

“南海 I 号”沉船木材的微束 XRF 面扫描分析

黄可佳¹, 杜靖², 朱剑^{3*}, 李乃胜², 陈岳², 武媛媛⁴

1. 北京联合大学考古研究院, 北京 100191
2. 国家文物局考古研究中心, 北京 100013
3. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽合肥 230026
4. 铂悦仪器(上海)有限公司, 上海 231600

摘要 “南海 I 号”是一艘南宋时期的木质商船, 沉没于我国广东省阳江市东平港以南约 20 海里处, 发现于 1987 年, 经多次水下考古调查后, 于 2007 年严格按照水下考古规范, 成功地将其整体打捞出水, 迄今为止中国境内发现的年代最早、船体最大、保存最完整的古沉船。由于在海底埋藏达 800 年之久, 因此船体及其所承载的木质文物, 在海水中盐份以及各种微生物的协同作用下, 发生了严重的物理化学和生物降解作用, 使得原有的木材成分大量降解流失, 木质纤维间的支撑力减少, 导致强度降低, 结构糟朽。硫铁化合物是海洋出水木材的重要病害来源, 因此铁、硫元素的含量、分布以及赋存状态, 对海底出水有机质材料的研究和保护具有重要的学术价值。由于制样和传统方法限制, 难以对出水木材中的铁和硫进行原位无损分析, 同时分析速度和测量成本亦是难以克服的困难。微束 X 射线荧光技术, 特别是基于常规 X 光管的微聚焦技术, 为该问题提供了便捷、快速、可靠、无损和低成本解决方案。基于此, 选择“南海 I 号”出水船体为研究对象, 应用最新的多导毛细管微聚焦 X 射线荧光光谱技术, 并结合拉曼光谱分析, 对出水木材中的铁、硫含量和分布进行了面扫描分析。结果指出, 样品中的铁、硫元素分布不均, 存在多种赋存形态, 揭示了元素分布特点和规律为研究水木材中硫、铁的来源、富集以及耦合关系等提供了线索。研究表明, 微束 XRF 技术可有效分析不规则、不均匀的饱水木材中不同部位铁、硫丰度, 在二维尺度上揭示元素的分布情况及其相关性。研究结果可为探讨海洋出水木材中的硫、铁及其化合物的沉积和循环机制以及相关文物保护和修复工作, 提供重要的科学支持和有益借鉴。

关键词 南海 I 号; μ -XRF; 面扫描; 饱水古木材

中图分类号: K876.6 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2930-04

引言

近年来, 随着“一带一路”战略的实施和水下考古事业的蓬勃发展, 沉船发掘和出水文物保护工作正逐渐成为相关研究的焦点内容^[1]。“南海 I 号”是一艘南宋时期的木质商船, 沉没于我国广东省阳江市东平港以南约 20 海里处, 是迄今为止中国境内发现的年代最早、船体最大、保存最完整的古代沉船。2007 年 12 月, 以整体打捞方式, 通过钢沉箱静压下沉和 underwater 穿梁后, 将 5500 吨的钢沉箱包裹的“南海 I 号”古沉船及其船货整体起吊出水, 然后移入专门为之建造的广东

海上丝绸之路博物馆(亦名水晶宫)内^[2]。

从世界范围来看, 这类大型古代沉船的修复和保护工作均缺乏经验。其中出水船体木材中的硫、铁及其化合物的循环、累积和脱除是世界性难题, 各国发现的海洋沉船均面临这方面的困扰^[3]。已有的研究表明, 长期海洋环境中的饱水木材中沉积的硫、铁及其化合物, 在原有环境改变后, 将会发生分解氧化, 生成硫酸以及各种硫酸盐, 而这一过程不仅将会对船体造成破坏, 严重时甚至可能导致船体本身崩解。但由于铁、硫的氧化还原敏感性、多价态、多存在形式以及多循环路径等特点, 导致其在海洋出水木材中的硫、铁沉积和循环机制非常复杂, 至今仍未完全揭示。

收稿日期: 2020-07-07, 修订日期: 2020-11-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1520201, 2020YFC150220), 财政部中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金项目(2018-JBKY-01), 北京联合大学科研项目(JS10202001), 教育部人文社会科学研究一般项目(19YJAZH130)资助

