

泉州湾宋代海船船木的盐分检测与分析

费利华¹ 沈大娟²

(1. 泉州海外交通史博物馆, 福建泉州, 362017; 2. 中国文化遗产研究院, 北京, 100029)

摘要 泉州湾宋代海船是我国20世纪70年代发掘的海洋环境出土的古沉船, 其早期保护未采取脱盐处理, 目前船体已气干保存了近40年。为全面了解船木的含盐情况, 我们对不同部位不同树种的船木样品中的盐分种类与数量进行检测与分析, 结果表明: 泉州宋船船木中含有的主要盐分是氯化钠、硫酸钙(石膏)与碳酸钙(方解石), 没有普遍含有硫铁化合物。

关键词 泉州湾宋代海船 盐分检测 硫铁化合物 分析

1 前言

泉州湾宋代海船1974年出土, 是国内早期发掘的海洋环境出土的古沉船, 出土后未采取脱盐措施就进行复原安装与脱水处理, 目前, 船体已气干保存近40年。由于未脱盐, 船木中含有高达5%的氯化钠盐分, 极大地影响了船体的稳定保存。但一直以来, 对船体所含主要盐分的认识仅限于氯化钠等可溶盐, 是否还存在其他影响船体保存的盐分? 例如, 近年来研究发现海洋出水木质文物中普遍含有硫铁化合物, 硫铁化合物氧化产生的硫酸与硫酸盐是导致木材酸化降解的重要原因。另外, 经过多年保存后, 特别是在多年的保存过程中曾交替使用多种防腐剂对船体进行防腐处理, 船木中盐分的种类与数量是否发生了改变? 为了对船木的含盐情况有更全面的了解, 我们对不同船木样品中的盐分进行了检测与分析。本工作为宋船保护研究的部分内容。

2 取样与检测

2.1 取样

泉州宋船主要使用了杉木、松木与樟木三种造船木料, 其中船体大部包括船壳板、大部分隔舱板使用杉木, 龙骨与船底板使用松木, 部分隔舱板、桅座、舵座、肋骨与艄柱使用樟木。从现存情况来看, 除局部存在腐朽外, 大部分杉木构件保存良好, 松木构件较为脆弱, 开裂严重甚至粉化, 残存的樟木构件表面开裂严重, 但内部材质保存较好。我们取三种船木的代表性样品, 即代表三种船木主要保存状态的样品进行检测分析: 其中, 杉木取3个样, 分别取自船体外壳板(1、2)与实验室存留的船体木材(3); 松木5个样品, 分别取自龙骨(7)与船底板(4、5、6、8); 樟木取2个样, 取自肋骨(9)与将军座(10)。

2.2 测试仪器与实验条件

扫描电镜-能谱 (SEM-EDX): 日立公司S-3600N型扫描电镜 (SEM), 加速电压10kV或15kV, 用导电胶将样品直接粘在样品台上, 喷金后进行观察。EDAX公司 DX-100型X射线能量色散谱仪 (EDX), 工作电压20kV。

X射线衍射分析 (XRD): 日本理学D/Max-TTR III型X射线粉末衍射仪。将样品磨成粉末后压片, 于X射线衍射仪进行测定。测定条件: Cu靶。扫描速度: $2^\circ/\text{min}$ 。 2θ 扫描范围: $15^\circ \sim 90^\circ$ 。步宽: 0.02° 。发散狭缝 (DS): 1° 。接收狭缝 (RS): 0.3mm。防散射狭缝 (SS): 1° 。石墨单色器。

2.3 检测结果

2.3.1 不同树种船木的盐分检测分析结果见表1。

不同树种船木的盐分检测分析结果见表1。

2.3.2 盐分在木材中的沉积状况

将试样沿横向或纵向切片后通过SEM观察盐分在木材中的沉积状况, 以下是几种主要盐分在木材中存在状况图 (图1~图4)。

松木的横切面中观察到的氯化钠, 存在于细胞腔与细胞间隙。

通过SEM可以直观观察到在样品的边缘, 有整齐排列的碳酸钙柱状沉积盐, 盐分完全填充在木材管胞中。

杉木径向切片中观察到的硫酸钙, 在其形成过程中体积膨胀产生的应力破坏了木材结构。

黄铁矿呈莓球状颗粒, 存在于木材的管胞中。

3 结果分析

(1) 船木样品中含有的主要盐分为氯化钠、硫酸钙 (石膏) 与碳酸钙 (方解石), 盐分沉积填充于木材细胞腔与胞间层, 其中氯化钠与石膏是海洋出水或海相环境出土木质文物中普遍存在的盐分。

