

文章编号: 1005-1538(2006)04-0018-07

南昌明宁靖王妃墓出土丝织品结晶盐的分析与去除

汪自强, 周 畅

(中国丝绸博物馆, 浙江杭州 310002)

摘要: 结晶盐是纺织品文物的污染因素之一, 为探讨消除污染的方法, 使用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线粉末衍射仪 (XCRD) 和能谱仪 (EDS), 对南昌明墓出土丝织品上的结晶盐成分进行分析测试。测试结果初步判断, 结晶盐的主要成分为脂肪酸钙盐。结晶盐可以通过 EDTA 二钠的螯合作用去除。

关键词: 纺织品; 结晶盐; 分析

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A

1 概 述

2001 年 12 月, 在江西省南昌市西北部抢救性发掘了一座明代墓葬。这是一座单人砖室券顶墓, 坐北朝南, 墓室中央放一具楠木棺。棺内除随葬金、银饰品外, 还出土大量的丝麻纺织品, 包括礼服、棉袄、裤、裙、鞋、被褥等。从墓志得知, 墓主吴氏为宁系藩王宁靖王之妻。该墓出土了一批保存完好、制作精美、款式丰富的纺织品, 为研究中国服装和纺织史提供了实物资料。

在出土纺织品中, 以一套完整的明代皇室女眷礼服尤为引人注目, 这是一套明代朝廷命妇参加册封、庆典活动的正规礼服, 由朝廷根据命妇等级赏赐而得, 包括团翟纹织地妆金凤纹云肩袖褙冠服、妆金花卉纹裙、压金彩绣云霞翟纹霞帔、妆金盘凤纹鞠衣、素缎大衫, 是目前我国现存最早、保存最完好的后妃礼服, 堪称精品, 是继北京定陵以来的又一次重大发现, 在很大程度上体现了明代的丝绸品种、纺织工艺、纹饰纹样、服饰特色的最高水平, 为人们研究明代纺织品提供了宝贵实例。

整套服饰出土之后, 文保人员对其进行了常规的保护处理, 但考虑到这批丝绸服饰的珍贵性, 在进行深入保护之前, 决定对其进行多方面的分析测试, 旨在为后续的保护工作提供依据和指导。本工作仅对纺织品中结晶盐成分的分析 and 清洗进行介绍。

笔者从事纺织品文物工作多年, 处理过一些不同年代的丝织品, 在工作过程中, 发现墓葬出土的纺织品文物表面多有结晶盐存在, 它们是纺织品文物的主要污染因素之一, 南昌明墓出土的丝织品也存

在同样的问题 (图 1, 见彩版第 1 页图 1)

对于纺织品而言, 结晶盐的存在无疑是一个隐患, 众多的结晶盐密布于纺织品表面, 不仅严重影响文物的外观, 而且, 当外界温湿度发生波动时, 由于结晶盐与纤维之间变化的差异, 会加速纤维的老化, 因此, 对于纺织品文物上的结晶盐类污迹, 应该尽量去除。

根据墓葬条件和出土环境的不同, 结晶盐呈现出不同的状况, 或者附着在纤维表面, 或者镶嵌在纤维之间, 结晶盐与纤维的结合形态直接影响到结晶盐的去除。在电子显微镜下观察, 可以发现结晶盐表面非常光滑坚硬致密 (图 2, 见彩版第 1 页图 2), 这在一定程度上增加了清洗的难度。

为了寻找一种行之有效的清洗方法, 必须对结晶盐深入分析, 根据分析结果, 确定清洗方案。

2 分析测试

2.1 样品描述

样品概况见表 1 所示。本工作关注的主要对象是来自南昌明墓的 S2, 之所以在样品中引入来自无锡明墓的 S3, 是因为无锡明墓和南昌明墓的埋藏条件和埋藏时期比较接近, 可以为 S2 的判别提供一个参照。

表 1 样品概况

Table 1 Samples

样品编号	样品类型	所属墓葬	采样位置	出土时间	取样目的
S1	土	南昌明墓	棺外封土	2001 年 12 月	考察墓葬外部环境
S2	结晶盐	南昌明墓	绶带	2001 年 12 月	判明结晶盐成分
S3	结晶盐	无锡明墓	裙	2002 年 4 月	对比两座明墓的结晶盐