作者简介: 黄可佳, 1978 年生, 北京联合大学考古研究院副教授 e-mail: kejjia@buu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: zhujian@ustb.edu.cn

因此,在海洋出水木材中,铁和硫的含量和分布至关重要,将为木材的长期保存和修复工作提供至关重要的依据;但铁和硫的来源尚未完全厘清。目前的认识,铁主要来自船体本身,比如铁钉、铁锚或铁质船货等;而硫的来源较为复杂,普遍认为是自然环境造成的,随着埋藏环境、沉没海域或深度以及有机物情况等的不同而有所差异。无论如何,虽然含量或比例有所不同,已知的海洋沉船船体中均无一例外的含有高含量硫,但淡水中沉船却很少发现。因此,海洋埋藏环境显然是造成沉船木材中高硫的主因^[4]。

由于来源和环境不同,因此出水木材中的硫和铁在基体中的分布是不均匀的,这一不均匀性由于木材的生物材料属性而变得更加复杂。传统的成分分析方法,由于技术条件的限制,难以对这类木材或者生物材料进行有效的原位无损分析,特别是对硫这一类元素,更加难以有效测定。近年来,基于毛细管微聚焦技术的微束 X 射线荧光光谱(μ -XRF)为解决这一问题提供了重要手段。新 μ -XRF 技术不仅可以提供低至微米级光斑尺寸,可以在不规则、不均匀条件下,获取样品成分的二维分布信息;更加可贵的是,新型高速样品台

和高真空系统,提供了快速高效的分析手段,通过软硬件配合,几乎可以实现任何种类的有机、无机甚至液体样品的线、面扫描分析。

目前,虽然该技术在考古、文物保护领域已有所应用,但在海洋饱水木材中的使用条件和效用评估还少见报道^[5]。本工作选择颇具代表性的“南海 I 号”沉船木材,探索微束荧光技术在该类古代木质类材料不同应用场景有针对性的有效应用,对于扩展该技术在考古和文化研究方面的能力,以及扩展和深化相关光谱分析技术在海洋文物研究等方面的应用,无疑具有重要意义。

1 实验部分

样品来自“南海一号”沉船船体部分,由中国文化遗产研究院提供。经过评估,选择四个具有代表性的样品进行分析,取自船身不同部位,分别以 A, B, C, D 命名,样品情况如图 1 所示。

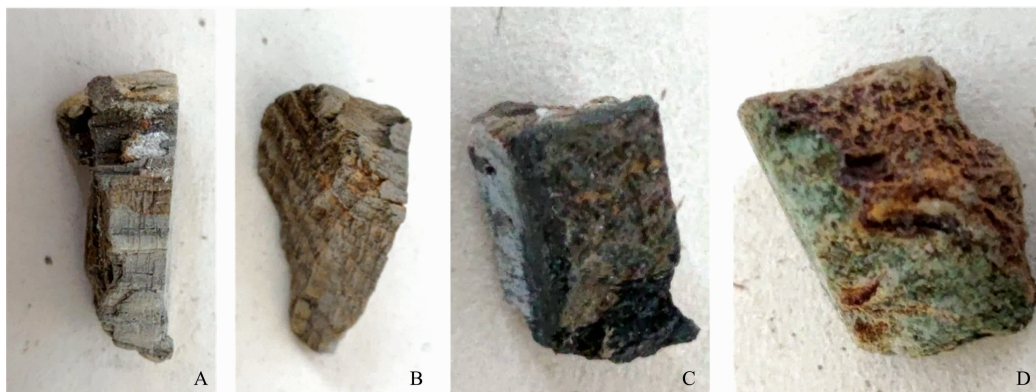


图 1 “南海一号”出水船体木材样品图(从左至右: A—D)

Fig. 1 Pictures of samples from “Nanhai No. 1” shipwreck

实验设备采用布鲁克公司出产的最新型微区 XRF M4 TORNADO PLUS。在多导毛细管聚焦和孔径管理系统帮助下, M4 可以提供最小至 $20\ \mu\text{m}$ 的光斑,配合其高速大型取样台和 ESPRIT 分析软件,可以为文物的原位无损分析提供更为灵活和精确的结果。更为可贵的是,由于其配置有大型真空系统,并首次将石墨烯代替传统的铍窗,极大提升了对轻或超轻元素的测定,为 S 的测定提供了重要保证。其他测试条件为:双硅漂移探测器(SDD),铑靶,工作电压 $50\ \text{kV}$,工作电流 $600\ \mu\text{A}$,真空光路。

