

“小白礁 I 号”清代木质沉船构件的脱盐监测

杜靖¹, 金涛², 胡凤丹¹, 张弛¹, 朱铁权³, 詹长法³, 李乃胜¹, 贾政¹, 陈岳^{1*}

1. 中国文化遗产研究院, 北京 100029
2. 宁波市文化遗产管理研究院, 浙江宁波 315012
3. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东珠海 519000

摘要 “小白礁 I 号”是一艘沉没于清代道光(1821—1850)年间的远洋木质商船,其“中西合璧”的船体构造为社会所关注。脱盐保护处理主要采用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA-2Na 为水溶液, NaOH 配置成中性后,静水浸泡和去离子水循环相配合,周期性更换脱盐溶液的方式进行。选取浸泡脱盐中的“小白礁 I 号”典型船体构件作为持续监测观察样本,定期采集脱盐浸泡液样品,通过连续为期一年的分析检测,全面监控评估船体构件的脱盐情况。利用分光测色计检测木材样品表面颜色变化;扫描电镜-能谱(SEM-EDS)观察木材样品微观形貌及元素变化;元素分析仪检测木材样品的硫元素含量、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测脱盐溶液的铁元素含量,评估以硫铁化合物为主的难溶盐脱除效果;离子色谱分析(IC)检测脱盐溶液中的阴阳离子含量,评估可溶盐的脱除效果。分光测色计测试结果表明,“小白礁 I 号”船体构件整体的色差变化趋势较为稳定,色差变化不明显。扫描电镜-能谱(SEM-EDS)测试结果表明,以球状颗粒形态存在的硫铁化合物明显减少,难溶盐得到了有效的脱除。元素分析仪、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测试结果表明,船体构件中硫含量降低到 1 Wt% 左右,脱盐溶液内的铁元素含量整体偏低,波动幅度不明显,且呈缓慢的下降趋势,后半段铁元素脱除率明显降低。离子色谱分析(IC)结果表明脱盐溶液中 SO_4^{2-} 含量很低,变化小。 K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 已经基本检测不到。 Cl^- 和 Na^+ 含量相对较高,是由脱盐试剂中含有这两种离子所致,停止投放试剂改换纯水浸泡可有效降低含量。 Cl^- 和 Na^+ 含量虽然有所波动,但在长达一年的时间内总脱盐量变化幅度较小,大量可溶盐已被脱除。

关键词 小白礁 I 号; 脱盐; 硫铁化合物; ICP-MS; 离子色谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3294-05

引言

“小白礁 I 号”是一艘沉没于清代道光(1821—1850)年间的木质商船,船体残长约 20.35 m、宽约 7.85 m,船体构件共计 236 件,主要有龙骨、肋骨及船壳板、舱室构件等,其“中西合璧”的船体构造为社会所关注^[1]。前期病害调查结果表明,“小白礁 I 号”船体构件表面存在大量的可溶盐和难溶硫铁化合物^[2]。

海水中含有大量的硫酸盐、碳酸盐等可溶性盐类,木质沉船经过长期的水下埋藏,吸收了大量的可溶盐,打捞出水后,保存环境急剧改变,可溶性盐类会随着溶解度的变化而反复发生溶解、结晶、再溶解的交替反应,引起纤维的疏解

和断裂,进而导致木材降解。同时,木质船体表面和内部易产生以 FeS 和 FeS_2 为主的难溶盐沉积物^[3],硫化化合物在水分和氧气的作用下会发生氧化还原反应,生成硫酸腐蚀船体; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 通过 Fenton 反应会导致有机质降解,直至船体崩溃^[4]。因此,脱除船体木材中的可溶盐以及以硫铁化合物是海洋出水木质沉船保护中不可或缺且非常重要的环节。

“小白礁 I 号”船体构件的脱盐方式主要以 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA-2Na 为水溶液, NaOH 配置成中性后,静水浸泡和去离子水循环相配合,周期性更换脱盐溶液^[5]。

以 2017 年 7 月 31 日为监测起点,选取浸泡脱盐溶液中的“小白礁 I 号”典型船体构件作为持续监测观察样本,定期采集脱盐浸泡液样品,通过对木材样品表面颜色、微观形貌及元素、硫元素含量以及脱盐溶液的铁元素含量、阴阳离子