收稿日期: 2006-03-16; 修回日期: 2006-06-15

作者简介: 汪自强 (1962—), 男, 1995 年毕业于复旦大学文博学院, 副研究员, 浙江杭州玉皇山路 73 号, 310002, 电话: 0571-87035579,

E-mail: bstn2005@yahoo.com.cn

2.2 分析方法与仪器

对样品采用的分析方法为红外吸收光谱、扫描电镜和能谱分析、X 射线衍射,所用仪器如下:

SpectrumOne 傅立叶红外光谱仪,美国 Perkin Elmer(P.E)公司;溴化钾压片法,在 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围测试红外光谱,浙江理工大学分析测试中心。

JSM-5610LV 扫描电镜,HITACHI 公司;INCA X 射线能谱仪,OXFORD 仪器公司;试样表面喷金处理,浙江理工大学分析测试中心。

X'TRA-055 X 射线多晶粉末衍射仪,瑞士 ARL 公司;样品研磨成粉末直接置于 X-射线衍射仪中测试。 $\text{CuK}\alpha$ 射线(波长为 0.154nm)辐射,管电压 45kV ,管电流 40mA ,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,浙江理工大学分析测试中心。

2.2.1 FTIR 红外吸收光谱是定性鉴定化合物种类和测定分子结构最有效的方法之一,广泛应用于有机化合物的定性分析。测得 S1 ~ S3 的红外吸收图谱如图 3 ~ 5、表 2 所示。

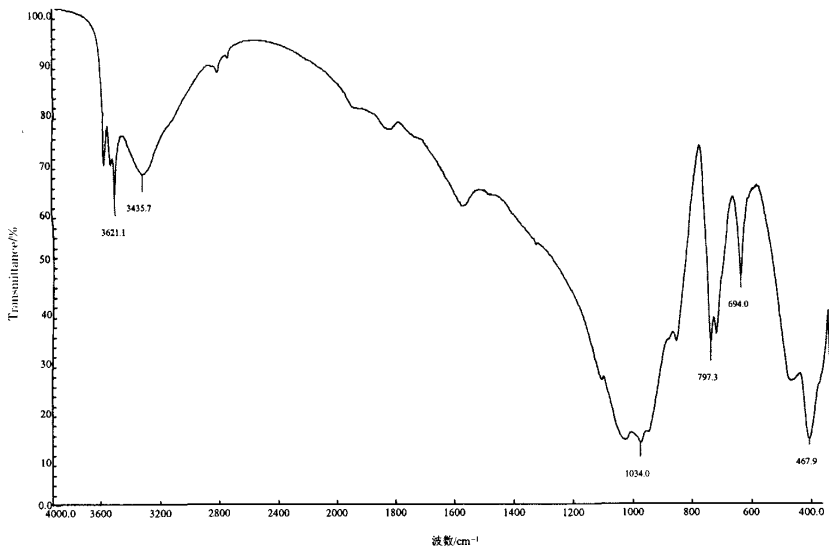


图 3 S1 的 FTIR 图
Fig.3 FTIR spectrum, S1

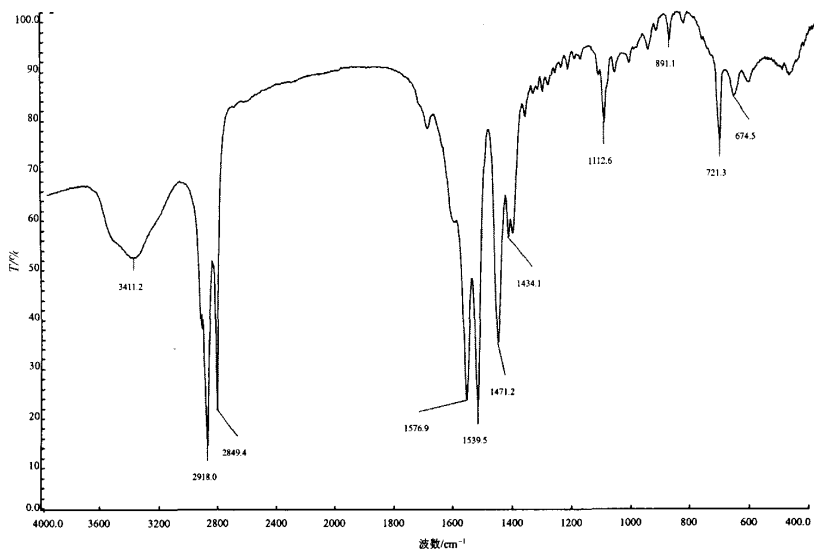


