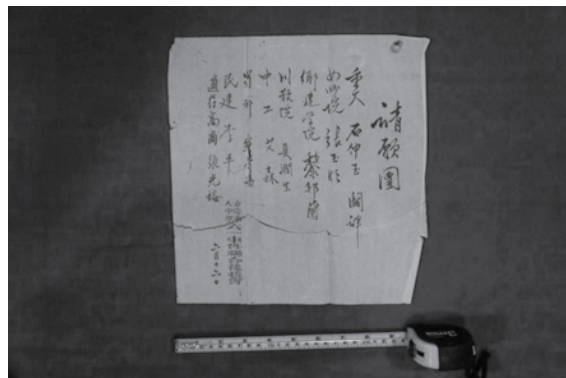


图2 样品 00860-3

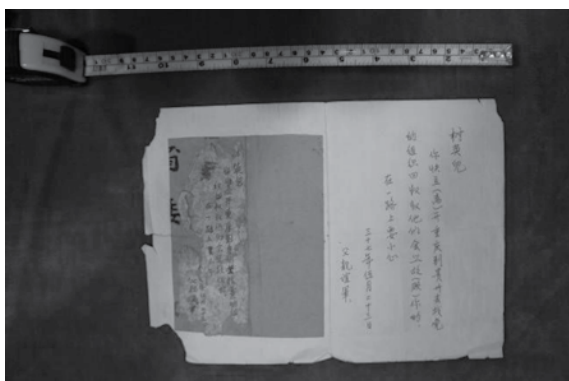


图3 样品01542-3

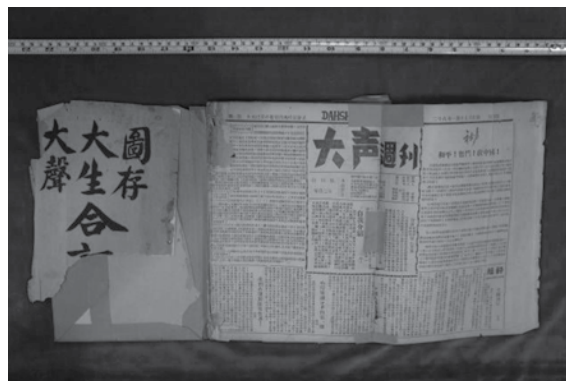


图4 样品00710-3

## 1 分析方法与结果

### 1.1 纸张含水率测定

采用便携式含水率测定仪，对纸张的含水率进行无损分析测定，测定结果见表2。

表2 纸张含水率测定结果

(单位: %)

文物序号	00860-1	00860-3	01542-3	00710-3
含水率	11.1	11.2	11.1	11.3

## 1.2 纸张纤维的测定

采用纤维分析、测量仪对纸张的纤维种类进行鉴定。测试方法为采用Nicolet 8700型傅里叶变换红外光谱仪分析纸张纤维的官能团结构，并采用XWY-VI型纤维测量仪对纸张纤维进行观察，以鉴定其纤维的种类。

对于00860-1样品，在纤维测量仪下观察到纤维细短，两端尖削，中段宽度变化不大，多呈圆柱状，薄壁细胞含量大，有锯齿状表皮细胞及导管分子，且导管壁上没有交叉场纹孔，据此可以鉴定此纸张的纤维原料为草类，如图5所示。

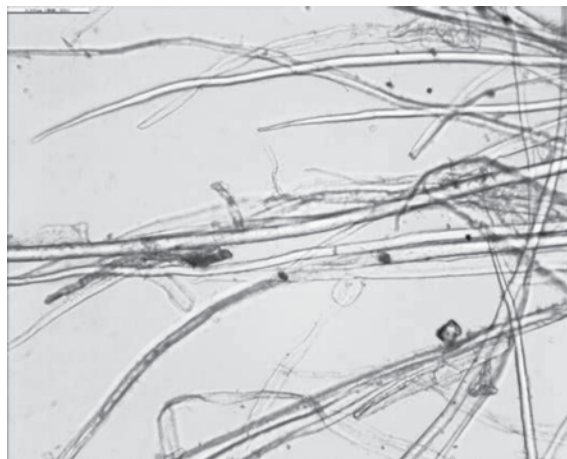


图5 00860-1显微镜图

对于00860-3样品，在纤维测量仪下观察到纤维细短，两端尖削，中段宽度变化不大，多呈圆柱状，薄壁细胞含量大，有锯齿状表皮细胞及导管分子，且导管壁上没有交叉场纹孔，据此可以鉴定此纸张的纤维原料为草类，如图6所示。