(2) 船木样品中氯化钠含量不均匀, 最低1.7%, 最高6.7%, 平均3.4%, 与出土时平均5%的含量相比有所降低。分析在船体保存过程中, 当环境湿度较低时, 盐分可从船木表面析出, 在每年对船体使用防腐药剂喷淋处理的过程中, 船木表面的氯化钠会部分流失, 因此导致氯化钠含量有所降低。硫酸钙 (石膏) 的含量也不均匀, 最低0.8%, 最高达16.5%。碳酸钙 (方解石) 的含量则普遍很高, 5个松木样品中碳酸钙 (方解石) 的平均含量高达19.2%。

一般木材中含有0.2%~4%的矿物质。其中, 硫酸盐占1%~10%, 氯化物占0.1%~5%^[1], 可见, 船木中的主要盐分含量均远远高于正常木材。

(3) 目前的研究证实海洋出水木质文物中普遍存在以黄铁矿为主的硫铁化合物, 由于硫铁化合物在空气中氧化后的产物可导致木材的酸化降解, 因此, 硫铁化合物的存在使海洋出水木质文物

表1 不同树种船木的盐分检测分析结果

| 序号 | 样品名称 | | 取样位置 | 盐分种类 | 质量分数 /1% |
|----|------|---|------|---|-------------|
| 1 | 杉木1 |  | 船体 | SiO ₂ (石英) | 6.2 |
| | | | | NaCl | 2.9 |
| | | | | CaCO ₃ (方解石) | 7.2 |
| | | | | CaSO ₄ ·2H ₂ O (石膏) | 3.7 |
| 2 | 杉木2 |  | 船体 | 黏土矿物 | |
| | | | | CaSO ₄ ·2H ₂ O (石膏) | |
| | | | | NaCl | |
| | | | | 含铁盐 | |
| 3 | 杉木3 |  | 实验室 | CaSO ₄ ·2H ₂ O (石膏) | |
| | | | | NaCl | |
| 4 | 松木1 |  | 船舱底板 | CaSO ₄ ·2H ₂ O (石膏) | 3.5 |
| | | | | CaSO ₄ | 2.8 |
| | | | | NaCl | 3.2 |
| | | | | CaCO ₃ (方解石) | 9.4 |
| 5 | 松木2 |  | 船舱底板 | NaCl | 4.0 |
| | | | | CaSO ₄ ·2H ₂ O (石膏) | 0.8 |
| | | | | CaCO ₃ (方解石) | 24.9 |
| 6 | 松木3 |  | 船舱底板 | FeS ₂ (黄铁矿) | 4.1 |
| | | | | NaCl | 6.7 |
| | | | | CaCO ₃ (方解石) | 24.4 |

续表

| 序号 | 样品名称 | | 取样位置 | 盐分种类 | 质量分数 /1% |
|----|------|---|-------|---|----------|
| 7 | 松木4 |  | 龙骨 | CaCO ₃ | 19.1 |
| | | | | NaCl | 2.2 |
| 8 | 松木5 |  | 船舱底板 | CaCO ₃ | 18.1 |
| | | | | NaCl | 6.4 |
| | | | | CaSO ₄ ·2H ₂ O (石膏) | 16.5 |
| 9 | 樟木1 |  | 肋骨 | CaSO ₄ ·2H ₂ O (石膏) | |
| | | | | 含铁盐 | |
| | | | | 石蜡 | |
| 10 | 樟木2 |  | 将军座表面 | 石蜡 | |
| | | | | NaCl | 1.7 |