拉曼分析使用堀场出产的全自动显微拉曼光谱仪,型号为 HORIBA XploRA PLUS,激发波长 $785\ \text{nm}$,到样品功率约 $1\ \text{mW}$,光栅 $1\ 200$ 刻线。

2 结果与讨论

四个样品代表典型船体情况。木材表面有明显侵蚀以及随部位和结构不同造成的颜色差异。为了获取原位数据,样品未经前处理,测试的每一个点都经过重聚焦,并且全部使

用 $20\ \mu\text{m}$ 光斑进行测试,尽量使各数据的测试条件一致,最大程度上消除测量误差。利用设备的面扫描功能,获得了铁、硫两种元素的二维分布情况,通过软件对数据进行校正、合成和处理,结果如图 2 所示。选择特征位置,进行拉曼光谱分析,分析结果如图 3 所示。

实验表明,在多导毛细管聚焦系统帮助下, X 射线在 $20\ \mu\text{m}$ 条件下依然可以获得稳定可靠的微聚焦,较好的展现了出水木材中铁、硫元素的二维分布情况。以往,实验室常规使用的电子探针、激光剥蚀等的微区技术对样品要求较高,无法进行无损检测,同时分析成本过高。微束 X 射线荧光分析,则能较好的克服这些问题,尤为适合考古和文保的工作。过去该方法主要被应用于基于同步辐射光源和全反射技术等方面,基于常规 X 射线光管的效果欠佳。近年来,随着多毛细管和大面积硅漂移探测器等技术的成熟,微束 XRF 技术获得了极大进步;本实验表明,在不同情况的出水木材中,所关心的铁、硫元素的二维分布都可以较为清楚明确的表现,特别是对硫元素测定的可行性和可靠性,为今后科技考古和文保工作奠定了重要基础。

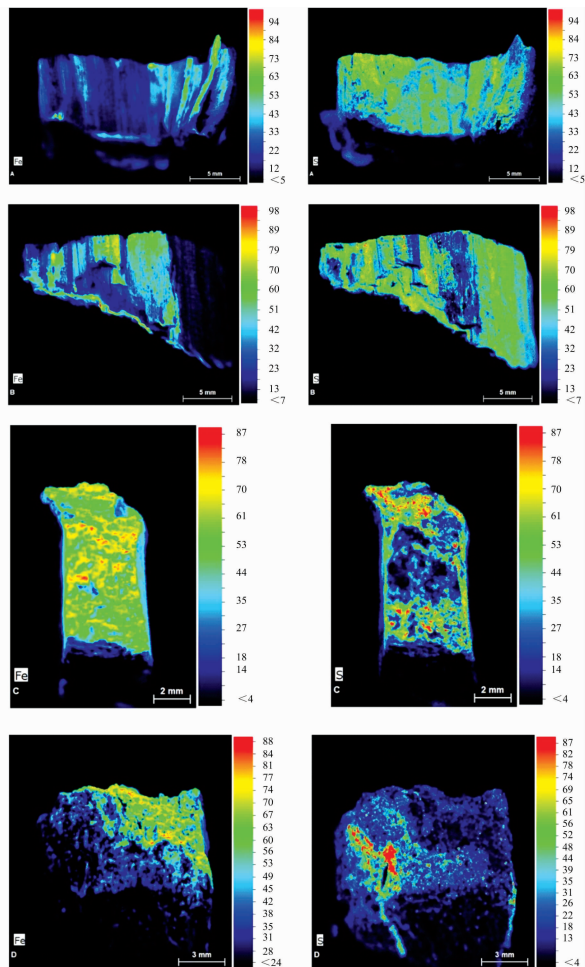


图 2 “南海 I 号”沉船出水木材中 Fe, S 面扫描结果
(从上至下为样品 A—D)

Fig. 2 Mapping results by μ -X-ray fluorescence for waterlogged archaeological wood from “Nanhai No. 1” shipwreck

