

出土竹器的保护和脱水动力学

陈中行

一、出土竹器的现场保护

考古发掘出土的竹器，如竹简、竹牍、竹扇、竹席、竹筍、竹帘、天平衡杆、笔等，都呈饱水状态，相对含水率 100% 以上。由于地下水和其他自然因素对它们的长期作用，它们的外形和内部结构发生了变化，强度下降，有些器物一触即溃。因此，做好这类文物出土时的现场保护是十分重要的。

竹简在墓中保存状况比较复杂，墓葬出土的竹简主要分布在两处：一处在棺内，如云梦秦简；另一处在边箱，如江陵凤凰山 168 号墓汉简，望山一、二号墓楚简。当发现棺内有竹简时，首先应将棺内的水分排除，取走棺中它类文物和尸骨，然后小心拆除四周棺壁，根据竹简位置进行分组、编号、绘图、照相后取竹简。竹简的取法：把有一定弹性的塑料板小心地、缓慢插入竹简的底部，待它全部移到塑料板上后，再将塑料板移动到一块五夹板上，然后把五夹板安放在垫有塑料薄膜的木框中并在竹简上盖一块吸饱水的泡沫塑料，接着将木框内的塑料薄膜从四周围盖在泡沫塑料上。墓坑边箱的竹简的取法与此相同，要注意的是必须把竹简周围文物清理走后才能取它。竹简取出后，要抓紧清洗处理。清洗的方法是：准备三个搪瓷盘，一号盘内盛放 5%~10% 草酸溶液，二号盘内盛满蒸馏水，三号盘内底部铺一块吸饱了蒸馏水的泡沫塑料。竹简按顺序编号，将竹简放入一号盘中，此刻我们将看到它的颜色由褐色或黑色转为米黄色，显出竹篾本色，简文逐渐清晰可辨（草酸对木草纤维类物质有漂白作用）。竹简上残留脏物可用软毛笔轻轻刷去。竹简在草酸溶液中停留时间不得过长，一旦文字显出，应立即移至二号盘中，反复漂洗，漂净后的竹简安放到三号盘内泡沫塑料上。竹简放满后，把一块吸收蒸馏水的薄泡沫塑料盖在竹简上，上面再盖一块塑料薄膜。还有一种竹简的保存方法：漂净后的竹简置入含有蒸馏水的硬质玻璃管中，管中蒸馏水高出竹简 5cm，管口用橡皮塞盖紧，并用石蜡密封。

竹席，一般盖在内棺或外棺上，陪葬竹席则在边箱中。竹席的取法：墓坑内有水，

可借助水的浮力，把竹席慢慢移到富有弹性的塑料板上，使塑料板倾斜从水中抽出，竹席即紧贴在塑料板上，然后用一块吸饱水的泡沫塑料盖在竹席上，用木板或玻璃板从两面夹住竹席；墓内无水，可用塑料薄膜插入竹席底部，使竹席躺在上面，提起薄膜四角，将竹席托出墓坑。

竹筴出土时的情况比较复杂，应慎重对待。竹筴的取法：将一块具有弹性的硬质塑料板插入竹筴底部，拉动塑料板，移到五夹板上，然后几个人同时抬起五夹板，竹筴即可取出。取出的竹筴用湿的塑料薄膜包紧，送实验室脱水定形。

马山楚墓曾出土彩绘竹扇一件。这把竹扇出自头箱，它直立并紧贴在墓壁上，为完整地保护好这把竹扇，先由一人用手紧紧按住竹扇上面一个角和下面的扇把，另一人用裱画用的竹篾将扇面与墓壁逐步剥离，把竹扇平放到特制的木框内。框内衬以塑料薄膜，薄膜上放上湿的宣纸和滤纸，用吸饱水的泡沫塑料盖上，再包上一层塑料薄膜，送实验室脱水定形。

二、饱水竹器的脱水处理

（一）竹筴的脱水处理

关于采用醇—醚法和醇—醚—树脂连浸法脱水定形竹筴的工作已有报道，本文不再赘述。下面我要介绍的是采用明矾法脱水处理后的竹筴如何进行再处理的情况。

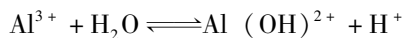
1965 年我省江陵望山一号墓出土了一批珍贵竹筴，根据实验一室记录有人用下列方法对其中 60 多枚竹筴做了脱水处理：