对于01542-3样品，在纤维测量仪下观察到纤维经碘-氯化锌染色剂染色后呈红棕色，纤维壁上有明显的横节纹，非纤维状的杂细胞很少，没有锯齿状细胞，据此鉴定此纸张的纤维原料为韧皮类纤维，如图7所示。

对于00710-3样品，在纤维测量仪下观察到纤维经碘-氯化锌染色剂染色后呈黄色，纤维较为僵硬，很少有弯曲的现象，平均宽度为 $9\mu\text{m}$ ，平均长度约为 $1.28\text{mm}$ 。石细胞比较多，表皮细胞都平滑无齿痕，由此鉴定出该纸张纤维为竹纤维，如图8所示。

## 1.3 视频显微镜分析

采用VHX-1000E视频显微镜对纸张样品的加工工艺进行分析，以确定其是否加填或施胶处理。

对于00860-1样品，在显微镜下观察到该纸张内部及表面均有许多颗粒状物质填充，从而表明样品经过加填处理。该纸张纤维表面出现大量裂痕，保存状况不佳，如图9所示。据此推断，该纸可

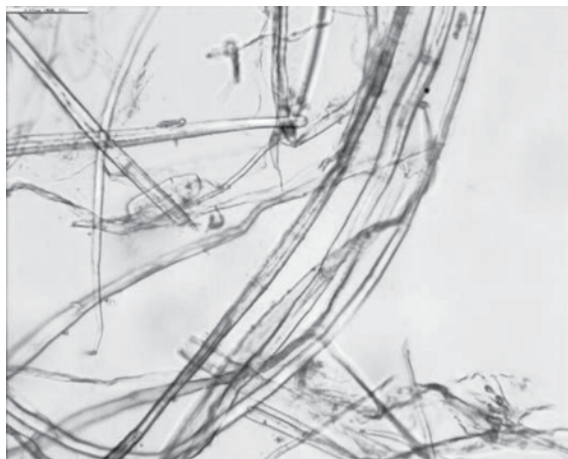


图6 00860-3显微镜图

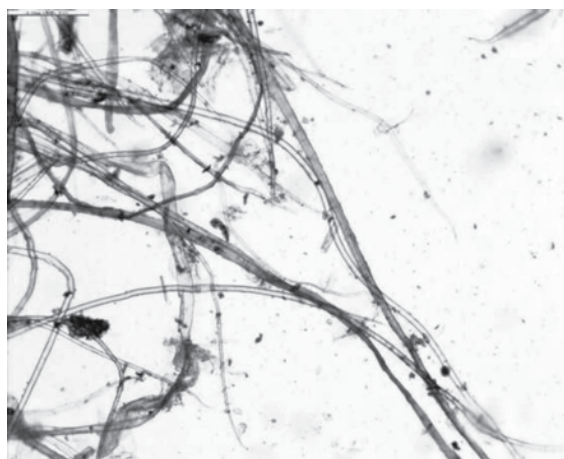


图7 01542-3显微镜图



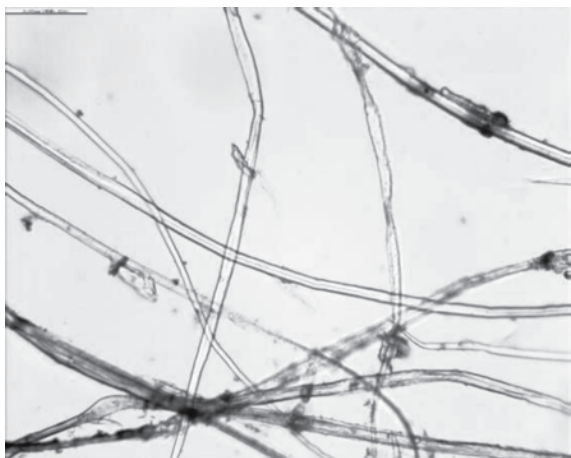


图8 00710-3显微镜图

能是用了高岭土、白垩细粉作为加填或施胶处理。

对于00860-3样品，在显微镜下观察到该纸张内部及表面均有许多颗粒状物质填充，从而表明样品经过加填处理。该纸张纤维表面出现大量裂痕，保存状况不佳，如图10所示。据此推断，该纸可能是用了白垩细粉作为加填或施胶处理。

对于01542-3样品，在显微镜下观察到该纸张很纯净，纤维之间没有其他物质夹杂，纤维之间有许多空隙，说明该纸张未经后续的加工处理。该纸张纤维表面出现大量裂痕，保存状况不佳，如图11所示。据此推断，该纸未作过加填或施胶处理。

对于00710-3样品，在显微镜下观察到该纸张内部及表面均有许多颗粒状物质填充，从而表明样品经过加填处理。该纸张纤维表面出现大量裂痕，保存状况不佳，如图12所示。据此推断，该纸可能是用了白垩细粉作为加填或施胶处理。

