

考古木材的变色与脱色研究

张金萍

一、木材变色的因素

在考古发掘的实践中,木材刚从墓葬中取出时,基本上有这样两种情况:一种是木材颜色深暗,甚至呈灰黑色,木材纹理不清楚;还有一种情况是木材刚出土时具有木材本身的色泽但在空气中放置一段时间后颜色逐渐变深。根据木材变色因素的不同,可将木材变色分为三大类:微生物变色、化学变色、物理变色。对考古木材来说,前两种因素对木材变色影响很大。下面主要谈谈这两点。

1. 微生物变色:

指木材受到变色真菌、细菌等微生物的作用而导致的变色。主要是由于微生物的色素或木材组分与微生物分泌物反应产生的有色化合物造成的。木材的微生物变色主要是由真菌引起的。真菌的种类很多,约有8万种以上,其中危害木材的真菌约有1000多种,而引起变色的微生物主要有霉菌、变色菌和木腐菌三类。危害木材的霉菌属于子囊菌纲和不完全菌纲的真菌,木材上常见的有木霉、青霉、曲霉等。危害木材的变色菌也是属于子囊菌纲和不完全菌纲的真菌。变色菌的种类很多,有蓝变色菌、镰刀菌、葡萄孢菌、色串孢菌等。危害木材的木腐菌可分为褐腐菌、白腐菌及软腐菌。褐腐菌和白腐菌属于担子菌,软腐菌属于半知菌。影响微生物变色的因素主要有水、氧气、适宜的温度和营养物。我们知道,真菌都是耗氧菌,因此对于在埋藏环境中的木材来说,真菌引起的变色在埋藏的初始阶段或许可以起到作用,但随着氧的不断被消耗,埋藏环境基本处于贫氧状态,真菌不易存活。由于微生物的变色主要是由真菌引起的,因此由微生物引起的埋藏环境中的变色不是影响木材变色的主要因素,除非埋藏环境的密封性

不好。

2. 化学变色:

指木材与酶、酸、碱、金属离子、氧化剂与还原剂等化学物质接触并引起木材颜色的改变,如酶变色、铁变色、酸变色、碱变色。对于出土木材而言,如果不是人为因素对木材的破坏,上述几种变色中只有铁离子对出土木材变色影响很大。因此我们重点来谈铁变色。铁变色使木材变黑,与黑霉菌引起的变色十分相似。两者不同在于:铁变色颜色比较均匀,材面较平坦,而霉菌变色分布不均匀,且有隆起的感觉。影响铁变色的化学因素有很多,主要有离子的浓度、单宁含量、酸碱度、含水率、氧气等。水、铁、酚类物质是发生铁变色的必要条件。当土壤中的铁离子进入到木材中,与木材中的酚类物质中的羟基发生反应,生成黑色物质,该反应在氧的存在下反应迅速。影响铁变色的物理因素有时间、温度、光。有人曾做过这样的试验:采用与铁溶液和铁粉两种接触方式对33种木材进行变色实验。在与铁溶液接触时所有式样在45秒内变色,有13种木材一旦接触,立即变色。与铁粉接触导致木材变色所需的时间为前者的两倍。^①式样变色所需要的时间与其变色程度是有一定关系的,在变色的初始阶段,木材的变色程度随着时间的增长而增大,随后变色程度几乎保持恒定,与接触时间似乎无关。由于在黑暗的地方也能发生铁变色,因此光对铁变色影响不大。

二、木材脱色方法

在文物保护界,脱色工作更多的是集中在对竹筒脱色的研究方面。长期以来,文物工作者尝试了多种脱色方法对竹筒进行脱色,如草酸法、双氧水法、连二亚硫酸钠法等。利用这些方法解决了许多竹筒的脱色问题,但在这些脱色剂的使用过程中也出现了一些问题,如脱色后的返色、脱色剂对文物材质的损害等问题。本人在对竹筒的变色研究中指出:竹筒的变色主要是金属离子尤其是铁离子造成的,采用螯合剂的方法对铁离子进行脱除,可以使竹筒的颜色得到恢复。近几年,随着文物保护理念的进步,木器的变色研究与脱色工作也已进入到人们的研究领域。这些研究主要集中在以下几个方面:

1. 二氧化氯脱色法^②

二氧化氯脱色的原理在于二氧化氯遇水能迅速分解,生成多种强氧化剂如 HClO_3 、 HClO_2 、 HClO 、 Cl_2 、 O_3 、 H_2O_2 等,这些氧化物组合在一起产生多种氧化能力强的活性基团,它们可以有效除去苯酚、铁离子、锰离子等金属离子、氧化羰基等显色基团,并

^① 段新芳:《木材颜色调控技术》,中国建材工业出版社,2002年。

^② 高峰:《饱水木器的二氧化氯脱色实验研究》,2002年文物保护技术研讨会,中国文物研究所。

且二氧化氯可以高效杀灭引起木器变色的褐腐菌、白腐菌等真菌。

2. N—乙基吡咯烷酮脱色法^①

N—乙基吡咯烷酮能吸附铁离子，它对铁显色物质的吸附效率与 N—乙基吡咯烷酮的浓度及溶液温度有关。N—乙基吡咯烷酮还能对木材中的其他显色物质如某些酚类物质氧化变成的醌类物质具有吸附作用，从而降低显色物质对木材颜色的影响。

表1 墓葬土样中微量元素的含量分析

Element	k—速率	ZAF	原子%	元素 (wt%)
Na—K	0.0030	2.620	0.76	0.79
Mg—K	0.0069	1.881	1.17	1.29
Al—K	0.0622	1.575	7.99	9.80
Si—K	0.1879	1.478	21.75	27.76
P—K	0.0000	1.742	0.01	0.01
S—K	0.0002	1.492	0.02	0.03
Cl—K	0.0007	1.396	0.06	0.10
K—K	0.0175	1.229	1.21	2.15
Ca—K	0.0066	1.168	0.43	0.78
Ti—K	0.0000	1.220	0.00	0.00
Cr—K	0.0022	1.194	0.11	0.26
Mn—K	0.0038	1.229	0.19	0.47
Fe—K	0.0553	1.209	2.64	6.69
Co—K	0.0026	1.234	0.12	0.32
Pt—L	0.0123	1.778	0.25	2.19
Ba—L	0.0068	1.440	0.16	0.98
Cu—L	0.0012	2.713	0.11	0.32
Zn—L	0.0013	2.406	0.11	0.32

3. EDTA - 2Na 螯合法

EDTA - 2Na 是常见的螯合剂。以泗阳汉墓刚出土的木材为式样，首先对墓葬中的土样和木样中的微量金属元素的含量进行了分析，见表一、表二。从表中可以看出土样中的铁离子含量与木样中的铁离子含量比较高，且数值相近。说明在漫长的埋藏岁月中，土壤中的铁离子会漫漫渗透到木材中。结合以往我们对竹筒变色原因的研究结果，我们怀疑木材的变色与铁元素有很大的关系。为此我们将一块颜色发黑的式样，一分为二，标号为 1#和 2#式样。1#式样进行脱色实验，2#式样未脱色。我们用螯合剂对 1#式样进行了脱色实验，将式样用自来水反复清洗，然后放在清水中浸泡一段时间后，再放

^① 卢衡：《PVPP 对出土古木浸渍液中 Fe^{3+} 显色物质吸附脱除的初步研究》，2002 年文物保护技术研讨会，中国文物研究所。

在1%的EDTA水溶液中,几个小时后取出,经过脱色处理的式样其颜色明显变淡,具有木材自然的色泽感。见图1、图2。采用ICP分析设备对脱色后的1#式样和未脱色的2#式样进行铁离子含量的定量分析,见表三,2#式样中铁离子的含量大远远高于1#式样。说明脱色后铁的含量大为降低,木材的颜色也得到恢复,说明铁离子的存在是影响木材变色的主要的因素。图3、图4是盱眙东阳汉墓木出土的木面罩脱色、加固处理前后的照片。

表2 墓葬木样中微量元素的含量分析

Element	k-速率	ZAF	原子%	元素 (wt%)
Mg—K	0.0038	2.027	0.77	0.78
Al—K	0.1347	1.649	19.98	22.21
Si—K	0.0390	1.716	5.79	6.70
P—K	0.0002	1.583	0.03	0.03
K—K	0.006	1.159	0.04	0.06
Ca—K	0.0048	1.092	0.32	0.53
Mn—K	0.0020	1.209	0.10	0.24
Co—K	0.0003	1.198	0.02	0.04
Cu—K	0.0159	1.228	0.74	1.95
Zn—K	0.0076	1.227	0.35	0.94
Ba—L	0.0015	1.377	0.04	0.21
Pb—L	0.0201	1.820	0.43	3.66
Fe—L	0.0192	3.115	2.60	5.97