南海一号出水木材的铁、硫二维分布结果表明,铁、硫元素在不同样品和样品不同部位分布情况有所不同。总体来看,铁的分布主要富集在样品的外层表面,内部情况较少,这一结果暗示含铁污染物主要来自于外部。但样品 C 和 D 中,铁在表面的分布极为不均匀,出现局部斑点状富集情况,比照样品后,认为这与木材内部胶结化,孔隙变小,污染物难以侵入而集中于表面有关。

硫的情况则较为复杂,不同样品差异较大。过往研究认为,海下饱水木材中硫主要分为有机硫和无机硫两大类,而硫的地球化学行为与重金属形态转换和生源因素循环等相关。样品 A 和 B 中,可以发现硫含量内外分布较为均匀,仅在局部表面小区域有富集。在样品 C 中,表面出现了与铁元素类似的斑点状富集,但值得注意的是,硫与铁的富集区域并不重合,甚至在高铁区域,硫的含量极低。一般认为,硫化铁化合物在海洋有机质文物中大量存在,与海水中的硫酸根离子生成的 HS^- 与溶解的 Fe^{2+} 反应生成铁的硫化物有关。但样品 C 的情况表明,除了与铁反应外,南海一号船体木材中,硫元素还存在多种赋存方式以及不同循环沉积与反应产物。

为了进一步确认,结合面扫描分析的结果,对局部不同区域进行了拉曼光谱分析,进而确认硫和铁的化合物情况。拉曼结果显示(见图 3),高硫区域的硫主要是单质形式存在,如图 3(a)所示,而高铁区域检测出与针铁矿有关的峰^[6],如图 3(b)所示。拉曼光谱验证了硫和铁元素的面扫描结果,进一步说明样品表面,危害较大的铁硫化合物不是主要赋存状态,这可能与硫化铁化合物在富氧环中的不稳定性有关^[7]。此外,由于单质硫等属于硫化物氧化的中间产物 SOIs (sulfide oxidation intermediates, SOIs),可以指示海洋沉积环境中硫循环的过程与反应情况,具有非常重要的指示意义^[8]。分析表明,结合成分和物相分析,可以为研究海洋饱水木材中硫、铁病害机理,以及下一步脱铁除硫工作提供帮助。

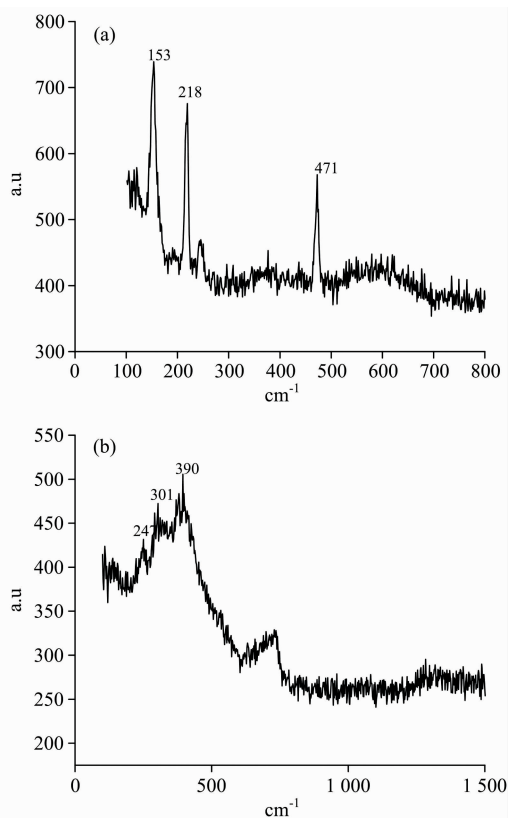


图 3 部分高硫和高铁区域拉曼分析结果

Fig. 3 Results of Raman analysis in relevant parts of waterlogged wood

3 结 论

随着多毛细管技术的成熟,可以预见微区 XRF 技术将在未来获得更大的发展。本工作表明,这一技术较好展示了海洋出水木材中的硫、铁元素的分布差异。通过结合微束荧光的点、面扫描的 XRF 分析,可以实现无损分析、原位表征、无须制样等功能,在分析成本和可靠性上都能满足考古和文保工作的需要。

