

文章编号:1005-1538(2021)03-0037-10
DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20190901564

太仓半泾河古船难溶盐脱除效果研究

袁雨¹, 潘彪², 陈潇俐³

(1. 南京林业大学现代分析测试中心, 江苏南京 210037; 2. 南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037;
3. 南京博物院, 江苏南京 210016)

摘要: 太仓半泾河古船是近海河道出土的古船, 在保护修复工作开展前期, 需采取脱盐处理。为全面了解船木含盐情况, 针对不同部位不同树种船木样品中的盐分种类与含量进行检测与分析, 结果表明: 船木所含的难溶盐以硫酸铁化合物为代表, 部分含有 FeS_2 。船木颜色发黑与船材中的铁离子有关, 铁离子主要来源于船上的铁钉, 采用金属螯合剂发生螯合反应进行脱除。通过对比研究 EDTAHO (EDTA-2Na 和 H_2O_2 复配试剂)、EDTA-2Na 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浸泡法的脱盐效果, 发现 1 000 mL 体积分数 0.4% 中性 EDTA-2Na 溶液脱盐综合效果最好, 44 d 内进行两次脱盐可以把铁离子的质量浓度控制在 1 mg/L 内。通过便携式色差仪检测脱盐后样品的 L 、 a 、 b 值计算色差 ΔE 接近健康材, 且对纤维素和木质素的损伤最小。最终选用 EDTA-2Na 作为太仓古船的难溶盐脱除试剂。本研究结果可为后续保存工作提供有利条件。

关键词: 近海河道; 太仓古船; 难溶盐脱除; 螯合反应; 脱色

中图分类号: K875.3 **文献标识码:** A

0 引言

太仓半泾河古船于 2014 年出土, 是江苏省内近年来发现的最大一艘近海内河漕运古船^[1]。经过盐分检测发现船体样品所含难溶盐以硫酸铁化合物为代表, 部分含有 FeS_2 , 古船木材颜色发黑与铁离子有关, 铁离子主要来源于船上的铁钉。国内外脱除硫酸铁化合物常用方法有 4 种^[2-13]: 碱性试剂中和生成的酸; 螯合试剂 (EDTA) 与铁离子形成稳定的螯合物; 聚合物将硫酸铁化合物包裹起来, 延缓其氧化反应; 控制饱和水木质文物存放的微环境。本研究通过研究 3 种螯合剂 EDTA-2Na、EDTAHO (EDTA-2Na 和 H_2O_2 复配试剂) 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱盐效果, 选择出最佳方法指导船体脱盐。

1 材料与方法

1.1 样品

1.1.1 盐分检测样品

为检测船体各部位的盐分

种类及含量, 分别从侧板、斜撑木、护舷木、龙骨、隔舱板、舱底板、桅座等部位进行取样, 保证不同树种用材从 3 个不同部位取出, 共 12 个样品, 用于难溶盐分析。

1.1.2 脱盐实验样品 在隔舱板样品上取出 3 块尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm 的样品若干组, 用于脱盐对比实验。

1.2 试剂

遵循保证木质文物安全的原则筛选出 3 种化学药剂脱除材料 (表 1), 即 EDTA-2Na、EDTAHO 复配材料和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 其作用机理为螯合反应。

EDTA-2Na 溶液: 体积为 1 000 mL, 体积分数为 0.4%。

EDTAHO 溶液: 1 000 mL 体积分数 0.4% EDTA-2Na 与 11 g 30% H_2O_2 的混合溶液。

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液: 体积为 1 000 mL, 体积分数为 0.4%。

收稿日期: 2019-09-17; 修回日期: 2019-11-28

基金项目: 国家自然科学基金资助 (31971585)

作者简介: 袁雨 (1988—), 女, 2018 年 6 月硕士毕业于南京林业大学材料科学与工程学院, 现就职于南京林业大学现代分析测试中心, 研究方向为木材学, E-mail: 891350265@qq.com

通信作者: 潘彪 (1964—), 男, 教授, 从事木材材料性改良及木材解剖研究, E-mail: pan.biao@163.com

表 1 EDTA-2Na、EDTAHO、NaH₂PO₄·2H₂O 特征对比

Table 1 Comparison of the characteristics of EDTA-2Na, EDTAHO and NaH₂PO₄·2H₂O

材料	外观	溶解情况	毒性	pH 值
EDTA-2Na	白色结晶粉末	溶于水	低毒,有刺激性;吞食有害;刺激眼睛、呼吸系统和皮肤;对环境有危害。	5.56
EDTAHO 复配材料	透明液体	易溶于水	低毒,有刺激性;吞食有害;刺激眼睛、呼吸系统和皮肤;对环境有危害。	4.75
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	白色粉末或颗粒	易溶于水	微毒,刺激眼睛和皮肤;受热分解释出氧化磷和氧化钠烟雾;对环境有危害。	5.31

1.3 仪器

1.3.1 X 射线衍射法(XRD)分析盐分 X 射线衍射仪由日本株式会社理学公司生产。从龙骨、船舷板、舱底板、隔舱板外层取 5 g 样品灰化后磨成粉再压片。测定条件:Cu 靶;扫描速度 2°/min;2θ 扫描范围 15°~90°;步宽 0.02°;发散狭缝(DS)1°;接收狭缝(RS)0.3 mm;防散射狭缝(SS)1°;石墨单色器^[14]。

1.3.2 X 射线电子能谱法(EDS)分析元素 X 射线电子能谱仪器为日立公司 S-3400N 型。切取 5 mm×5 mm×0.5 mm 冷冻好的试材,经脱水和干燥后表面喷金,在加速电压 10 kV 下观察。用 SEM-EDS PEAK4.1 软件分析处理测试结果^[15-17]。

1.3.3 原子吸收光谱法(AAS)测铁离子浓度 原子吸收光谱仪为 PerkinElmer PinAAcle q007。称量隔舱板、龙骨、船舷板、舱底板木粉各 0.2 g。使用微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司生产)消解。配置质量浓度梯度为 0.5、1、2、3、4、5 mg/L 铁标准样。吸取各待测样品消解液,检测铁离子浓度^[18]。

1.3.4 色差检测 采用便携式色差仪(本杉 HP-2136)测定样品 3 个切面颜色的 L、a、b 值,用 $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 计算色差值并进行