图 4 S2 的 FTIR 图
Fig.4 FTIR spectrum, S2

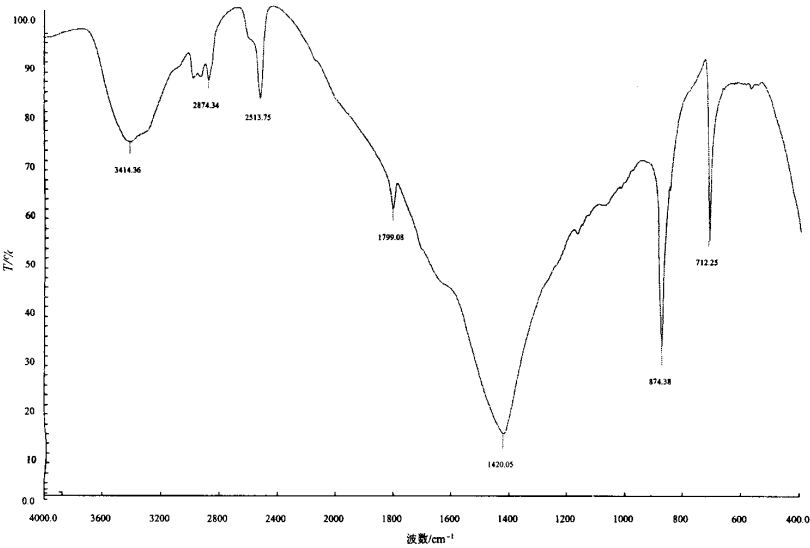


图 5 S3 的 FTIR 图
Fig.5 FTIR spectrum, S3

表 2 红外光谱特征峰的归属
Table 2 The characteristic peaks of FTIR

波数/cm ⁻¹	归属
3600 ~ 3700	ν(—OH), 非缔合
3300 ~ 3450	ν(—OH), 氢键缔合酚羟基或醇羟基 ν(—NH), 氢键缔合
3000 ~ 3100	ν(—CH), 芳烃
2840 ~ 2950	ν(—CH), 脂肪族和脂环族
1710 ~ 1730	ν(C=O), 醛、酮和羧基
1630 ~ 1660	ν(C=O), 酰基, 醌基或氢键共轭的酮
1510 ~ 1540	δ(N—H)或 ν(C=N), 酰胺 ν(C=C), 芳香族
1200 ~ 1260	ν(C—O), 醇、酚、醚、酯 δ(—OH), 羧基 ν(C—O), 芳基酯或酚
1000 ~ 1100	ν(C—O), 多糖或多糖类物质 ν(Si—O), 硅酸盐
900 ~ 920	ν(C—C), 脂类骨架 ν(Si—O), 硅酸盐
870	ν(CO ₃ ²⁻), 碳酸盐类物质

2.2.2 SEM/EDS 扫描电子显微镜/X-射线能谱联用仪,是一种多功能、多用途、超显微、形貌与成分

分析相结合现代显微分析仪器。在此利用扫描电镜对样品进行表面形态的观察,图 6~8(见彩版第 1 页图 3~5)是在电镜下观察到的 S1~S3 表面形态,另外还利用能谱对样品进行元素分析。为了尽量避免误差的产生,在测试过程中,针对每个样品都采集不同的 3 个取样点。S1~S3 样品的元素分析结果见表 3~5 所示。