注：杉木样品难以研磨，故两个样品没有进行XRD测试。

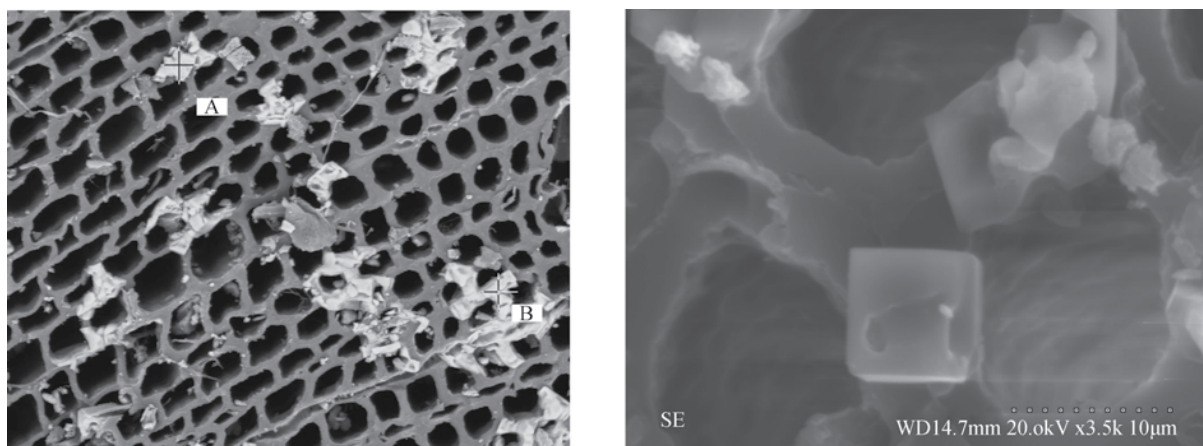


图1 松木样品中沉积的氯化钠

的保护面临新的课题。硫铁化合物氧化后的产物非常复杂，形成的铁的化合物包括氧化铁、氢氧化铁、黄钾铁矾、绿矾等^[2]。从检测结果来看，10个船木样品中的仅3个样品检出含铁盐，其中一个为黄铁矿，由此推测泉州宋船没有普遍含有硫铁化合物，分析与宋船的沉埋环境有关。硫铁化合物一般在强还原环境下生成，黄铁矿是还原性沉积环境的代表性矿物。而根据对泉州宋船的沉埋环境

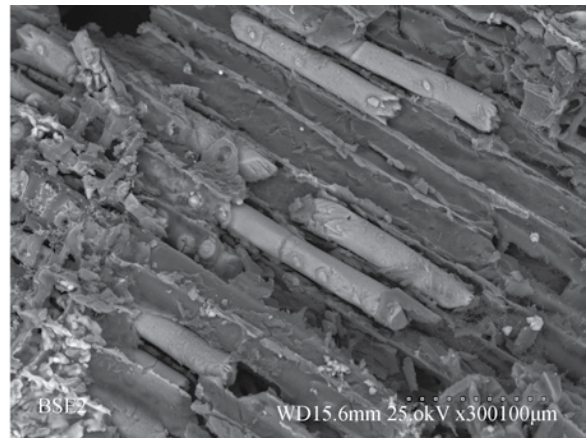
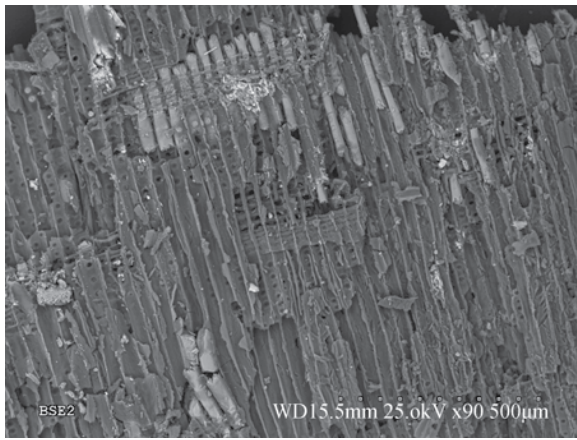


图2 松木样品中的碳酸钙沉积

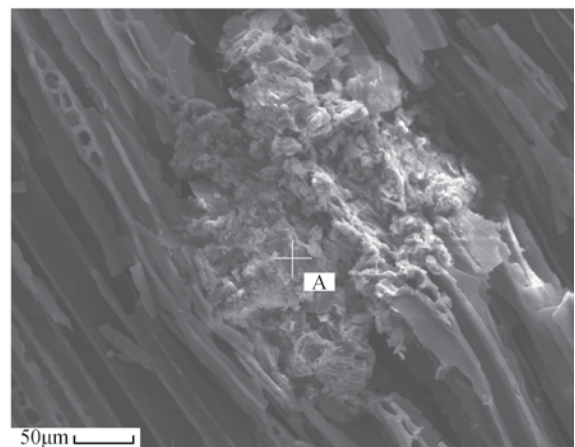
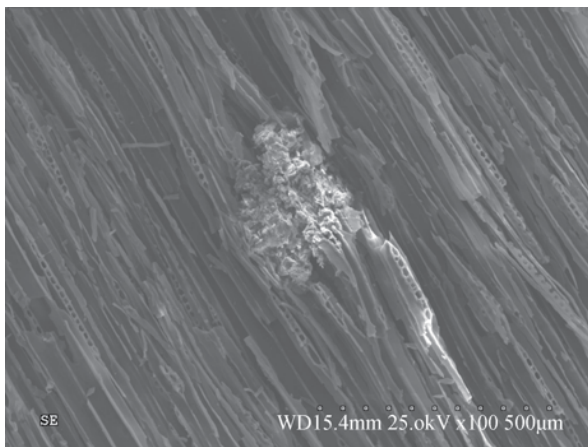