表3 脱色和未脱色样品中铁离子含量的分析

样品号	铁离子含量 ($\mu\text{g/g}$)
1#	33.7
2#	74.3

1#样品: 脱色样品 2#样品: 未脱色样品

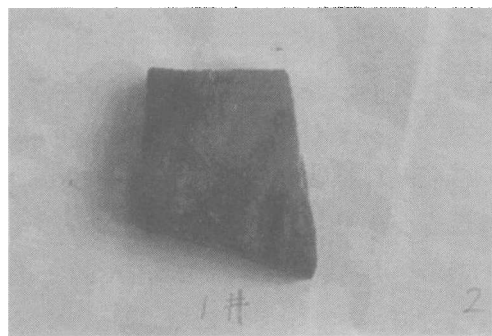


图1 1#木样脱色前

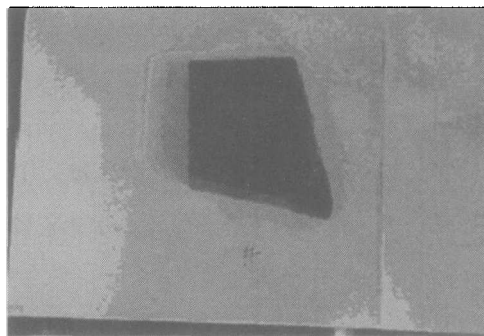


图2 1#木样脱色后

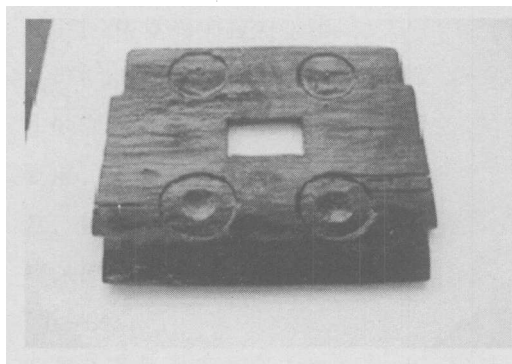


图3 盱眙东汉墓木面罩
脱色前（饱水状态）

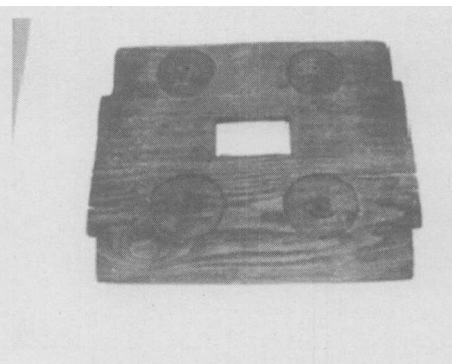


图4 盱眙东汉墓木面罩
脱色、加固后（已干燥）

三、讨论

1. 一般的墓葬密封性都很好，因此考古发掘出土的木材在埋藏环境中不会受到真菌的侵蚀，可排除微生物变色的影响，此外也不大可能存在物理变色和酸碱变色的影响。因此在埋藏环境中木质文物的变色主要是金属离子尤其是铁离子影响木材的变色。

2. 文物出土后，环境因素发生了很大的变化，温湿度、氧气、光照等因素都可能使木材发生快速的化学反应，从而影响木材的颜色。此时的变色是几种因素协同作用的结果，但从对木材色泽的影响程度上来看，铁变色仍是主要因素。

3. 在对木材进行脱色时，人们对考古发掘的木材与现代木材、现代纸张的脱色的要求是有所区分的。考古木材由于埋藏年代的久远，埋藏环境的不同，木材的变色程度差别很大，无论采用什么方法进行脱色，都不可能恢复到如新材一般。原则上讲对考古木材的脱色只要能够清晰地呈现出上面的历史信息及木材的纹理即可，使用的化学试剂对木材的组织结构及化学成分造成的破坏要尽可能的小，因此不主张使用对木材损伤较大的化学药剂。

（作者单位：南京博物院）