比较^[19]。

2 难溶盐检测结果

2.1 XRD 分析结果

检测发现元素所占比例由高至低依次为 Si、Ca、S、Fe、Al 等(图 1、表 2),由于有机硫在制样中已出现损失,所以硫的最终测得结果低于实际硫含量。因此可知含硫铁化合物,需脱除。

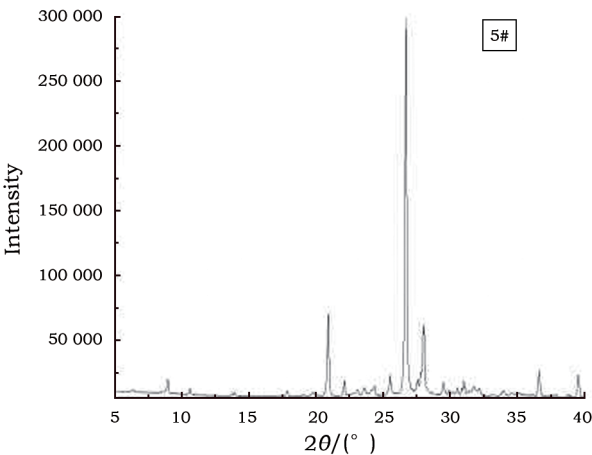


图 1 船舷板外部样品 XRD 光谱

Fig. 1 XRD pattern of external samples of the ship's side plate

表 2 XRD 分析结果

Table 2 Results of XRD analysis

样品序号	取样位置	化合物种类
1	龙骨	SiO ₂ , Ca ₂ SiO ₄ , CaFeO ₃ , Ca ₃ Al ₂ O ₆ , CaSO ₄ , Na ₂ SO ₄ , CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅
2	船舷板	CaSO ₄ , CaCO ₃ , Ca ₂ SiO ₄ , Ca(OH) ₂ , Ca ₅ ((Si, P, S)O ₄) ₃ (F, OH, Cl), Ca ₃ SiO ₅ , Ca ₅ (SiO ₄) ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Al ₂ O ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅
3	舱底板	CaCO ₃ , SiO ₂ , CaSO ₄ , Ca ₂ SiO ₄ , Ca ₃ Al ₂ O ₆ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅
4	隔舱板	SiO ₂ , CaCO ₃ , Ca ₃ Al ₂ O ₆ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ·4H ₂ O, Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , Ca ₅ (SiO ₄) ₂ CO ₃

2.2 EDS 分析结果

结合 XRD 分析,发现 12 个船木样品中有 11 个含铁盐,其中 5 个检测出黄铁矿。可见铁元素广泛分布于船体各部位(表 3),部分以 FeS₂ 形式出现

(表 4),在船壳部位(船舷板、护舷木及斜撑木)有所分布。

对主龙骨样品进行多处取样检测,比较钉眼处和非钉眼处铁元素分布,结果如表 5 所示。

表 3 船体木样盐分含量 EDS 分析

Table 3 X-ray energy dispersive spectrometry (EDS) of salt contents in wood samples from the ship hull (%)												
样品 序号	样品 名称	取样 位置	盐分质量占比									
			SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeS ₂	Fe	钙硅石	CaCO ₃	MAD-10 长石	钠长石	KCl
S1	杉木 1	侧板	80.84	2.82	3.93	0.94	4.42	7.05	—	—	—	—
S2	杉木 2	斜撑木	13.01	16.16	37.50	0.08	0.61	3.89	39.62	0.23	—	—
S3	杉木 3	护舷木	56.20	0.54	4.68	1.76	4.04	4.09	25.81	2.72	0.18	—
S4	硬松 1	龙骨	78.09	4.50	0.92	0.54	3.44	9.66	—	0.43	1.77	0.65
S5	硬松 2	龙骨	94.14	0.95	—	—	—	1.72	—	—	1.46	1.03
S6	硬松 3	隔舱板	60.49	2.31	3.33	—	1.36	3.83	26.28	0.92	1.33	—
S7	香樟 1	舱底板	85.46	1.46	—	—	3.40	9.68	—	—	—	—
S8	香樟 2	舱底板	55.81	0.59	3.73	—	2.04	1.45	34.15	1.25	0.33	0.19
S9	香樟 3	舱底板	38.90	0.22	0.71	—	0.71	0.63	58.36	0.19	0.11	0.17
S10	枫香 1	隔舱板	58.55	0.79	4.45	0.11	1.69	2.97	29.52	1.48	0.44	—
S11	枫香 2	隔舱板	86.22	1.42	—	—	3.02	6.75	—	—	—	—
S12	枫香 3	隔舱板	88.17	1.30	0.79	—	3.18	6.56	—	—	—	—

表 4 船体各部位 FeS₂ 和铁元素质量所占比例
Table 4 Proportions of FeS₂ and iron content in different parts of the ship hull (%)

样品序号	取样位置	FeS ₂ 比例	Fe 比例
S1	侧板	0.94	4.42
S2	斜撑木	0.08	0.61
S3	护舷木	1.76	4.04
S4	龙骨	0.54	3.44
S5	龙骨	—	—
S6	隔舱板	—	1.36
S7	舱底板	—	3.40
S8	舱底板	—	2.04
S9	舱底板	—	0.71
S10	隔舱板	0.11	1.69
S11	隔舱板	—	3.02
S12	隔舱板	—	3.18

表 5 EDS 检测铁元素质量百分比和原子百分比
Table 5 Mass percentage and atomic percentage of iron detected by EDS (%)

取样位置	Fe 元素质量百分比	Fe 元素原子百分比
钉眼处 1	3.43	1.13
钉眼处 2	4.42	2.98
非钉眼处 1	1.75	0.56
非钉眼处 2	1.91	0.66

可见铁钉处木材铁元素含量较远离铁钉处高,可推测铁盐主要来源于铁钉。

2.3 AAS 分析结果

从表 6 可以看出不同部位含铁量不同。含铁量由大至小的取样位置依次为主龙骨(硬松)、船舷板

(杉木)、隔舱板(枫香)和舱底板(香樟)。原始样品铁离子浓度为脱盐实验提供对照。

表 6 古船原始样品木粉铁离子浓度
Table 6 Concentrations of iron ion from wood powder of the original sample of the ancient ship