- 1) 用蒸馏水漂洗竹筴；
- 2) 漂净后的竹筴用过氧化氢溶液，高锰酸钾漂白；
- 3) 漂白后的竹筴在饱和的明矾水溶液中蒸煮几小时，取出竹筴，竹筴被明矾加固定形；
- 4) 将明矾加固定形后的竹筴放置在玻璃管中。

1972 年，我调湖北省博物馆，发现处理过的竹筴上泛出一层白霜，并有大量黑色斑点夹杂在中间，像烤焦的一样，多数竹筴有大小相间的裂缝，竹筴已开始毁坏。为抢救这批珍贵文物，经国家文物局批准，我们对这批竹筴做抢救性处理。

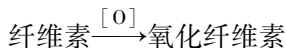
用明矾渗透加固脱水饱水竹筴在短时间内是看不到它的破坏作用的。那么为什么经若干年后，明矾脱水加固的竹筴发生了破坏性变化呢？弄清这个问题对我们再设法处理这批竹筴是有益的。明矾是硫酸铝钾的俗称，分子式为： $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，它无色八面晶体，密度 1.75 克/厘米³，有酸涩味。它在 92.5℃ 熔化，熔于它自己的结晶水

内。它的溶解度随温度上升而增大, 接近沸水时, 它能随便溶解。明矾溶于水时, 溶液呈酸性, 有水解作用。



纤维素是构成竹子的骨架, 竹子的纤维素巨分子是细胞膜的主要成分。纤维素大分子在酸性条件下能发生水解, 使大分子解聚, 造成细胞膜解体。经明矾处理后的竹筒, 虽然从表面上看来已脱水加固, 但实际上潜伏着危机, 因渗透至竹筒内的明矾要吸收水分, 武汉地区空气的含水率较大, 竹筒中的明矾不断吸收空气中水分, 引起明矾的解离, 放出氢离子 $[\text{H}^+]$, 使竹筒处于酸性介质中, 久而久之, 造成竹筒结构的解体。另一方面, 由于竹筒吸收空气中水分过程中, 在没有达到平衡含水率时, 它的表面含水率和内部含水率并不一致, 存在含水率自表面至内部由大到小的分布梯度, 明矾必然从内部向外渗出, 形成明矾在竹筒中分布不均, 产生应力, 造成竹筒泛白开裂。

实验记录上用过氧化氢溶液 (H_2O_2) 和高锰酸钾处理竹筒的方法也是不妥的。纤维素化学式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, n 约为 100 ~ 200, 6000 ~ 10000, 结构式常简写为 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$, 纤维素分子是以 β -1.4 甙键相连接的葡萄糖基直链。在氧化剂, 如 O_3 , H_2O_2 , 稀 HNO_3 , KMnO_4 等存在下, 纤维素可起氧化反应生成氧化纤维素。



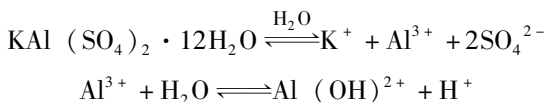
氧化纤维素系复杂的氧化产物混合物, 氧化反应中, 纤维物质机械强度降低, 链破裂。竹筒经过过氧化氢溶液和高锰酸钾处理其结构必然遭到破坏, 产生断裂或开裂。

纤维素属于生物高分子化合物, 生物高分子结构的可变性是有限度的, 超过一定限度就会引起高分子性质的改变和活性的丧失, 通常称之为变性。很多因素可引起生物高分子变性, 如热、极端 pH、高离子强度以及各种表面活性物质。

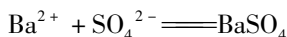
为了挽救这批竹筒, 我们采取了下列实验手段:

1. 除去竹筒中的明矾并使之回到饱水状态

将竹筒浸泡在 60℃ 的蒸馏水中 (保持恒温), 浸泡时间为三周, 每三天更换一次蒸馏水。此间, 竹筒周围水域出现白色絮状物, 表明明矾溶入水中:



取 2 毫升这种水溶液, 置于试管中, 加入几滴 BaCl_2 溶液, 即产生白色沉淀:



到第三周后, 浸泡液中检不出 SO_4^{2-} , 表明竹筒内已没有明矾了,

以后, 将竹筒继续浸泡在室温蒸馏水中, 时间为三个月, 每半个月换一次新鲜蒸馏

水。经上述方法处理后的竹筒呈柔软状态，色泽可恢复到正常的淡黄色。

2. 竹筒的脱水处理

对这批竹筒的脱水处理采用醇—醚法，考虑到它们受过明矾、过氧化氢溶液及高锰酸钾的侵蚀，其纤维结构破坏较为严重，在进行脱水处理时，工艺上做必要的变动：

①用长度和宽度合适的玻璃条夹住竹筒，捆扎棉线的抽力适当减少。②乙醇置换竹筒中水时，浓度从 5% 开始并应缓慢递增。③乙醚置换乙醇时，浓度也从 5% 开始，也宜缓慢递增。④竹筒中乙醚脱逸速度要慢，可在乙醚蒸汽中进行。⑤竹筒干燥后半年才能从玻璃条中取出，并应立即用有机玻璃将它封装保存。

（二）竹席的脱水处理

江陵望山一、二号墓，沙这塚一号墓，凤凰山 8 号墓，马山楚墓及圻春明墓相继出土了一批竹席。出土竹席一般可分为两类，一类是彩绘或素色的细篾竹席，篾片宽 1mm，厚 0.5mm，花纹各异，编织极精，厚薄均匀。另一类是粗席，篾片宽达 5mm，席缘编成多层，宽达 3mm，厚薄不一，这类竹席大都在内棺临床之上，作为垫尸之用。

根据竹席面积大小和它的强度，决定其脱水方案。面积大、强度好的竹席可自然脱水，面积小、强度差的竹席用高分子材料加固脱水，现将两种方法分述如下。

1. 高聚物加固脱水

我们采用武汉家具厂生产的脲醛树脂胶合剂加固脱水竹席。尿素甲醛树脂胶合剂的制造是将一定量的尿素与甲醛水溶液在微酸性介质中进行缩聚到一定程度后，中和其酸性，用真空脱水至适当黏度，便成流体的胶合剂。此胶合剂可用氯化铵 NHCl 作硬化剂。脲醛树脂胶合剂胶着力强，耐水性强，又不受微生物、霉菌等的破坏，因此用来加固脱水竹席十分适宜。

竹席脱水步骤如下。

1) 把竹席置于有一定弹性的塑料薄板上，放入水槽中，向槽中加入 2% 草酸溶液，液量以高出竹席 1cm 为宜，浸泡 3~5 分钟，然后倒去酸溶液，再向槽中注入蒸馏水，漂洗竹席，如席面上脏物厚实，可用软毛笔轻轻刷洗，此时竹席色泽呈米黄色。

如色泽不正，可重复上述操作，直至竹席色泽达到正常为止。

2) 经上述处理后的竹席从水槽中取出（仍置于塑料薄板上），放在平整的桌面上，用滤纸吸去表面水分。

3) 在脲醛树脂中加入 4% 氯化胺, 充分搅拌, 备用。

4) 将一张比竹席稍大的宣纸裱在涂有凡士林的厚质玻璃板上, 把配制好的脲醛树脂十分均匀地涂刷在宣纸上。

5) 把竹席较差的一面贴在宣纸上, 盖上一块薄塑料板, 轻轻挤压塑料板, 使脲醛树脂从竹箴间隙中透到箴片上, 然后揭走塑料板, 用滤纸吸出多余的树脂, 待脲醛树脂开始硬化时, 将一块干净的塑料板盖在竹席上, 再在塑料板上放一块厚玻璃板, 并在它的上面加重物压紧。

6) 每天揭开塑料板一次, 用喷雾器向竹席表面喷蒸馏水, 以稍微润湿竹席为宜, 喷水时间为 10 天, 以后每隔三天喷一次水, 一个月后停止喷水。经二个月, 脲醛树脂全部硬化, 竹席加固定形, 取出竹席, 擦去宣纸表面的凡士林, 用有机玻璃板封装。