表 3 S1 样品的元素分析结果
Table 3 Elementary analysis of S1 Sample

元素	样点 1		样点 2		样点 3	
	/wt%	/at%	/wt%	/at%	/wt%	/at%
C	9.27	14.48	17.76	26.84	32.32	44.36
O	53.04	62.20	46.94	53.26	42.38	43.67
Al	4.77	3.32	5.08	3.42	3.52	2.15
Si	26.69	17.83	20.41	13.19	12.00	7.04
K	0.71	0.34	0.74	0.34	0.38	0.16
Ti	0.37	0.15	0.40	0.15		
Fe	3.93	1.32	5.90	1.92	5.24	1.55
Cu	1.21	0.36			2.69	0.70
Mg			0.20	0.15		
Zn					1.47	0.37
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

表 4 S2 样品的元素分析结果
Table 4 Elementary analysis of S2 Sample

元素	样点 1		样点 2		样点 3	
	/wt%	/at%	/wt%	/at%	/wt%	/at%
C	14.88	24.52	21.00	31.67	22.87	37.40
O	48.13	59.53	49.46	56.01	36.26	44.51
Al	0.27	0.20	0.40	0.27	0.35	0.25
Si	0.35	0.25	0.42	0.27	0.48	0.34
Ca	28.83	14.23	24.77	11.20	33.60	16.46
Cu	0.34	0.11				
Sn	1.28	0.21	0.93	0.14	1.14	0.19
Sb	4.50	0.73	3.02	0.45	3.79	0.61
I	1.42	0.22			1.50	0.23
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 5 S3 样品的元素分析结果
Table 5 Elementary analysis of S3 Sample

元素	样点 1		样点 2		样点 3	
	/wt%	/at%	/wt%	/at%	/wt%	/at%
C	3.76	63.68	63.15	71.77	67.60	76.07
O	36.88	32.79	30.55	26.06	26.01	21.97
Al	1.39	0.73	0.14	0.07		
Si	1.27	0.64				
Ca	5.75	2.04	6.17	2.10	4.81	1.62
Sb	0.95	0.11				
Zn					0.65	0.14
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

2.2.3 XRD 由于样品中包含了大量任意取向的粉末状晶体,所以可以采用 X 射线多晶粉末衍射方法对其中可能含有的无机化合物成分进行分析。表 6 是样品 S1 ~ S3 的测试结果。

表 6 样品 S1 ~ S3 XRD 分析结果
Table 6 Analytical results of XRD of Samples S1 ~ S3

S1					S2					S3				
2 θ /(°)	Int.	h	K	l	2 θ /(°)	Int.	h	K	l	2 θ /(°)	Int.	h	K	l
20.9958	16.7	1	0	0	11.8056	10				21.6041	5	0	1	1
26.8062	99.9	0	1	1	13.4044	9				23.2910	15	0	0	2
36.7915	5	1	1	0	14.2968	10				29.7761	100	-1	1	2
39.7065	5.6	1	0	2	16.1016	13				31.9594	5	-2	0	2
40.5579	1.5	1	1	1	16.5874	27				36.3421	15	1	1	2
42.7412	4	2	0	0	16.8093	6				39.7818	20	0	1	3
46.1037	1.1	0	2	1	18.2012	7				42.7590	2	-2	1	3
50.4656	11.7	1	1	2	18.7048	22				43.8260	20	-3	0	2
50.9224	0.4	0	0	3	19.7121	13				46.4331	5	1	1	3
55.2397	2.3	2	0	2	20.4942	100				48.2113	20	-2	0	4
55.6686	1.4	0	1	3	21.4982	38				48.6781	20	1	2	2
57.6394	0.1	2	1	0	22.7825	31				51.5007	2	-2	1	4
60.3845	4.5	1	2	1	23.0825	44				54.2312	2	-2	2	3
64.4567	1.1	1	1	3	24.2985	5				57.4002	10	-3	2	1
66.2677	0.2	3	0	0	25.2078	13				60.9858	10	0	3	2

(续表 6)