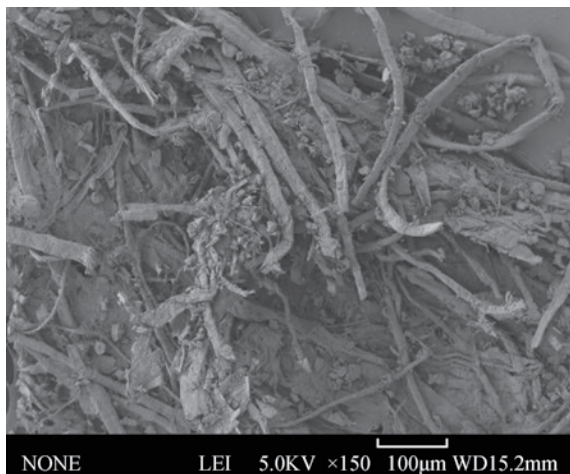


图9 00860-1显微镜分析图

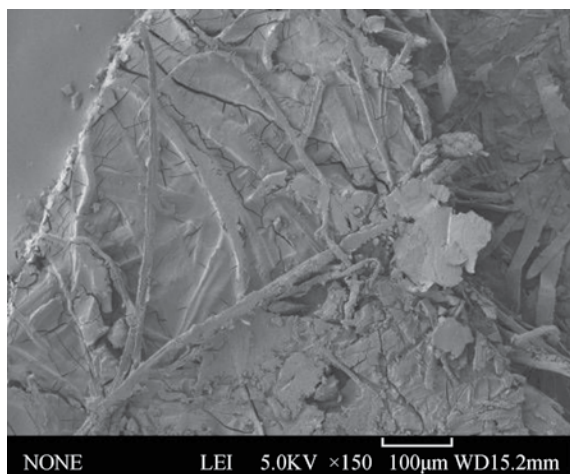


图10 00860-3显微镜分析图

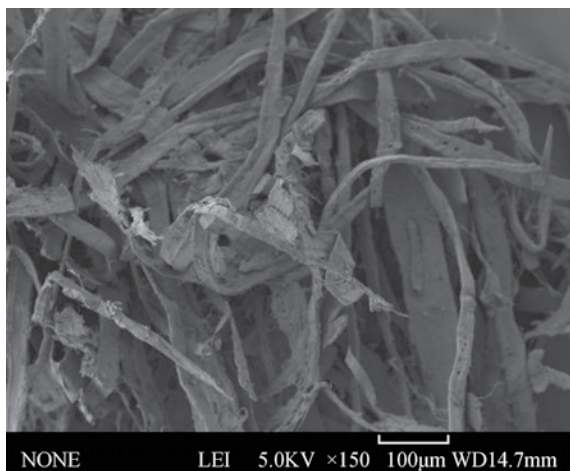


图11 01542-3显微镜分析图

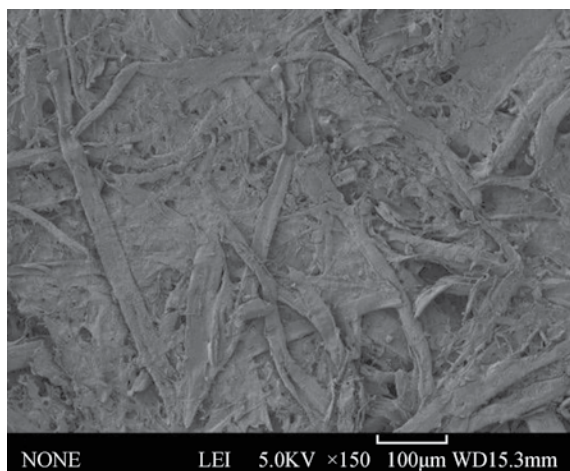


图12 00710-3显微镜分析图

### 1.4 扫描电镜-能谱分析

采用JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜对其进行扫描电镜能谱(SEM-EDS)元素组成的分析。