另一方面,硫、铁及其化合物的循环、累积和脱除机理是海洋有机文物保护的重要课题。微区分析研究表明,硫和铁在“南海 I 号”沉船中,存在多种赋存形态,揭示了其分布

特征以及耦合关系等,为今后进一步研究形成机理和调控机制打下了基础。

致谢:承蒙北京科技大学王峰博士协助实验并热情相助,在此表示衷心感谢。

References

- [1] LI Nai-sheng, CHEN Yue, SHEN Da-wa(李乃胜, 陈岳, 沈大嫻). Study on the Conservation of the Excavation Site of Nanhai No. 1 Shipwreck(南海 I 号沉船发掘现场保护研究). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2017.
- [2] CUI Yong(崔勇). Study on Natural and Cultural Heritage(自然与文化遗产研究), 2019, 10: 14.
- [3] SHEN Da-wa, GE Qin-ya, YANG Miao, et al(沈大嫻, 葛琴雅, 杨淼, 等). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2013, 25(1): 82.
- [4] Yvonne Fors, Magnus Sandstrom. Chemical Society Reviews, 2006, 35: 399.
- [5] Yvonne Fors, Håkan Grudd, Anders Rindby, et al. Spectroscopy Europe, 2015, 27(1): 11.
- [6] AN Yan-fei, ZHENG Liu-gen, SUN Qian-wen, et al(安燕飞, 郑刘根, 孙倩文, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(4): 986.
- [7] LIU Dong-po(刘东坡). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2019, 31(3): 77.
- [8] LIN Qi, WANG Jia-sheng, FU Shao-ying, et al(林杞, 王家生, 付少英, 等). SCIENTIA SINICA Terrae(中国科学: 地球科学), 2015, 45(11): 1747.

Mapping Analysis by μ -X-Ray Fluorescence for Waterlogged Archaeological Wood From “Nanhai No. 1” Shipwreck

HUANG Ke-jia¹, DU Jing², ZHU Jian^{3*}, LI Nai-sheng², CHEN Yue², WU Yuan-yuan⁴

1. Beijing Union University, Beijing 100191, China

2. National Center of Archaeology, Beijing 100013, China

3. Department for the History of Science and Scientific Archaeology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

4. Boyue Instruments (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 231600, China

Abstract “Nanhai No. 1” is a wooden merchant ship from the Southern Song Dynasty of China. It sank about 20 nautical miles south of Dongping Port in Yangjiang City, Guangdong Province. It was discovered in 1987. After several underwater archaeological investigations, it was strictly followed in 2007. Under the archaeological regulations, it was successfully salvaged out of the water. So far, the oldest, largest and most intact ancient sunken ship has been discovered in China. During longtime in seabed and damaged by seawater, the waterlogged archaeological wood have undergone serious physical, chemical and biodegradation effect by salt in the seawater and various microorganisms. It is give rise to wood components are degraded and eroded, and the supporting force between wood fibers is reduced, resulting in reduced strength and decayed structure. The accumulation of sulfur and iron considered to be associated with bacterial degradation of the wood. Iron sulfides can be oxidized to form sulfuric acid, which damages the wood cellulose and results in the degradation of organic materials. Thus, the content, distribution, and occurrence of iron and sulfur elements have important academic value for the research and protection of organic materials under sea. Due to sample preparation and method limitations, traditional methods make it difficult to perform in-situ and non-destructive analysis of iron/sulfur in waterlogged wood. Also, analysis speed and cost are also hard to overcome. μ -X-ray fluorescence, especially micro-focusing technology based on commercial X-ray tubes, provides a more convenient, fast, reliable, non-destructive and low-cost solution to this problem. Based on the opinion, selected the samples of the “Nanhai No. 1” shipwreck hull, applied the latest multi-capillary μ -X-ray fluorescence spectroscopy technology, combined with Raman spectroscopy analysis, and conducted a surface scan analysis of the iron and sulfur content and distribution in the waterlogged archaeological wood. The results indicate that the distribution of iron and sulfur elements in the sample is heterogeneous, and there are multiple occurrence forms. The characteristics and rules of element distribution provide clues to reveal the sources, enrichment and coupling relationships of sulfur and iron in waterlogged wood. Studies have shown that μ -XRF technology can effectively analyze the iron and sulfur abundance in different parts of irregular and uneven waterlogged wood and reveal the distribution of elements and their correlation on a two-dimensional scale.

Keywords “Nanhai No. 1” shipwreck; μ -XRF; Mappin; Waterlogged archaeological wood

* Corresponding author

(Received Jul. 7, 2020; accepted Nov. 20, 2020)