S1					S2					S3				
2θ/(°)	Int.	h	K	l	2θ/(°)	Int.	h	K	l	2θ/(°)	Int.	h	K	l
68.2245	2.5	2	1	2	26.5864	40								
68.6049	4.1	2	0	3	27.4202	14								
68.8143	3.5	3	0	1	27.5933	7								
73.9494	1	1	0	4	28.2171	5								
76.2207	0.6	3	0	2	28.7749	22								
78.2708	0.7	2	2	0	29.2571	8								
80.4672	1.6	2	1	3	29.9602	27								
80.6645	1.3	2	2	1	30.5907	6								
81.7382	1	1	1	4	31.5886	14								
82.1320	1.4	3	1	0	31.9360	11								
84.5015	0.8	3	1	1	33.1523	19								
85.5661	0.1	2	0	4	33.9283	5								
87.7645	0.3	2	2	2	36.0401	11								
					36.9617	31								
					37.7673	14								
					38.6095	15								
					39.8552	8								
					41.3835	5								
					42.6109	5								
					43.6924	8								
					44.5991	10								
					46.0342	6								
					46.5339	7								

3 结果讨论

3.1 结晶盐的形成机理

S1 样品为南昌明墓棺木上附着的土样。X-射线能谱分析表明:除了含有大量的 O 和 C 外,其无机物部分主要含有 Si 及少量 Fe、Al、K、Zn、Cu 和 Ti 等元素;红外光谱表明:在 3703,3621,3420,1089,1034,914,797,694,468cm⁻¹处有明显吸收,是典型土壤的特征吸收。3703cm⁻¹是土壤表面羟基伸缩振动的吸收峰,3621cm⁻¹是土壤内部的羟基伸缩振动的吸收峰,其弯曲振动的波数为 914cm⁻¹。1034cm⁻¹峰为土壤 Si—O—Si 键伸缩振动吸收峰,相应的弯曲振动波数为 468cm⁻¹。3420cm⁻¹附近的红外吸收带是土壤中吸附水的伸缩振动频率。结合 X-射线衍射结果分析,S1 样品主要是含硅酸盐的样品。

S2 样品为南昌明墓出土绶带上的结晶盐。X-射线能谱分析表明,除了含有大量的 C 和 O 外,其无机物部分主要含有 Ca 及少量 Al、Si、Zn、Cu 和 Sb 等元素;在 3411,2918,2849,1577,1540,1471cm⁻¹处有明显吸收,IR 谱图中 1577cm⁻¹是对称伸缩振动吸

收峰,反对称伸缩振动位于 1463~1625cm⁻¹,是典型的羧酸盐特征吸收。其中 3411cm⁻¹附近吸收宽峰代表氢键缔合(—OH),对应样品中游离态水的(O—H)伸缩振动;结合 X-射线衍射结果分析,S2 样品可能是含脂肪酸钙盐为主的样品。

S3 样品是无锡明墓出土丝织品上的结晶盐。X-射线能谱分析表明,除了含有大量的 C 和 O 外,其无机物部分主要含有 Ca 及少量 Al、Si、Sn、Cu 和 Sb 等元素;在 3414,2874,2514,1420,874,712cm⁻¹处有明显吸收,是典型的碳酸钙特征吸收。在略低于 3000cm⁻¹处出现了一CH₃和—CH₂—的伸缩振动峰,而且碳酸钙在 1500cm⁻¹左右的吸收带宽度显著加宽,在 1610~1550cm⁻¹和 1440~1360cm⁻¹范围为对应于 COO⁻基的非对称与对称伸缩振动的较宽吸收带,表明可能有脂肪酸吸附在碳酸钙表面。其中 3414cm⁻¹附近吸收宽峰代表氢键缔合(—OH),对应于样品中游离态水的(O—H)伸缩振动,水分子之间通过氢键发生了缔合,O—H 受到了一定程度的削弱,导致吸收峰向长波方向移动;结合 X-射线衍射结果分析,S3 样品可能是含表面吸附有脂肪酸的碳酸钙为主的样品。