取样位置	样品质量/g	Fe 离子浓度/(mg·L ⁻¹)
隔舱板(枫香)	0.209	12.86
主龙骨(硬松)	0.206	50.00
船舷板(杉木)	0.203	14.12
舱底板(香樟)	0.208	2.75

3 难溶盐脱除效果对比实验

根据检测结果可知太仓古船含硫铁化合物以及部分 FeS₂,船材变黑为铁变色导致^[20],本研究以 EDTA-2Na、EDTAHO 和 NaH₂PO₄·2H₂O^[21]3 种试剂浸泡法去除船木中的铁离子,探讨 3 种材料去除铁的效果与机理^[14,22-29],选出更适合于古船的脱盐材料。

3.1 EDTA-2Na 和 EDTAHO 脱盐对比实验

取 3 块 20 mm×20 mm×20 mm 样品,用高纯水(二级纯水仪 ELIX3)冲洗。将样品分别放入两只烧杯,用玻璃棒压入杯底,另一个作为对照。

观察样品变化,开始时反应剧烈,有大量气泡产生,浸渍液均呈淡黄色。1 d 后,EDTAHO 浸泡样继续冒泡,EDTA-2Na 相对稳定。7 d 后,EDTAHO 浸泡样继续冒泡,速度减缓。21 d 后,EDTAHO 浸泡样继续有少量气泡生成,浸渍液颜色较深(图 2)。通过对比,明显看出 EDTAHO 的反应速率高。

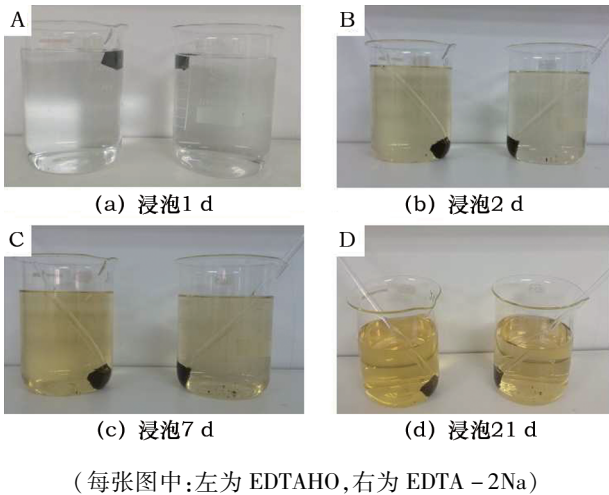


图 2 EDTAHO 和 EDTA-2Na 浸渍液变化

Fig. 2 Changes of EDTAHO and EDTA-2Na impregnation solutions

表 7 21 d 及 4 个月 EDTA-2Na 和 EDTAHO 脱盐后样品变化及浸渍液铁离子浓度

样品脱盐方法	浸泡样质量变化/g	(21 d 浸泡)样品 Fe	(21 d 浸泡)浸渍液 Fe	(4 个月浸泡)浸渍液
		离子浓度/mg · L ⁻¹	离子浓度/mg · L ⁻¹	Fe 离子浓度/mg · L ⁻¹
EDTA-2Na 脱盐	-5.639 8	4.68	6.46	9.65
EDTAHO 脱盐	-4.125 4	2.96	3.78	6.10

如图 3 所示,经过 120 d 的 pH 值检测,EDTA-2Na 浸渍液变化小,更加稳定,对木纤维的保护较有利,EDTA-HO 浸渍液的 pH 值第一周内出现大幅度降低,酸化严重,随着时间推移,复配试剂中的双氧水逐渐水解挥发,在第 25 d~46 d 进入稳定阶段,第 46 d 逐步升高,双氧水的影响逐渐丧失,考虑到酸性溶液环境不利于木材保存,综合浸渍液环境对样品的影响可知中性 EDTA-2Na 试剂更好。

取 3 个不同树种样品使用同种方法浸泡 21 d,对比浸泡样的色差(表 8)。

通过对比,综合样品表观颜色与与新鲜材的色差,发现 EDTA-2Na 脱色效果更好,更自然(图 4),虽然 EDTAHO 处理后的色差小,但从木质文物的安

全及观感角度综合考虑,EDTA-2Na 更合适。

浸渍液的 pH 值都逐渐减小。其中:EDTAHO 浸渍液 pH 值在 30 d 内由 7.02 减小到 3.62;EDTA-2Na 由 6.99 减小到 5.98。可见 EDTA-2Na 浸渍液的 pH 值变化小,对木材的不利影响相对较小。

实验 21 d 后,将浸泡样取出用纯水冲洗,去除表面螯合物,自然干燥若干天后出现不同程度的干缩。其中 EDTA-2Na 浸泡样干缩程度较大,质量减少较多(表 7)。自然干燥后使用木锉取适量木粉研磨充分,进行微波消解后测定铁离子浓度。使用同样方法,另取一组隔舱板枫香样品进行 4 个月的脱盐实验,检测浸渍液中的铁离子(表 7)。

可以看出 EDTA-2Na 浸泡样中的铁离子比 EDTAHO 浸泡样多,EDTA-2Na 浸渍液中的铁离子浓度高,浸渍液中的铁离子浓度与脱盐天数呈线性关系,脱铁效果比 EDTAHO 好(表 7)。

全及观感角度综合考虑,EDTA-2Na 更合适。

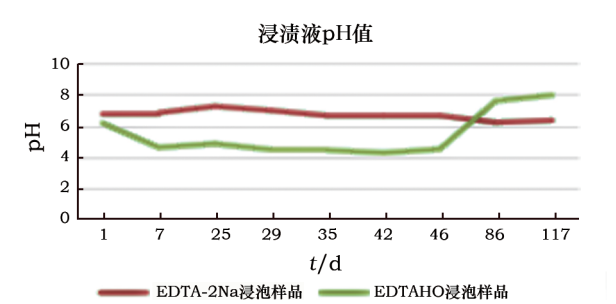


图 3 样品在 4 个月的 EDTA-2Na 和 EDTAHO 脱盐中其浸渍液的 pH 值变化曲线

Fig. 3 pH curves of impregnation solutions after EDTA-2Na and EDTAHO desalination for 4 months