收稿日期: 2020-08-28, 修订日期: 2020-12-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1521800)资助

作者简介: 杜靖,女,1989年生,中国文化遗产研究院馆员 e-mail: ldusts@163.com

* 通讯作者 e-mail: chenyeupd@163.com

含量进行连续为期一年的检测, 全面监控评估船体构件的脱盐情况, 为船体后续保护处理提供依据和建议, 同时为其他同类型木质船体脱盐监测提供借鉴。

1 实验部分

1.1 样品

根据含盐特点及船体构件保存状况, 从持续性监测样品中选择表面呈现红、黄、黑色构件残块各 1 件作为监测观察标本(表 1), 定期采集适量样品进行分析检测。

根据脱盐池形状尺寸以及文物位置, 在脱盐池固定 4 个持续性测试区域, 每次在测试区域随机采集脱盐浸泡液水样

3 次。

1.2 分光测色计分析测试

为了保证测试结果的稳定性, 在已选定的 3 件标本上固定测试点, 定期使用 bluetoothCM-700d 型分光测色计直接进行色度分析检测。

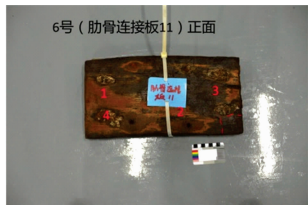
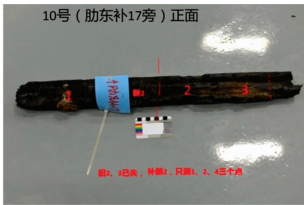

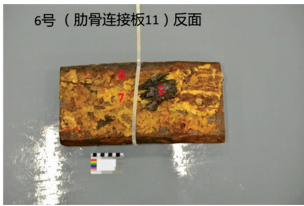
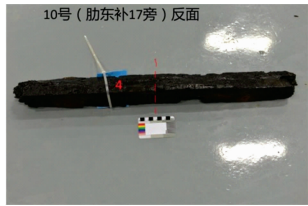
1.3 SEM-EDS 分析测试

在监测标本上切取小块状样品, 105 °C 烘至恒重, 冷却至室温后使用导电胶粘贴于制样品台, 表面喷金后进行测试。

使用 Hitachi S-3600N 型扫描电子显微镜, 并配合 EDAX 公司的 GENESIS200XMS 能谱仪对样品的局部进行表面的元素测试, 加速电压为 20.0 kV。

表 1 “小白礁 I 号”船体构件持续性观察标本

Table 1 Continuous observation specimens of Xiaobaijiao No. 1

样品编号	位置	样品描述	正面	反面
XBJ1	壳西 8-3/4 旁	红色糟朽的薄片	—	
XBJ6	肋骨连接板 11	黄色的薄片		
XBJ10	肋东补 17	黑色小长条		

1.4 元素分析仪测试

在监测标本上切取小块状样品, 105 °C 烘至恒重, 冷却至室温后使用玛瑙研钵研磨成粉末(200 目以下), 称量后进行测试。

测试所用仪器为 IsoPrime100 元素分析仪联机(IRMS-Vario EA); 测试分析模式为 C, N 和 S 模式; C, N 和 S 均是以国际标准为基准的校正结果, 氮是以空气为标准的校正结果, 碳是以国际标准的 V-PDB 为基准的校正结果。

1.5 ICP-MS 测试

将浸泡液样使用高纯水稀释 100 倍, 配制 2% 的 HNO₃ 溶液进行测试。测试仪器使用 PerkinElmer 公司生产的 Elan 9000 型高频耦合等离子体质谱仪, 扫描次数 20 次, 重复 3 次; 进样冲洗时间 45 s, 读取延迟时间 15 s, 样品在探测器停留时间 50 ms, 进样泵转速 26 r · min⁻¹; 样品室真空度低于 2 × 10⁻⁷ Pa, 保护气体为氩气, 气体压力为(415 ± 7) kPa;