样品00860-1的扫描电镜分析结果如图13所示。SEM-EDS分析显示，其Si、Al、Ca的含量较高，Au的含量也较高。

样品00860-3的扫描电镜分析结果如图14所示。SEM-EDS分析显示，其Ca的相对含量较高，Au的含量也较高。

样品00710-3的扫描电镜分析结果，如图15所示。SEM-EDS分析显示，其Ca的相对含量较高，Au的含量也较高。

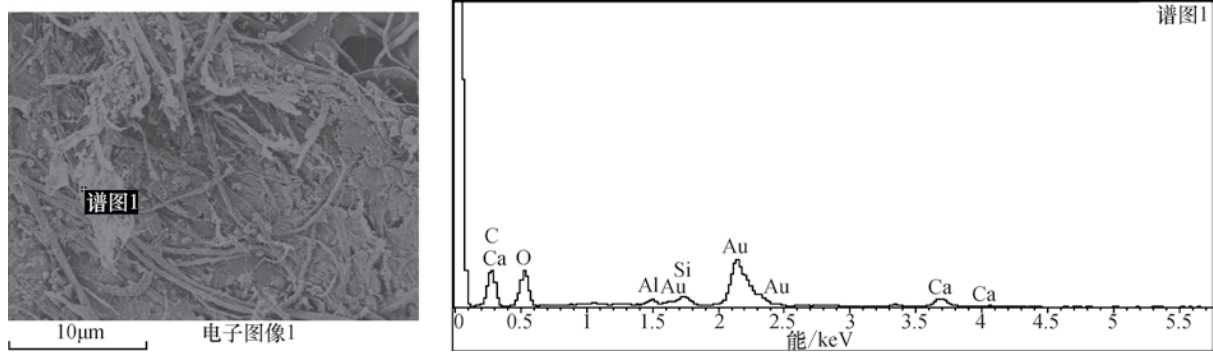


图13 00860-1 电镜分析

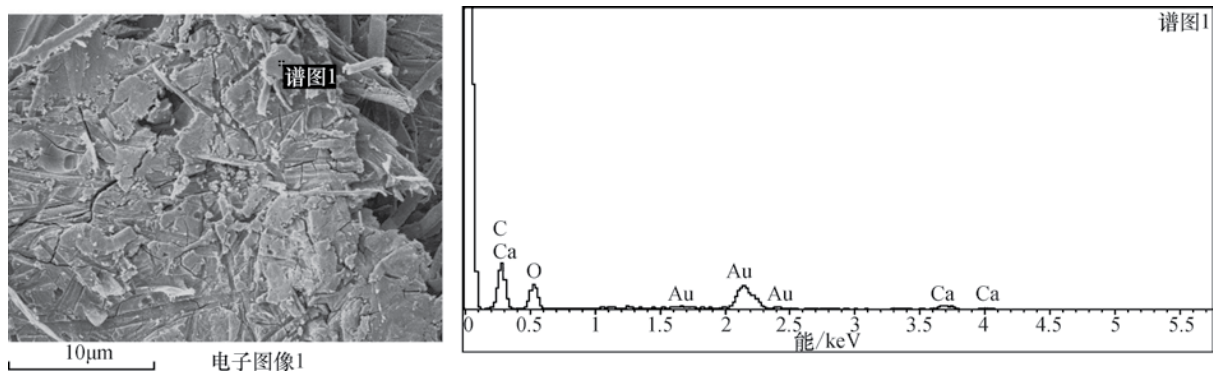


图14 00860-3 电镜分析

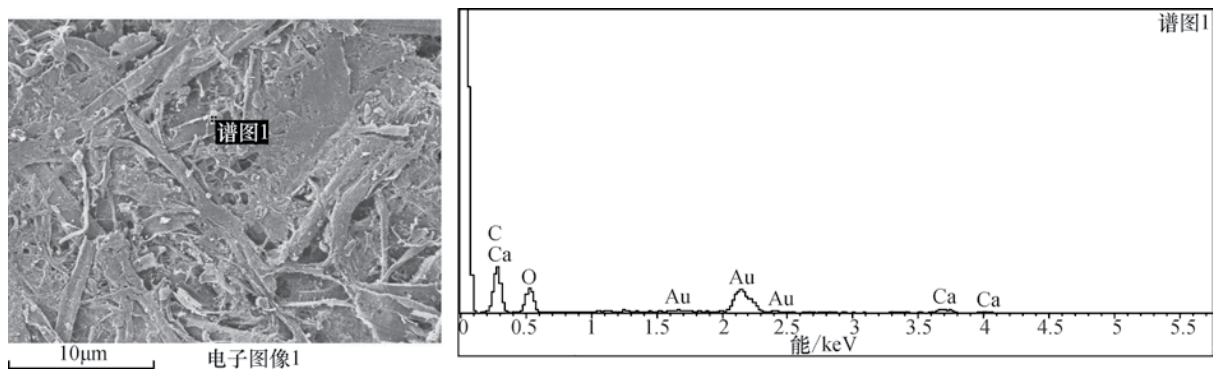


图15 00710-3 电镜分析

## 2 结论与讨论

1) 纸质文物含水率。含水率直接影响到纸质文物的保存,潮湿的环境不仅会使纸张变潮而发生水解,而且会使耐水性差的字迹渗化褪色,模糊不清,还有利于微生物的生长繁殖,促使纸张霉烂、虫蛀、变质。另外还会加重其他有害物质如大气中的酸性气体 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 等极易被潮湿纸张中的水分吸收,形成腐蚀性极强的无机酸,某些纸张中残留的明矾更易水解生成酸,从而加速纸张的损坏。