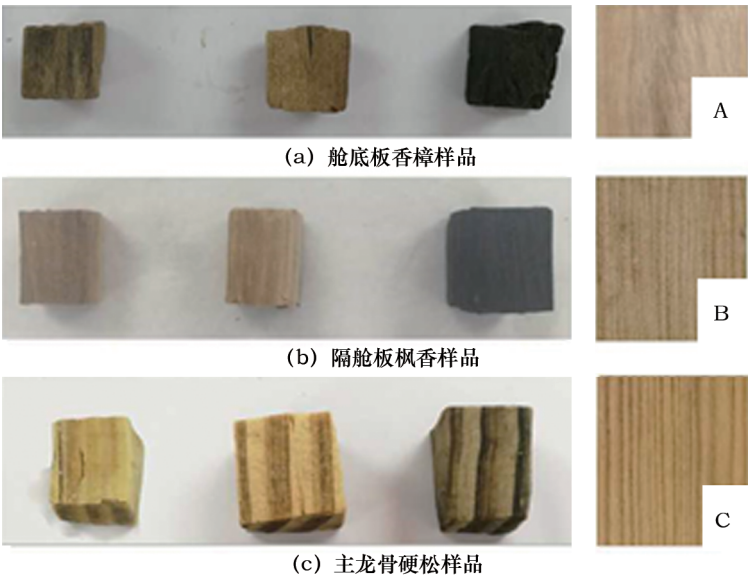
表 8 船体样品脱盐 21 d 前后色度对比

Table 8 Comparison of chromaticity of hull samples before and after desalination for 21 days												
取样位置	切面	新鲜材 ($L/a/b$)			EDTA-2Na			EDTAHO			$\Delta E1$ 平均值	$\Delta E2$ 平均值
					脱盐后样品 ($L/a/b$)			脱盐后样品 ($L/a/b$)				
舱底板 (香樟)	横	55.4	14.4	21.5	43.1	7.9	20.0	47.2	12.0	21.7	19.99	18.88
	弦	68.2	11.6	19.4	43.1	7.5	15.1	46.2	11.3	15.1		
	径	74.5	7.8	25.9	55.2	8.8	20.1	49.2	11.3	23.3		
隔舱板 (枫香)	横	52.1	17.1	26.5	39.7	8.5	16.2	49.7	14.1	27.3	9.65	8.98
	弦	58.4	10.0	19.2	52.5	9.1	20.5	54.9	15.4	25.0		
	径	49.9	14.5	23.9	49.5	10.0	23.3	63.7	12.1	27.0		

(续表 8)

取样位置	切面	新鲜材(L/a/b)			EDTA-2Na 脱盐后样品(L/a/b)			EDTAHO 脱盐后样品(L/a/b)			$\Delta E1$ 平均值	$\Delta E2$ 平均值
主龙骨 (硬松)	横	48.9	13.0	22.4	40.6	14.9	30.9	43.1	15.0	30.9	9.21	8.38
	弦	58.9	10.5	31.3	59.2	11.7	35.0	60.8	14.3	33.7		
	径	67.8	8.0	34.6	61.8	14.2	26.7	69.1	10.0	25.1		

注： $\Delta E1$ 为 EDTA-2Na 脱盐后样品和新鲜材色差; $\Delta E2$ 为 EDTAHO 脱盐后样品和新鲜材色差。



(每张图中:自左至右为 EDTA-2Na 脱盐后样品、EDTAHO 脱盐后样品、原始自然干燥样品、新鲜材材色)

图 4 船体样品脱色前后色泽对比

Fig. 4 Comparison of color before and after decolorization of hull samples

为对比试剂对样品木纤维的影响,分别对 EDTAHO 和 EDTA-2Na 脱盐后的样品做了红外光谱分析(图 5)。

通过对比发现,EDTAHO 脱盐后样品在 $1\,736\text{ cm}^{-1}$ 附近有很弱的吸收峰,是半纤维素中内乙酰基和羧酸上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,对比 EDTA-2Na 的透过率略低,说明半纤维素遭到损

伤,同样在 $1\,372\text{ cm}^{-1}$ 处 C-H 的变形振动(纤维素和半纤维素)、 $1\,120\text{ cm}^{-1}$ 处 C-O-C 的伸缩振动(纤维素和半纤维素)、 532 cm^{-1} 和 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处 C-H 的变形振动(纤维素)、 $1\,596\text{ cm}^{-1}$ 处芳环的碳骨架振动(木质素)和 $1\,225\text{ cm}^{-1}$ 处 C-OH 的伸缩振动(木质素)都略低于 EDTA-2Na 脱盐后的样品(图 5),说明 EDTAHO 对综纤维素和木质素的损伤略大。