冷却水压力为 45~65 kPa, 温度为(20 ± 2) °C。

1.6 离子色谱测试

将浸泡液样使用高纯水稀释 100 倍, 过滤后直接进样测定。

离子色谱仪采用日本岛津公司生产, 型号为 HIC-10A super IC 的离子色谱系统。阴离子测试条件, 淋洗液: 0.35 mmol · L⁻¹ Na₂CO₃ 溶液、柱温 45 °C、流速 0.8 mL · min⁻¹、柱压 11 MPa、进样量 60 μL。阳离子测试条件, 淋洗液: 0.70 mmol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液、柱温 40 °C、流速 1.0 mL · min⁻¹、柱压 3.7 MPa、进样量 60 μL。

2 结果与讨论

2.1 分光测色计分析测试

在监测标本平均浸泡 21, 128, 213, 303 和 395 d 时, 对

各监测点进行色差检测。根据 CIELAB 色彩空间值, L^* 值表示物体颜色的亮度($L^*=0$ 生成黑色而 $L^*=100$ 指示白色), a^* 值及 b^* 值表示物体的颜色对立维度, a^* 值负值指示绿色而正值指示品红, b^* 值负值指示蓝色而正值指示黄色。以浸

泡 21 d 时的色度值为基础, 通过 $L^* a^* b^*$ 色度值计算各监测点的 $\Delta E^* ab$ 值, 表征相应监测点的色度变化情况(图 1), 则

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

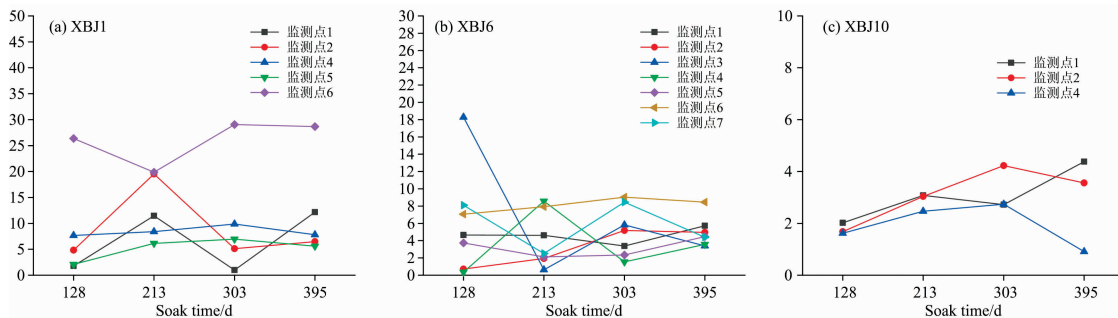


图 1 各样品监测点色差值的变化情况

(a): XBJ1; (b): XBJ6; (c): XBJ10

Fig. 1 Chromaticity of XBJ1, XBJ6, XBJ10

(a): XBJ1; (b): XBJ6; (c): XBJ10

由色差变化情况可见, XBJ1 样品监测点 1 变化幅度较大, 点 6 整体偏高, 整体变化幅度较小; XBJ6 样品除点 3 在浸泡 128 d 时数值偏高, 为 18.28 处, 其余监测点色差值变化均在 10 以内; XBJ10 样品的 3 个监测点色差值均在 0.91~4.38 之间, 色差变化趋势较为平缓。可以认为在本阶段的脱盐过程中, 使得木材表面颜色变深、或发红的硫铁化合物脱除情况已经较为稳定。

2.2 SEM-EDS 分析测试

监测标本浸泡 21 和 395 d 时的能谱分析结果见表 2, 显微结构分析对比见表 3。

表 2 船木构件样品能谱分析结果(Wt%)

Table 2 Elemental composition of the wood samples (Wt%)

样品编号	浸泡时间/d	C	O	Na	S	Cl	Fe
XBJ1	21	62.95	18.18	14.97	2.11	0.13	1.66
	395	75.34	17.41	0.75	5.22	0.32	0.96
XBJ6	21	65.18	17.6	0.25	3.49	0.1	13.38
	395	—	—	—	—	—	—
XBJ10	21	71.74	18.19	0.6	4.2	0.19	5.08
	395	70.12	21.91	2.60	2.15	2.97	0.25

由能谱分析测试结果可知, 木材样品的主要元素有 Na, Cl, Fe 和 S, 为埋藏过程中吸收及沉积的盐分。浸泡 395 d 后, Fe 和 S 元素含量明显减少, 其中 XBJ10 样品中的 Fe 元素含量由 5.08 Wt% 降低到 0.25 Wt%, 表明难溶的硫铁化合物得到了一定的脱除。