而湿度太小也会使纸质文物变形、纤维素断裂。因此,纸张的保存需要适宜的湿度,研究显示,纸质文物适宜保存在相对湿度50%~65%的环境中,此时纸张的含水率在7%左右。

由样品含水率测试结果可知,这批纸质文物的含水率偏高,这与这批纸质文物长期处于重庆的潮湿环境有关,可通过控制保存环境相对湿度,以调整文物本身的含水率。

2) 纸质文物的纤维组成。样品00860-1、00860-3纤维表面呈现纤维细短,两端尖削,中段宽度变化不大,多呈圆柱状,薄壁细胞含量高,有锯齿状表皮细胞及导管分子,且导管壁上没有交叉场纹孔现象比较严重。结合文献调查,草纤维的特征纤维细短,壁上有横节纹;杂细胞多;有锯齿表皮细胞,锯齿头较平,纤维细长,有锯齿状表皮细胞,锯齿头钝尖。断定这两件样品全部为草纤维。样品01542-3,在纤维测量仪下观察到纤维显棕红色,细且长,表面十分光滑,保存完好,无分丝帚化现象。纤维外壁有一层透明胶衣,在端部尤为明显,并且有横节纹。结合文献,断定是皮纤维。样品00710-3纤维经碘-氯化锌染色剂染色后呈黄色,纤维较为僵硬,很少有弯曲的现象,平均宽度为 $9\mu\text{m}$ ,平均长度约为1.28mm。石细胞比较多,表皮细胞都平滑无齿痕。结合文献断定是竹纤维。