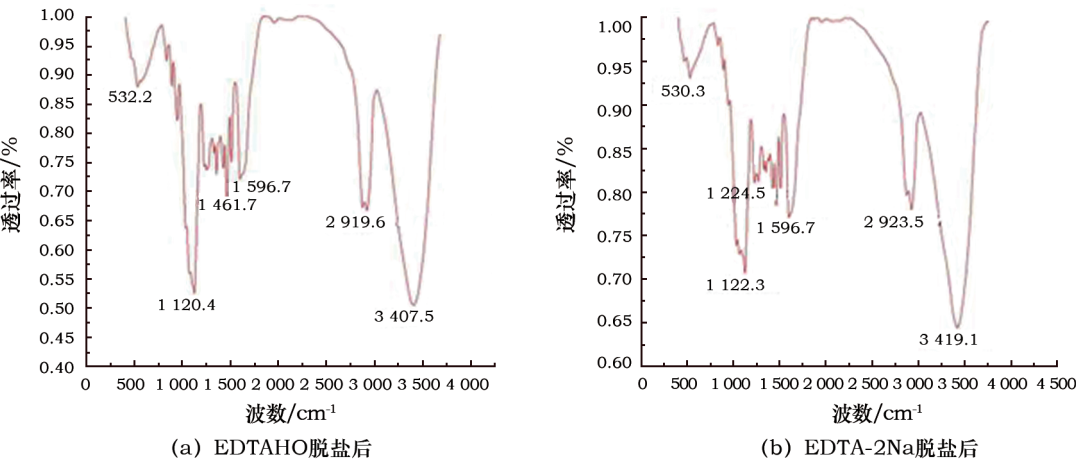


图 5 EDTAHO 和 EDTA-2Na 脱盐后的样品红外谱图

Fig. 5 Infrared spectra of samples desalinated by EDTAHO and EDTA-2Na

3.2 EDTA-2Na 和 NaH₂PO₄·2H₂O 脱盐对比实验

取一组样品,采用同种方法,分别配置中性与非中性的 EDTA-2Na 和 NaH₂PO₄·2H₂O 试剂进行脱盐对比实验。

可以看出 EDTA-2Na 的脱盐效果大大超出 NaH₂PO₄·2H₂O,中性浸渍液环境不影响脱盐效果(表 9)。

表 9 样品 EDTA-2Na 和 NaH₂PO₄·2H₂O 脱盐 95 d 后浸渍液铁离子浓度

Table 9 Iron ion concentrations of impregnation solutions after EDTA-2Na and NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O desalination for 95 days (mg/L)		
浸渍液	铁离子浓度	pH 值
EDTA-2Na	3.63	中性
EDTA-2Na	3.27	—
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	0.441	中性
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	0.575	—

随着脱盐时间的增加,浸渍液 pH 值渐趋于稳定(图 6)。

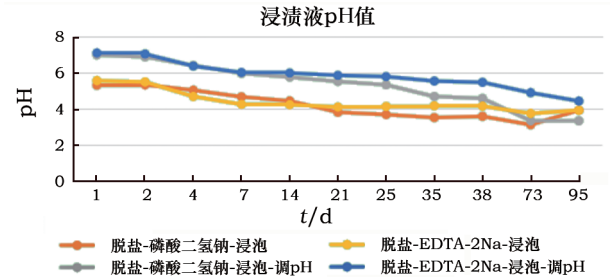


图 6 样品 EDTA-2Na 和 NaH₂PO₄·2H₂O 浸渍液的 pH 值对比

Fig. 6 Comparison of pH values of EDTA-2Na and NaH₂PO₄·2H₂O impregnation solutions

可以看出浸渍液电导率在第 14~25 d 渐趋于稳定,变化率小于 5%,因此更换溶液的最佳时间可以安排在两周后。中性浸渍液变化幅度较小,更加稳定(图 7),对木纤维的损害程度较小。

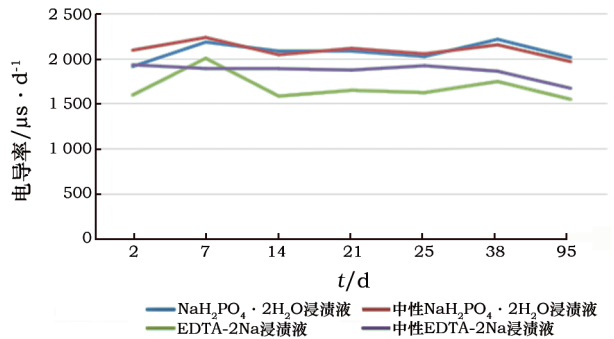
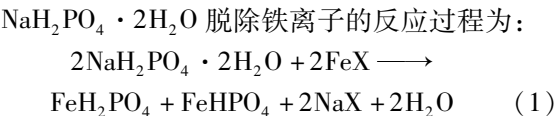
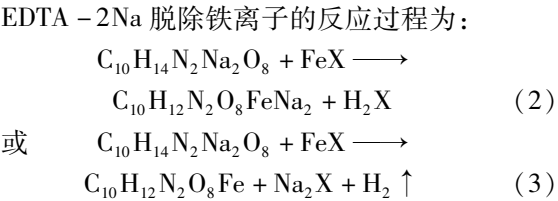


图 7 样品 EDTA-2Na 和 NaH₂PO₄·2H₂O 浸渍液电导率值对比

Fig. 7 Comparison of conductivity values of EDTA-2Na and NaH₂PO₄·2H₂O impregnation solutions



通过磷酸二氢根与铁离子发生螯合反应而去除样品的铁,FeH₂PO₄ 和 FeHPO₄ 均为可溶螯合物。



C₁₀H₁₂N₂O₈Fe 为螯合铁,和 EDTA-2Na 的脱盐效果相比,同等用量的两种试剂,EDTA-2Na 脱除的铁离子含量多于 NaH₂PO₄·2H₂O。因此,EDTA-2Na 更适合作为古船脱盐材料。

浸泡 21 d,对比浸泡样的色差见表 10。

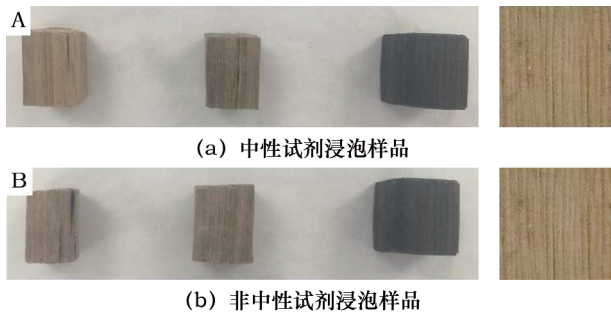
表 10 样品脱盐 21 d 前后色度对比

Table 10 Comparison of chromaticity of samples before and after desalination for 21 days

切面	EDTA-2Na (L/a/b)			NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O (L/a/b)			EDTA-2Na(中性) (L/a/b)			NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O (中性)(L/a/b)			ΔE1 平均值	ΔE2 平均值	ΔE3 平均值	ΔE4 平均值
横	21.6	1.8	6.3	19.8	0.4	4.4	21.1	0.4	3.7	22.9	2.8	5.9				
弦	29.7	8.9	11.6	40.8	2.8	15.3	35.1	3.4	13.0	37.3	4.7	15.8				
径	40.3	4.6	20.7	44.2	2.4	18.7	35.7	4.7	14.4	39.7	5.7	7.9				
横	45.7	8.1	16.3	38.0	5.2	15.3	44.2	8.9	19.2	37.5	6.3	16.2	16.54	15.12	19.47	18.23
弦	55.6	7.5	14.8	57.2	6.7	20.4	58.3	7.1	19.0	56.7	9.4	19.0				
径	52.2	10.1	21.2	50.5	8.1	16.7	54.6	10.7	17.5	53.3	9.1	18.1				