从显微结构图中可以看出, 浸泡 21 天时, 样品均有大小不一的不规则球状颗粒杂乱散落在木材中。395 d 后, 球状颗粒数量减少, 其中 XBJ6 样品前后对比为明显。利用能谱仪对 XBJ6 样品部分区域进行显微元素分析得知, 球状颗粒含有较多的 Fe 和 S 元素(表 4), 对比病害调查结果, 可

以判断为前期盐分脱除残余的硫铁化合物。球状颗粒数量的减少, 表明此阶段脱盐对木材中难溶盐的脱除有明显效果。

表 3 船木构件样品的显微结构分析对比

Table 3 Micro structures of the wood samples

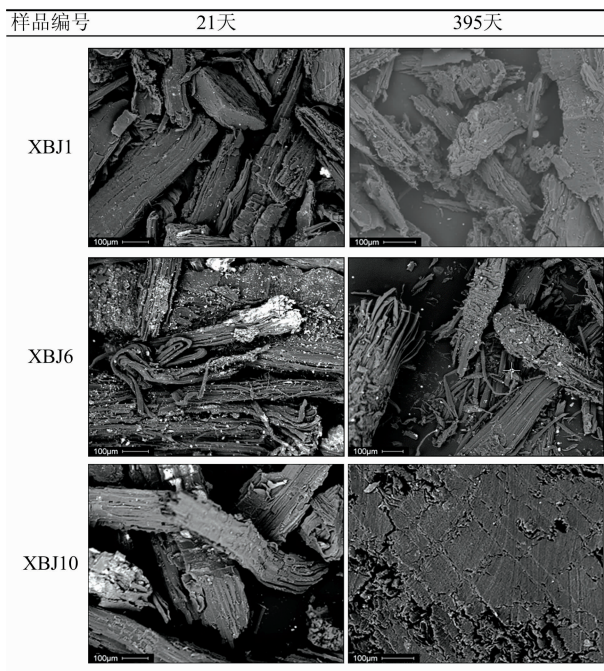


表 4 XBJ6 样品球状颗粒的元素组成(Wt%)

Table 4 Elemental composition of particles in XBJ6 (Wt%)

脱盐时间/d	C	O	Na	S	Cl	Fe
21	14.1	8.45	0.21	0.77	7.53	68.8
395	20.72	1.6	0.21	4.88	0	72.59

2.3 元素分析仪测试

通过对监测标本浸泡约 21, 213 和 395 d 时的元素分析仪检测可知, 3 件样品均含有硫化物, 经过一年的浸泡脱盐处理, 各样品硫含量呈现波动降低趋势, 其中, XBJ1 样品硫元素含量由 4.95 Wt% 降低到 1.02 Wt%, XBJ7 样品由 11.57 Wt% 降低到 0.4 Wt%, XBJ10 样品由 3.5 Wt% 降低到 1.17 Wt%。表明以硫化物为主要存在形态的难溶盐得到了有效的去除。

2.4 ICP-MS 和离子色谱测试

约每 30 d 采集脱盐浸泡液样进行 ICP-MS 检测, 每 15 d 采集脱盐浸泡液样作离子色谱分析检测, 根据 4 个监测区域的测试结果取平均值, 按照稀释比例还原, 计算处理前水样的铁元素含量及离子浓度, 结果见表 5、图 2。

由 ICP-MS 分析测试结果可见, 此阶段脱盐池溶液的铁元素含量已经较低, 最高含量仅为 $12.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 受脱盐试剂更换周期的影响, 脱盐池溶液的铁元素含量存在波动, 但总体呈缓慢的下降趋势, 浸泡 255 d 后, 铁元素脱除率明显降低, 最高含量仅为 $5.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫化物浓度基本达到平衡。

由离子色谱分析测试结果可见, 此阶段脱盐溶液中的 SO_4^{2-} 含量已经相对较少, 浸泡时即为最高含量 $279 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并在脱盐过程中持续缓慢地波动下降, 下降幅度较小, 表明 SO_4^{2-} 含量已经处于稳定状态。 Cl^- 含量相对波动较大, 在浸泡 127 d 时达到最高值 $2283 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而最小值仅为 $99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。每个浸泡周期内, Cl^- 含量波动范围较为小, 且大都呈现在下次更换浸泡液前达到较高值的趋势。这说明每个浸泡周期内, Cl^- 可以得到一定的去除, 但去除效率明