72 年用此法脱水定形的江陵望山一号墓竹席, 曾去日本、罗马尼亚等八个国家展出, 情况良好。

2. 自然干燥法

具有一定弹性和强度的竹席可用自然干燥法进行脱水处理。1974 年, 我省圻春明墓出土一床完整竹席, 采用自然干燥法, 历经 8 年, 现已脱水定形。方法是: 截取一根与竹席宽度相同的木棍, 木棍上卷上几层旧报纸, 再在报纸上卷上几层宣纸, 然后将竹席小心卷到木棍上, 最后卷上一层塑料薄膜, 用棉绳扎紧, 放在阴凉处, 候其缓慢脱水定形。

三、竹类文物脱水动力学

(一) 竹器自然干燥动力学

我们先看竹箴自然干燥的情况: 取长 5 厘米, 宽 0.5 厘米, 厚 0.1 厘米的出土饱水竹箴, 让其自然干燥 (武汉, 六月)。一天后竹箴开始横向收缩, 二天后出现卷曲, 三天后竹箴全部脱水, 但严重卷曲, 横向收缩至原宽的 $\frac{1}{2}$ 。

出土竹器在饱水状态时不发生收缩, 原因是: 植物细胞膜是一种很容易透水的薄膜, 水渗入细胞中产生相当大的压力, 这压力将细胞膜稍微撑紧, 并使它继续保持紧张状态。

竹箴开始干燥时, 其水分虽然减少, 但如果含水率仍在纤维饱和点以上时, 任何部

分皆不收缩。当竹箴的表面含水率降至纤维饱和点以下，此时竹箴内部水分向表面移动。当表面的蒸发量较水分由内部向表面的移动量为大时，不论内部尚含若干水分，而表面的含水率一定先降至纤维饱和点以下。当竹箴表面含水率自纤维饱和点再行降低时，内部含水率尚未降至纤维饱和点以下，竹箴表面结构细胞中的渗透压大大降低，而其表面张力因收缩的增加而增加，表面张力超过竹箴本身组织的结合力时，则发生表面收缩和开裂。

如果我们能求出自然干燥时竹箴表面至内部含水率的变化，即水分分布梯度，那么就可以分析水分在竹箴中的移动情况（图1）。

从曲线中我们可以得出结论：①竹箴表面含水率和内部含水率分布梯度大，也即含水率曲线陡直，则必发生过甚的内部压缩力和表面张力，干燥时表面硬化过快，发生开裂和收缩是不可避免的。②表面和内部含水率即使很大，但如含水率曲线缓和，不产生过甚压缩力和表面张力，则表面硬化不会过早，可避免开裂和收缩。

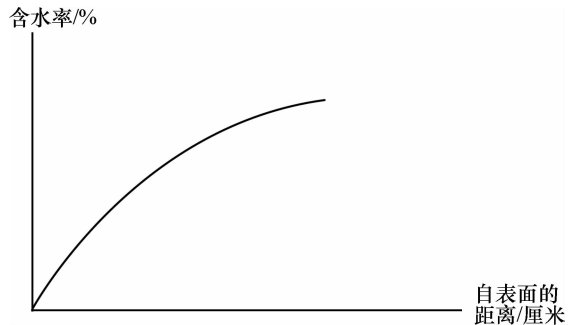


图1 竹箴干燥时含水率曲线

如果竹箴发生表面硬化，并产生开裂和收缩，而干燥又继续进行，则将产生下列现象：外部受内部的影响，不能自由收缩，且外部由于含水率再行减少而更行硬化，内部因干燥继续进行而开始收缩（细胞中水分减少，渗透压降低）。由于外部表面张力向内部的压缩和内部自身的收缩，所以内部很容易收缩。当干燥继续进行，水分的倾斜虽然缓和，但内部的收缩较外部为大，此时内部的收缩力对外部发生作用。外部既经硬化，同时内部水分大于外部，含水率较高，所以不能与内部同时收缩，并产生应力阻止内部收缩。这种情况，竹箴必然出现弯曲。

（二）干燥理论

在一定温度和湿度的空气中，竹箴自由干燥，假定只考虑一个干燥平面，根据 Fick 定律，可给出干燥速度：

$$\frac{dQ}{dt} = -AD \frac{dR}{dX}$$

式中， A ——干燥面积；

D ——水在竹箴中扩散系数；

$\frac{dR}{dX}$ ——含水率梯度。

因

$$-\frac{dB}{dx} = \frac{R_{\text{内}} - R_{\text{外}}}{L}$$

式中, L ——内部至外部距离;