3) 纸张文物保存状况。样品经纤维测量仪观测,纤维多数已经断裂成短的纤维段,几乎很难见完整的纤维,且有成堆的絮状物出现,表明纸张保存状况不佳。从纸张的外观上也可以看出,纸张呈棕褐色,有的已经残破不堪。

4) 加填或施胶。在典型的造纸工艺过程中,木灰、石灰被用于蒸煮试剂,原材料也通常在阳光下进行漂白处理。在W.J.Barrow对古纸进行的能量色散X射线实验中发现纸张含有碳酸钙,表明了石灰浆的老化稳定性较优良。现在造纸采用大规模的机器生产,所生产的纸张都经过数种乃至十几种化学助剂的处理,这些残留的化学药剂给纸张的性能带来许多副作用,使用纸张耐老化性大大降低,较难长久保存。古代纸张由于造才考究,制作精细,基本未添加化学助剂,因此上述危害较小。查阅文献可知,古代造纸一般加入高岭土、滑石粉、白垩细分等作为填料,以提高纸张的平滑度、白度、不透明度和均匀度,改善吸墨性,降低吸湿性。

通过扫描电镜分析(图13~图15)知。样品00860-1、00860-3纤维之间被许多矿物性细小颗粒充填,由于这层物质的掩盖,致使在电镜下拍照时,只能隐约看见纤维。由此判断在造纸过程中加入了填料,除了Si、Al、Ca的含量较高,Au的含量也较高,据此推断填料为高岭土与白垩细粉。而样品00710-3中Ca的相对含量较高,其Au的含量也较高,判断其填料为白垩细粉。

## 3 结 论

通过本次实验,探明了这批纸张原料成分主要是以草、皮、竹纤维为主,因纤维的降解断裂,

纸张的强度明显降低。在这批纸张的制作过程中，所使用的填料主要是以高岭土、白垩细粉为主，部分纸张经过了施胶处理。

我认为，“重庆大学‘六一’事件后援会宣言”、“重庆大学‘六一’事件后援会请愿团成员签名”、“罗谊军给女儿的信”和“车耀先烈士1939年主办的杂志《大生周刊》1-3期合订本”等四件（套）珍贵文物的具体保护措施可以分为“一步骤、二方法”进行，4件珍贵文物的第一步均为脱酸保护，通过水性纳米基复合脱酸液。该复合脱酸液主要成分为纳米氢氧化钠，具有脱酸、加固、固色、抗菌等多种功能。将待脱酸的文物夹在两层无纺布之间放入搪瓷盆中，把制作准备好的脱酸液倒入盆中，完全浸没纸张和无纺布。纸质文物在脱酸液中浸泡20~25min后，取出阴干即可。二方法的第一种为丝网加固法，首先需用软毛刷和棉签将文物表面清洗干净，理平皱折；然后将断裂破口处仔细对好，不能错位；将丝网裁好大小、理平放好；用熨斗热压；稍待片刻后揭去隔热膜，加固即告成功。第二种为传统修复法，将有空洞的文物本体背面朝上放在工作台上，略喷些水使其纤维舒展，用浆笔沿孔洞周围抹上稀糨糊，把处理后的修复用纸按在涂了糨糊的洞口上，按时注意补纸帘纹和文物本体帘纹横竖相一致，用手指按住补纸与孔洞边的接缝处，右手使镊子沿着浆湿印把多余的补纸撕除，补纸与文物载体接触面部超过2mm，文物修复好后将其喷水，使纸张纤维均匀舒展，然后放在吸水纸上压干，将修复好的文物进行修整，最后按原有的折缝将其折页；最后完成《馆藏纸质文物保护修复档案记录》填写工作。

建议采用控制库房温度、湿度及传统书画装裱技术和丝网加固等方法以保护这批珍贵的纸质文物。