显降低。同时, 脱盐溶液中对木材保存有影响的 K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 已经基本检测不到。 Na^+ 含量相对较高, 范围处于 $544 \sim 1715 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 变化趋势与 Cl^- 含量基本一致。

表 5 各监测点脱盐溶液铁元素、阴阳离子含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Table 5 Anion and cation concentrations of desalting solution samples ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

脱盐时间/d	浸泡周期	Fe	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+
0	1	7.24	1380.87	278.85	1178.79
14	1	—	846.37	51.88	1318.34
20	1	12.24	1630.46	99.14	1266.58
39	2	—	1523.73	62.23	1154.05
52	2	6.71	1175.43	18.77	850.76
69	2	—	1726.13	28.29	1264.75
84	3	3.02	1364.34	18.26	999.25
95	3	—	1729.41	53.65	1338.26
109	3	5.98	1536.11	20.66	1098.71
127	3	—	2283.01	24.93	1715.44
141	4	3.12	1576.80	55.62	1083.19
168	4	7.61	1137.33	79.21	914.39
211	5	12.63	99.37	128.77	544.00
227	6	—	511.19	9.82	762.76
255	6	5.64	511.95	14.34	771.00
290	7	4.77	1235.72	11.00	990.94
323	8	0.90	819.65	7.33	662.98
350	9	3.97	2257.76	91.90	1170.65
378	9	2.07	1673.79	17.07	1324.35

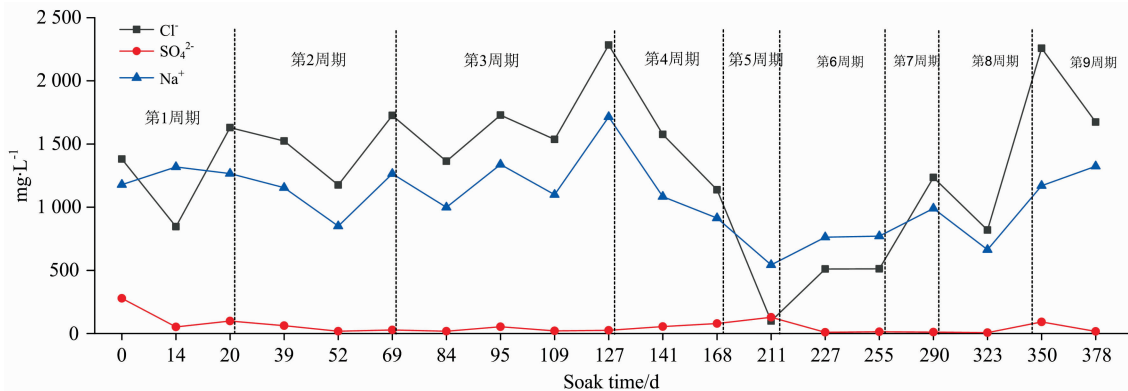


图 2 各监测点脱盐溶液阴阳离子变化情况 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 2 Anion and cation concentrations of desalting solution samples ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

从脱盐现场采集已配置的脱盐试剂, 经相同实验条件下离子色谱分析检测发现, 脱盐试剂中 Cl^- 含量最高时约为 $2074.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Na^+ 含量最高约为 $1364.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。接近于脱盐池溶液样品所含 Cl^- 和 Na^+ 含量。考虑到实际脱盐试剂配置误差及投放过程中水体流动、溶剂搅拌以及沉淀的问题, 可以认为现阶段脱盐溶液中所检测到的 Cl^- 和 Na^+ 基本为脱盐试剂引入, 木材本身的 Cl^- 和 Na^+ 含量已经很低, 可溶盐的去除方法有效。