$R_{\text{内}}$ ——竹箴内部含水率;

$R_{\text{外}}$ ——竹箴外部含水率。

有

$$\frac{dQ}{dt} = AD \frac{R_{\text{内}} - R_{\text{外}}}{L}$$

分析竹箴干燥动力学, 要实现其脱水的理想要求, $\frac{dQ}{dt}$ 应是恒值, 也即含水率梯度

$\frac{R_{\text{内}} - R_{\text{外}}}{L}$ 必须恒定, 这可使 $\frac{dQ}{dt} \rightarrow 0$ 来实现。单根竹筒的脱水实现这个要求是困难的, 因

水在竹筒中由内部向外部扩散速度较慢, $\frac{R_{\text{内}} - R_{\text{外}}}{L}$ 很难恒定。对于面积较大的竹席的脱

水, $\frac{dQ}{dt} \rightarrow 0$ 比较容易做到, 如像上面讲到的用塑料薄膜脱水竹席的方法。

(三) 醇醚法脱水竹筒动力学

用醇醚法对竹筒脱水的要点是: 用醇 (浓度逐步递增) 置换竹筒中水, 再用醚 (浓度逐步递增) 置换竹筒中醇, 最后挥发竹筒中醚。

我们首先讨论醇置换竹筒中水时, 醇在竹筒中扩散速度。根据 Fick 定律:

$$\frac{dQ}{dt} = AD \frac{C_{\text{内}} - C_{\text{外}}}{L}$$

式中, $\frac{dQ}{dt}$ ——醇溶液在竹筒内扩散速度;

$C_{\text{外}}$ ——浸泡醇溶液浓度;

$C_{\text{内}}$ ——竹筒内部醇溶液浓度;

A ——扩散面积;

D ——扩散系数。

实际上, $C_{\text{外}} \geq C_{\text{内}}$, 上式可化简为

$$\frac{dQ}{dt} = AD \frac{C_{\text{外}}}{L}$$

在一次醇溶液浸泡竹筒过程中, $C_{\text{外}}$ 为恒值, (竹筒中水分被置换到浸泡液中, 这对 $C_{\text{外}}$ 的影响可忽略不计), 则 $\frac{dQ}{dt}$ 也为恒值。 $C_{\text{外}}$ 虽经几次增大, 最后一次用无水乙醇浸泡, 由于每一次浸泡液 $C_{\text{外}}$ 都可视为恒值, $\frac{dQ}{dt}$ 都为恒值, 故竹筒不会发生收缩、变形等现象。

同上理由, 用浓度逐步增大的乙醚置换竹筒中乙醇时, 对竹筒也无影响。

在二级置换竹筒中醚的过程中, 我们在实际操作时, 采用 $C_{\text{醇}}$ 、 $C_{\text{醚}}$ 递增的办法, 根本目的是使 $\frac{dQ}{dt}$ 为恒值, 这是竹筒脱水成败的关键之一。

以下再讨论乙醚从竹筒中挥发动力学。

根据 Fick 定律:

$$\frac{dQ}{dt} = AD \frac{R_p - R_m}{L}$$

式中, A ——挥发面积;

D ——乙醚的竹筒中扩散系数;

R_p ——竹筒内含乙醚率;

R_m ——竹筒外部含乙醚率;

L ——竹筒内部至外部距离。

在自然挥发时, $R_m \cong 0$ 。

在封闭式或加乙醚挥发时, $R_p \geq R_m$ 。

故上式可简化为

$$\frac{dQ}{dt} = AD \frac{R_p}{L}$$

由于乙醚极易从竹筒内部扩散至竹筒外部, 因此 $\frac{dQ}{dt}$ 可视为恒值, 在自然挥发时, 这个恒值极为重要, 在控制挥发时, $\frac{dQ}{dt}$ 可在极低值, 且更稳定。这就是竹筒用醇醚法脱水不产生开裂变形的理论依据, 实践证明是正确的。

竹筒、竹席等竹类文物采用高聚物脱水处理, 也可以用上述动力学原理作为分析、解释, 本文不再重复赘述。