图3 杉木样品中沉积的硫酸钙

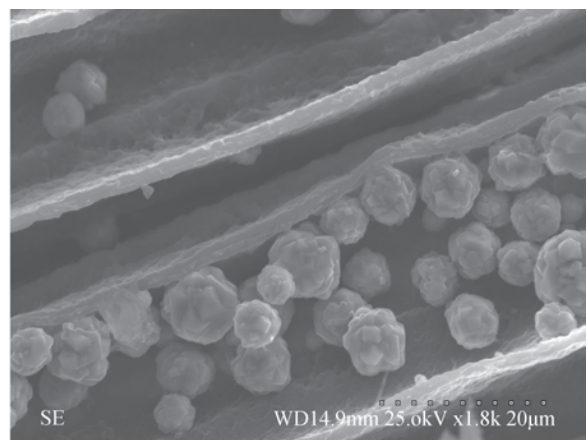
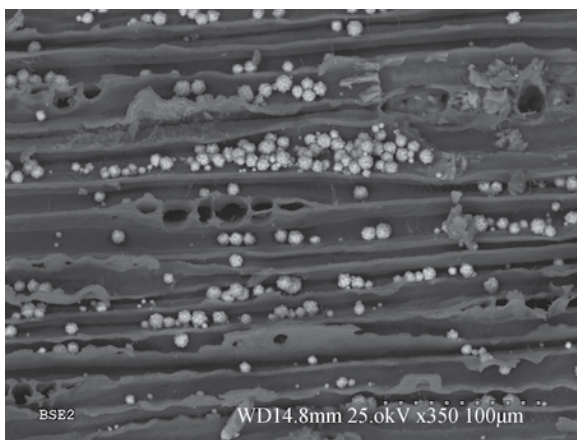


图4 松木样品中的黄铁矿

的研究,宋船在近700年的沉没—埋藏过程中,经历了海水浸泡与海泥埋藏两个介质环境,前者十分短暂,后者由大量来源于洛阳江与晋江携带的陆源碎屑淤积形成,其沉积层地球化学环境为弱还原环境^[3],可见,泉州宋船不存在产生大量硫铁化合物的环境条件,这是泉州宋船并不普遍含有硫铁化合物的主要原因,局部存在的黄铁矿可能与该部位曾经与铁有过密切接触有关。

(4)检测发现在泉州宋船的船木中含有大量的碳酸钙(方解石),沉积填充在木材的管胞中。方解石是自然界最普遍存在的碳酸盐矿物,宋船船木中的方解石型碳酸钙应该在船体出土前已经形成,其形成主要与船体出土前所处的地球化学环境有关,可能是由生物化学作用与无机化学沉淀作用共同来完成,具体形成机理还有待深入研究。

(5)宋船在多年的保存过程中,曾交替使用硼酸硼砂、氟化钠、五氯酚钠、乙酸铜等多种防腐药剂进行防腐处理,但检测结果未发现这些防腐剂的痕迹,分析原因一方面是防腐剂的使用浓度较低,在木材中分布也不均匀,因此难以检测到;另外由于使用的都是水溶性防腐剂,在再次进行防腐喷淋处理时会流失,可见过去每年对船体进行防腐处理是必要的。

4 结 语

经检测分析,泉州宋船船木中含有的主要盐分除了氯化钠、硫酸钙(石膏)外,还含有大量的碳酸钙(方解石),没有普遍含有硫铁化合物,盐分均沉积填充于木材的细胞腔与胞间层,其中氯化钠的含量与出土时相比有所降低,未检测到曾使用过的防腐剂残留。

参 考 文 献

- [1] 李坚. 木材保护学. 北京: 科学出版社, 2006: 29.
- [2] 沈大娟, 葛琴雅, 等. 海洋出水木质文物保护中的硫铁化合物问题. 文物保护与考古科学, 2013, (1): 82-85.
- [3] 林禾杰. 泉州湾宋代海船沉没环境的研究 // 福建省泉州海外交通史博物馆编. 泉州湾宋代海船发掘与研究, 海洋出版社, 1987: 174-183.