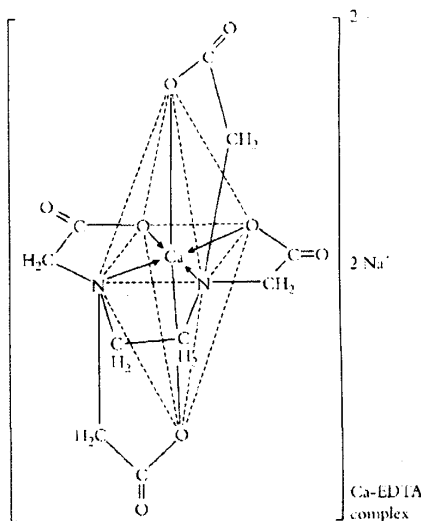
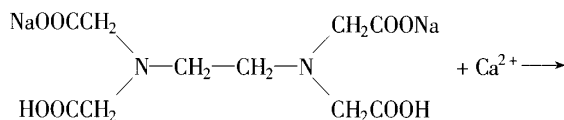
样品 S1 与 S2 同属南昌明墓,但是在样品 S1 中并未发现 Ca,而在 S2 样品中富集着大量的 Ca,这表明棺木中的 Ca 并非来自外部的封土。至于棺木中为何会富集如此高浓度的钙离子,可以从如下几个方面来解释:古人在营造墓葬时,为了加强墓葬的密封性以期尸身不朽,会采用特制的青膏泥(石灰、糯米浆、土)填充在棺木四周,在墓葬埋藏的漫长岁月里,地下水逐渐渗透青膏泥渗入棺木,带入大量的金属离子,其中钙离子所占比重最大;按照丧葬习俗,棺木中会放置生石灰做为吸湿剂和防腐剂;另外,尸体在腐烂过程中,人骨也会释放出大量的 Ca。也许这些才是 Ca 的真正来源,正是这些钙离子与纺织品发生潜移默化的化学反应,形成结晶盐。

样品 S2 和 S3 都有结晶盐, 分别来自南昌明墓和无锡明墓。虽然两个墓葬的年代和出土时间大致相同, 但是根据分析测试, 发现两者存在着较大差异——前者以脂肪酸钙盐为主, 后者则是表面吸附着脂肪酸的碳酸钙。其实, 这两种不同的物质是同一化学反应进行到不同阶段的不同产物。可以推断: 在有氧条件下, 尸体腐烂产生大量的脂肪酸, 再继续氧化成二氧化碳和水等物质。但是, 如果棺木的密封性好, 同时棺内富集着大量的钙, 尸体自然无法顺利地分解为二氧化碳和水等最终产物。南昌明墓为王室贵族墓葬, 墓穴和棺木均营造考究, 棺木密封性能较好, 当坟墓内空气(氧气)耗尽后, 脂肪酸无法再继续氧化, 于是与钙结合生成脂肪酸钙盐。相形之下, 无锡明墓的密封性不如南昌明墓, 棺内始终存在着少量氧气, 脂肪酸持续氧化为二氧化碳和水, 并逐渐与棺木中的钙生成碳酸钙, 随后又有少量游离的脂肪酸吸附其上, 于是形成了这种以碳酸钙为主的结晶盐。

3.2 去除结晶盐的机理

通过傅立叶变换红外光谱法、扫描电镜、X 射线能谱分析、X 射线衍射等四种方法,可得知,存在于南昌明墓丝织品表面的结晶盐为脂肪酸钙盐,这种大分子物质既不溶于水又不溶于有机溶剂,可以尝试使用 EDTA 二钠的螯合作用,将其中的 Ca 络合出来,使之成为可溶于水的物质,再清洗去除。

反应机理如下:



具体操作步骤时,首先用吸水性好的本色棉布衬垫待处理区域,避免 EDTA 二钠溶液扩散到非处理区域;配制 3% EDTA 二钠溶液;用脱脂棉球蘸取 EDTA 二钠溶液,涂敷在结晶盐表面,在整个涂敷过程中,需要不断保持脱脂棉球处于湿润状态;涂敷 5 分钟后,可见结晶盐已经出现溶胀现象;20 分钟后,结束涂敷;用脱脂棉球轻轻拭擦结晶盐部位,可以发现结晶盐开始溶解;彻底漂洗,结晶盐得以去除,仅余痕迹。图 9 和图 10(见彩版第 1 页图 6~7)是清洗前后的对比。

4 结 论

1) 经过分析得知,三种样品(S1 ~ S3)的化学成分不同,S1 主要含硅酸盐,S2 主要含脂肪酸钙盐,S3 主要含表面吸附有脂肪酸的碳酸钙盐。S2 和 S3 的不同结晶盐,是同一化学反应进行到不同阶段的产物。在无氧情况下(南昌明墓),形成脂肪酸钙盐,即 S2。在有氧情况下(无锡明墓),形成表面吸附有脂肪酸的碳酸钙盐,即 S3。