3 结论

“小白礁 I 号”船体构件采用 EDTA-2Na 为络合剂进行保护处理, 效果显著, 船体构件整体的色差变化趋势较为稳定, 色差变化不明显。

目前, “小白礁 I 号”船体构件的硫化物得到了有效控制, 但硫化物的控制仍然是世界性的难题, 在木质船

体的保护处理过程中需要不断试验,根据具体情况探索适宜的技术工艺和解决方案。“小白礁 I 号”船体构件总盐分脱除量较为稳定,大量可溶盐已经被脱除,脱盐溶液中仍含有少量的 Cl^- 和 Na^+ ,是由脱盐试剂中含有这两种离子所致,可以采用停止投放试剂,使用去离子水静置浸泡结合循环水的方式继续进行清洗脱除。

“小白礁 I 号”船体构件在脱盐过程中出现化学试剂残留

现象,在其他木质船体的脱盐阶段也应注意这一问题,及时脱除脱盐试剂带入的可溶性盐类。

致谢: 本研究是中国文化遗产研究院与宁波市文化遗产管理研究院的合作成果之一,在研究过程中得到宁波市文化遗产管理研究院领导和各位同仁的鼎力支持,在此表示感谢!

References

- [1] Ningbo Research Institute of Cultural Relics and Archaeology, National Center for Underwater Cultural Heritage, Xiangshan Cultural Relics Management Committee Office(宁波市文物考古研究所,国家文物局水下遗产保护中心,象山县文物管理委员会办公室). “Xiaobaijiao I”——A Report of Underwater Archaeological Excavation at the Qing Dynasty Shipwreck Site(“小白礁 I 号”:清代沉船遗址水下考古发掘报告). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2019. 36, 155.
- [2] JIN Tao, LI Nai-sheng(金涛,李乃胜). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2016, 28(2): 92.
- [3] SHEN Da-wa, GE Qin-ya, YANG Miao, et al(沈大媧,葛琴雅,杨森,等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2013, 25(1): 82.
- [4] Yvonne F, Magnus S. Chem. Soc. Rev., 2006, (35): 399.
- [5] ZHANG Zhi-guo, LI Nai-sheng, TIAN Xing-ling, et al(张治国,李乃胜,田兴玲,等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2014, 26(4): 30.

Desalination Monitoring of Wooden Shipwreck Components of the Qing Dynasty Marine Shipwreck, Xiaobaijiao No. 1

DU Jing¹, JIN Tao², HU Feng-dan¹, ZHANG Chi¹, ZHU Tie-quan³, ZHAN Chang-fa³, LI Nai-sheng¹, JIA Zheng¹, CHEN Yue^{1*}

1. Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100029, China

2. Ningbo Municipal Institute of Cultural Heritage Management, Ningbo 315012, China

3. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519000, China

Abstract The “Xiaobaijiao I” shipwreck is a wooden commercial vessel designed for ocean-going, which sank in the Daoguang Reign of the Qing Dynasty (1821—1850 AD). Its hull structure of “the combination of Chinese and Western” has caught society’s attention. The desalination protection treatment mainly uses EDTA-2NA as completing agent. NaOH is prepared into a neutral solution, static water immersion and deionized water circulation are coordinated, and the desalting solution is changed periodically. In this paper, we used spectrophotometer, Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometer (SEM-EDS), Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Ion Chromatography (IC) to observe and test the characteristic hull components in desalting and the desalting solution samples of “Xiaobaijiao I” for one year, in order to evaluate the desalting effects. The spectrophotometer results showed that the overall color distinct trend of the hull components of “Xiaobaijiao I” is relatively stable, and the color difference changes are not obvious. Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometer (SEM-EDS) test results show that the iron sulfide in the form of spherical particles is significantly reduced, and the iron sulfide is effectively removed. Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) test results show that the sulfur in the components is reduced to about 1 Wt%, and the iron in the desalting solution is overall low, the fluctuation range is not obvious, and it shows a slow downward trend. The removal rate of iron in the half section is decreased. Ion Chromatography (IC) showed that the content of SO_4^{2-} in the desalting solution was very low and the change was small. K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} are undetectable. The relatively high Cl^- and Na^+ content is explained by the two ions in the desalting reagent. Stopping the reagent and changing with deionized water can effectively reduce the content. Although the content of Cl^- and Na^+ fluctuates, the total amount of desalination has a minor change over one year, and a large amount of soluble salt has been eliminated.

Keywords Xiaobaijiao I; Desalination; Iron sulfides; ICP-MS; IC

* Corresponding author

(Received Aug. 28, 2020; accepted Dec. 22, 2020)