注: ΔE1 为 EDTA-2Na 脱盐后样品和新鲜材的色差;ΔE2 为中性 EDTA-2Na 脱盐后样品和新鲜材的色差;ΔE3 为 NaH₂PO₄·2H₂O 脱盐后样品和新鲜材的色差;ΔE4 为中性 NaH₂PO₄·2H₂O 脱盐后样品和新鲜材的色差。

综合看,中性 EDTA - 2Na 脱色效果比 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 好(表 10 和图 8)。



(每张图中:自左至右依次为 EDTA - 2Na 脱盐、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱盐后的样品、原始自然干燥样品、健康材色)

图 8 EDTA - 2Na 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱盐后隔舱板枫香样品材色对比
Fig. 8 Comparison of colors between samples desalinated by EDTA - 2Na and $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

通过以上对比,可以确定最终脱盐试剂为中性 EDTA - 2Na。

3.3 EDTA - 2Na 两次脱盐对比实验

针对 EDTA - 2Na 浸泡组,经 4 个月第一次脱盐,需要更换浸渍液,开始第二次脱盐。
可见第一次脱出的铁离子浓度较高,第二次浸渍液的铁离子浓度降低到 1 mg/L 以下(表 11)。因

此难溶盐中铁离子的脱除最少需要 44 d 的时间,两次浸泡即可将铁离子浓度降低到 1 mg/L 以下。

表 11 样品 EDTA - 2Na 脱盐后浸渍液铁离子浓度
Table 11 Iron ion concentrations of impregnation solutions after EDTA - 2Na desalination

检测次数	浸渍液	脱盐天数/d	Fe 离子浓度/(mg · L ⁻¹)
第一次	EDTA - 2Na	110	6.46
第二次	EDTA - 2Na	30	0.44

通过色度对比,发现 EDTA - 2Na 二次脱色后颜色较新鲜材浅很多,一次脱色效果更接近新鲜材(图 9 和表 12),说明为更好地还原船木本色,尽可能缩短二次脱盐的时间,或改用喷淋法,控制反应强度。



自左至右依次为 EDTA - 2Na 二次脱盐、EDTA - 2Na 一次脱盐后样品、原始自然干燥样品、健康材色
图 9 中性 EDTA - 2Na 一次脱盐、二次脱盐脱盐后样品材色对比
Fig. 9 Comparison of sample colors after the first and the second desalination with neutral EDTA - 2Na

表 12 样品两次脱盐前后色度对比 Table 12 Chromaticity comparison of samples before and after the first and the second desalination										
切面	EDTA - 2Na(中性) 一次脱盐(L/a/b)			EDTA - 2Na(中性) 二次脱盐(L/a/b)			新鲜材(L/a/b)			
横	21.6	1.8	6.3	19.8	0.4	4.4	22.9	2.8	5.9	7.02 7.44
弦	29.7	8.9	11.6	40.8	2.8	15.3	37.3	4.7	15.8	
径	40.3	4.6	20.7	44.2	2.4	18.7	39.7	5.7	7.9	
横	46.9	8.4	11.6	45.5	5.2	13.3	37.5	6.3	16.2	
弦	55.6	6.6	11.0	53.7	6.3	17.4	56.7	9.4	19.0	
径	51.8	9.4	15.4	63.1	8.8	21.6	53.3	9.1	18.1	

注: $\Delta E1$ 为中性的 EDTA - 2Na 一次脱盐后样品和新鲜材的色差; $\Delta E2$ 为中性的二次脱盐后样品和新鲜材的色差。

为检验脱盐处理对样品纤维的影响,对样品做了一组两次脱盐处理以及不同浓度的 EDTA - 2Na 对木材影响的红外对比分析(图 10 和 11)。

可以看出,EDTA - 2Na 的两次脱盐对木纤维的影响不大(图 10),不同用量对样品纤维的影响也不大(图 11)。

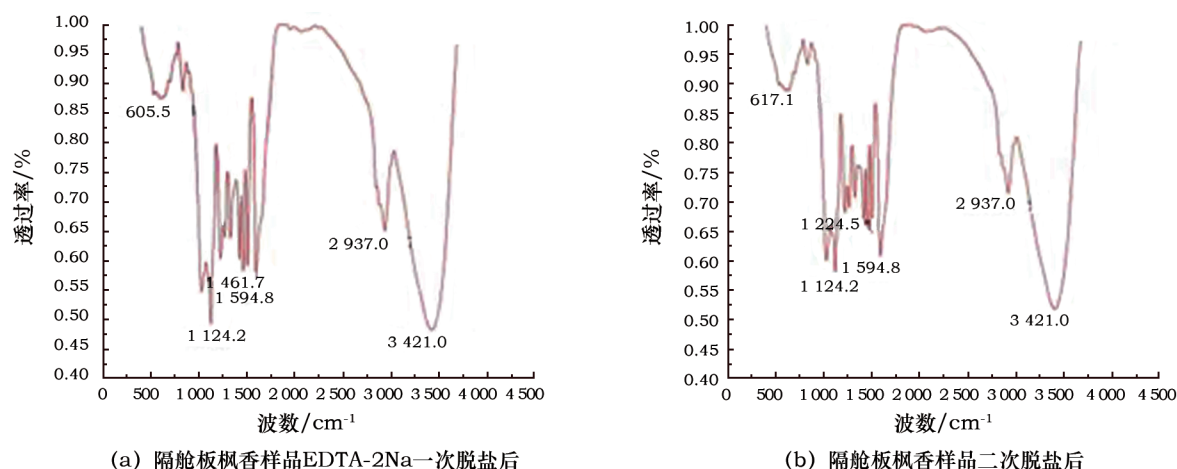


图 10 隔舱板枫香样品 EDTA-2Na 一次脱盐和二次脱盐后样品的红外分析

Fig. 10 Infrared analysis of the sample after the first and the second desalination with EDTA-2Na