2) 结晶盐形成的机理是,大量地下水穿透填充在棺木四周的石膏泥(石灰、糯米浆、土),带入大量金属离子,其中钙离子占比重,以及尸体腐烂人骨释放大钙,在埋藏过程中,钙离子逐渐与纺织品发生化学反应形成结晶盐。

3) 脂肪酸钙盐可用 EDTA 二钠的螯合作用将其中的 Ca^{2+} 络合出来,使之成为可溶于水的物质,再清洗去除。

参考文献:

- [1] Ágnes Tímár – Balázs & Dinab Eastop. Chemical principles of textile

conservation, London: Butterworths, 2005.

[2] [美] 迪安 J A 主编. 分析化学手册. 北京: 科学出版社, 2003.

Dian J A. Handbook of analytical chemistry. Beijing: Science Press, 2003.

The identification and cleaning of crystalloid salt on textiles unearthed in the 15th century tomb in Nanchang

WANG Zi - qiang, ZHOU Yang

(Conservation Department, China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China)

Abstract: Crystalloid salt is a popular stain on textile relics. According to the identification by FTIR, XRD and EDS, it can be deduced that the dominant component of the stain is calcium combined with fatty acid, and EDTA(Na) can be used to remove crystalloid salt from the textiles effectively.

Key words: Textile; Crystalloid salt; Identification

·科技信息·

超临界二氧化碳拯救沉没的文物

从咖啡中提取咖啡因的方法正在被改造用来快速干燥浸泡过水的物品。在皇家化学协会和伦敦大英博物馆组织的展览会上展示的这项技术,也能解决当今干燥工艺所面临的若干问题。

圣·安德鲁斯大学的巴勒·凯和大卫·科尔·海米尔顿对伊丽莎白时代的 Makeshift 号战舰残骸中打捞出来的木头和金属制的刀柄进行防腐处理,仅用通常方法所花的四分之一的的时间。他们采用的方法是利用超临界二氧化碳作干燥剂,这也是用以溶解咖啡并从中去除咖啡因的方法。

因为水不会和二氧化碳混合,所以研究人员先是把这些刀柄混入二甲基氧化丙烷。二甲基氧化丙烷和水反应产生甲醇和丙酮的混合液。然后巴勒·凯和科尔·海米尔顿将这混合液倒入装有温度非常低的固态二氧化碳(干冰)的高压容器。把温度提高到摄氏 40 度,并加压到 9MPa 左右,使固态二氧化碳进入超临界状态,在这种状态下液态和气态是难以区分的。

从木柄中排出的甲醇和丙酮,被置于高压容器底部盘中的氯化钙吸收。由于丙酮的密度比超临界二氧化碳的大,所以丙酮就先流出,而甲醇则溶入二氧化碳形成混合液,然后才流下来。氯化钙从这混合液中吸收取出甲醇,二氧化碳又能重新使用。

至今,小物件都是采用先浸泡在聚乙二醇(PEG)溶液中,然后再用冷冻干燥的办法加以保存。但这种方法要花一个多月的时间才能使 200g 的一块小木头干燥,而这项新技术只需要五天就能做到这一点。

此外,由于 PEG 会腐蚀金属,所以就不能用来处理由木头和金属制成的物品。类似的物件过去只能把它拆开分别处理,现在用二氧化碳处理,可以使物件不受损伤地得到保存。

巴勒·凯和科尔·海米尔顿研究工作的早期成果表明,使用二氧化碳干燥比使用 PEG 冷冻干燥时,木材收缩得较少。巴勒·凯说:“在质方面进行比较,看来我们干得相当的出色,比起冷冻干燥法来可能要好得多。”

浸过水的木材在干燥时,木材组织极容易受到破坏,部分原因是液体的表面张力造成的破坏作用,所以用超临界二氧化碳代替聚乙二醇溶液有助于防止出现这种问题。

和冷冻干燥法一样,用二氧化碳处理只适用于较小的物件,因为物件需要被放进一个专门的容器内。

徐军平 参考文献:《英语学习》之科技之虹,2002,264