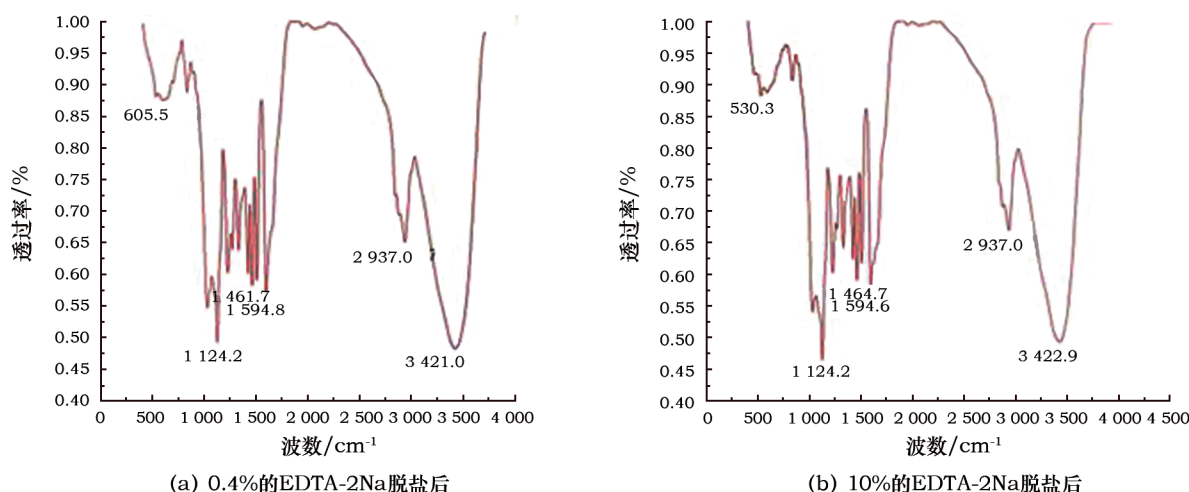


图 11 EDTA-2Na 不同浓度对样品脱盐后的红外分析

Fig. 11 Infrared analysis of the samples after desalination with different amounts of EDTA-2Na

4 结 论

经盐分检测,发现太仓古船含有以硫铁化合物为代表的难溶盐,利用螯合反应可去除铁离子,通过对比 EDTA-2Na、EDTAHO 及 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 三者脱盐效果,发现从溶液 pH 值、对木材纤维的损伤程度、脱出的铁离子浓度、脱盐后木材的色度等方面综合评价,体积分数为 0.4% 的中性 EDTA-2Na 效果最好,44 d 内进行两次脱盐可以把铁离子浓度控制在 1 mg/L 内。

参考文献:

- [1] 陈潇俐,张诺. 太仓万丰村半泾河古船船木主要离子的测试研究[J]. 文物保护与考古科学,2017,29(3):79-82.
CHEN Xiaoli, ZHANG Nuo. Analysis of major ions from an ancient ship found in Banjing River at Wanfeng Village of Taicang[J].
- [2] HÅFORS B. Conservation of the wood of the Swedish warship Vasa of A. D. 1628: evaluation of polyethylene glycol conservation programmes[D]. Gothenburg: University of Gothenburg,2010.
- [3] SANDSTROM M, JALILEHVAND F, PERSSON I, *et al.* Deterioration of the seventeenth-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid[J]. Nature,2002,415(6874):893-897.
- [4] SANDSTROM M, JALILEHVAND F, PERSSON I, *et al.* Sulfur accumulation in the timbers of King Henry VIII's warship Mary Rose: a pathway in the sulfur cycle of conservation concern[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,2005,102(40):14165-14170.
- [5] HOCKER E. From the micro- to the macro-: managing the conservation of the warship, Vasa[J]. Macromolecular Symposia, 2006,238(1):16-21.
- [6] BIRGITTA H. Conservation of the Swedish warship Vasa from 1628 [M]. 2nd ed. Stockholm: Vasa Museum,2010.
- [7] MACLEOD I D. Conservation of waterlogged timber from the Batavia 1629[J]. Bulletin of the Australian Institute for Maritime Archaeology,

- 1990, **14**(2):1-8.
- [8] KAHANOV Y. Wood conservation of the Ma'agan Mikhael shipwreck [J]. *International Journal of Nautical Archaeology*, 1997, **26**(4): 316-329.
- [9] ALAGNA P. The construction of the treatment tanks used in the conservation of the wood of the Marsala Punic ship [J]. *Studies in Conservation*, 1977, **22**(3):8-160.
- [10] GRATTAN D W, CLARKE R W. Conservation of waterlogged wood [J]. *Conservation of Marine Archaeological Objects*, 1987, **458**:164-206.
- [11] JONES S P P, SLATER N K H, JONES M, *et al.* Investigating the processes necessary for satisfactory freeze-drying of waterlogged archaeological wood [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2009, **36**(10):2177-2183.
- [12] 沈大焜, 葛琴雅, 杨森, 等. 海洋出水木质文物保护中的硫化铁化合物问题 [J]. *文物保护与考古科学*, 2013, **25**(1):82-88.
- SHEN Dawa, GE Qinya, YANG Miao, *et al.* Iron sulfide in the conservation of marine archaeological wood [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2013, **25**(1):82-88.
- [13] HOCKER E. Maintaining a stable environment: Vasa's new climate-control system [J]. *Journal of Preservation Technology*, 2010, **41**:2-3.
- [14] 袁晓春, 张爱敏. 蓬莱四艘古船保护技术解析 [J]. *中国文物科学研究*, 2013(1):81-84.
- YUAN Xiaochun, ZHANG Aimin. Analysis of conservation techniques for four shipwrecks discovered in Penglai, Shandong [J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2013(1):81-84.
- [15] 费利华, 沈大焜. 泉州湾宋代海船船木的盐分检测与分析 [J]. *福建文博*, 2015(3):65-68.
- FEI Lihua, SHEN Dawa. Salt detection and analysis of a Song Dynasty ship in Quanzhou Bay [J]. *Fujian Relics and Museology*, 2015(3):65-68.
- [16] 马丹, 郑幼明. “华光礁一号”南宋沉船船板中硫化铁化合物分析 [J]. *文物保护与考古科学*, 2012, **24**(3):84-89.
- MA Dan, ZHENG Youming. Analysis of the iron sulfides in the shipwrecks Huaguang Reef I of the Southern Song Dynasty [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2012, **24**(3):84-89.
- [17] 林禾杰. 泉州湾宋代海船沉没环境的研究 [J]. *海交史研究*, 1982(1):42-51.
- LIN Hejie. Study on the sinking environment of a Song Dynasty ship in Quanzhou Bay [J]. *Journal of Maritime History Studies*, 1982(1):42-51.
- [18] 程芳婷, 罗细珍, 孙立忠. 常用的铁离子含量分析方法探讨 [J]. *工业水处理*, 2007(1):61-63.
- CHENG Fangting, LUO Xizhen, SUN Lizhong. Discussion on the commonly used methods for analysis of iron ion content [J]. *Industrial Water Treatment*, 2007(1):61-63.
- [19] 南京林业大学. 木材化学 [J]. 北京: 中国林业出版社, 1990.
- Nanjing Forestry University. *Wood Chemistry* [J]. Beijing: China Forestry Publishing House, 1990.
- [20] 黄小维, 朱振华, 吴春明, 等. 测色色差仪的应用 [J]. *现代商检科技*, 1995(2):34-37.
- HUANG Xiaowei, ZHU Zhenhua, WU Chunming, *et al.* Application of colorimeter [J]. *Modern Commodity Inspection Science and Technology*, 1995(2):34-37.
- [21] 段新芳, 常德龙, 李增超. 木材颜色调控技术 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2002.
- DUAN Xinfang, CHANG Delong, LI Zengchao. *Wood color control technology* [M]. Beijing: China Building Materials Press, 2002.
- [22] 张晓锋, 陈云迪, 徐伟昌, 等. 磷酸二氢钠去除铀的效果与机理 [J]. *环境化学*, 2015, **34**(6):321-326.
- ZHANG Xiaofeng, CHEN Yundi, XU Weichang, *et al.* Effect and mechanism of removal of uranium by sodium dihydrogen phosphate [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(6):321-326.
- [23] 金涛, 李乃胜. 宁波“小白礁 I 号”船体病害调查和现状评估 [J]. *文物保护与考古科学*, 2016, **28**(2):92-100.
- JIN Tao, LI Naisheng. Investigation of the deterioration and evaluation of the status of the hull of the Xiaobaijiao I shipwreck, Ningbo [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2016, **28**(2):92-100.
- [24] 张治国, 李乃胜, 田兴玲, 等. 宁波“小白礁 I 号”清代木质沉船中硫化铁化合物脱除技术研究 [J]. *文物保护与考古科学*, 2014, **26**(4):30-38.
- ZHANG Zhiguo, LI Naisheng, TIAN Xingling, *et al.* Research on the removal of the iron sulfides in the Qing Dynasty marine shipwreck, Ningbo Xiaobaijiao No. 1 [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2014, **26**(4):30-38.
- [25] 金涛, 阮啸, 陈家旺. 宁波“小白礁 I 号”遗址水下埋藏环境及对沉船影响研究 [J]. *中国文物科学研究*, 2016(1):59-62.
- JIN Tao, RUAN Xiao, CHEN Jiawang. Study of underwater burial environment of Ningbo Xiaobaijiao I shipwreck and its impact [J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2016(1):59-62.
- [26] 费利华. 泉州宋代古船保存环境调查与分析 [C]//中国文物保护技术协会. 中国文物保护技术协会第七次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2013:362-369.
- FEI Lihua. Investigation and analysis of the preservation environment of ancient ships in Quanzhou [C]//China Association for Preservation Technology of Cultural Relics. *Proceedings of the 7th Annual Academic Conference of China Association for Preservation Technology of Cultural Relics*. Beijing: Science Press, 2013:362-369.
- [27] 费利华. 泉州宋代古船保存现状的调查研究 [C]//第三届东亚文化遗产保护学会国际学术研讨会论文集. 庆州: 东亚文化遗产保护学会, 2014:70-71.
- FEI Lihua. Investigation on the present condition of Song old boat in Quanzhou [C]//Proceedings of 3rd International Symposium on Conservation of Cultural Heritage in East Asia. Gyeongju: Society for Conservation of Cultural Heritage in East Asia, 2014:70-71.
- [28] 费利华. 泉州湾宋代海船保存现状的调查研究 [J]. *中国文物科学研究*, 2014(3):74-79.
- FEI Lihua. An investigation of the state of conservation of the Song Dynasty shipwreck in Quanzhou Bay [J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2014(3):74-79.

- [29] 费利华, 李国清. 泉州湾宋代海船保护 40 年回顾、现状与分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2015, 27(4): 95 – 100.
FEI Lihua, LI Guoqing. Forty years of conservation: a Song Dynasty shipwreck from the Quanzhou Bay [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2015, 27(4): 95 – 100.
- [30] 李国清. 出水海洋古沉船的保护 [J]. 中国文化遗产, 2013(4): 66 – 67.
LI Guoqing. Conservation of ancient shipwrecks from sea [J]. China Cultural Heritage, 2013(4): 66 – 67.

Study of the effects on removal of insoluble salts from an ancient ship at Banjing River in Taicang

YUAN Yu¹, PAN Biao², CHEN Xiaoli³

- (1. Advanced Analysis and Testing Center, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
3. Nanjing Museum, Nanjing 210016, China)

Abstract: An ancient Banjing – river ship was excavated in an offshore river channel in Taicang. Desalination treatments are usually required before conservation and restoration work is carried out. In order to fully understand the salt content of the ship's wood, the types and amounts of salts in samples from different parts and of different tree species were tested and analyzed. The results show that the insoluble salts contained in ship wood were represented by sulfur and iron compounds, with some containing FeS_2 (pyrite). The darkening of the ship wood is related to the iron ions in ship materials. The iron ions mainly come from iron nails on the ship and metal chelators are used to chelate and remove them. Through a comparative study of the effects of EDTAHO (EDTA – 2Na and H_2O_2 compound reagent), EDTA – 2Na and $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ soaking methods, the comprehensive effect of desalination using a 1 000 mL 0.4% neutral EDTA – 2Na solution was the best. The iron ion concentration could be controlled within 1 mg/L after desalination twice in 44 days. Calculation of color difference (ΔE) using the L , a and b values of the samples obtained by a portable colorimeter after desalination showed the proximity to that of healthy material. The damage caused to synthetic cellulose and lignin was the least. In the end, EDTA – 2Na was selected as the insoluble salt removal reagent for the ancient ship. The results of this study could provide favorable conditions for subsequent preservation work.

Key words: Offshore river channel; Ancient ship in Taicang; Insoluble salt removal; Chelation reaction; Bleaching

(责任编辑 张存祖; 校对 谢 燕)