



基于XPS测试的晋祠圣母殿古旧木材劣化研究与评价*

Research and Evaluation on the Deterioration of Ancient Wood in the Goddess Hall
of Jinci Temple Based on XPS Test

李庆玲^{1,2} 孟宪杰³

Li Qingling^{1,2} Meng Xianjie³

(1. 太原市文物保护研究院, 太原, 030025; 2. 晋祠博物馆, 太原, 030025;

3. 太原理工大学, 太原, 030024)

(1. Taiyuan Cultural Relics Protection and Research Institute, Taiyuan, 030025; 2. Jinci Temple Museum, Taiyuan, 030025;

3. Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024)

内容提要: 本文采用X射线光电子能谱技术(XPS)对取自晋祠圣母殿的56个古旧木材样品进行了C、O、N元素定量表征,分析了木材原子结构的变化,并与相应新材的测试结果进行了对比分析。研究结果表明,圣母殿古旧木材O元素和N元素含量均明显升高,O/C元素比以及C原子结构分析均表明古旧木材样品有明显的氧化降解;古旧木材pH值相对于新材普遍降低,这与N元素含量增加有明显的相关性,从pH值的变化程度可以间接反映外界N元素的侵入程度及古旧木材受环境影响的程度。本次研究可为圣母殿有针对性地采取预防性保护措施提供科学依据。

关键词: 古旧木材 劣化 元素含量 原子结构 预防性保护

Abstract: This paper uses X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technology to quantitatively characterize the C, O and N elements of 56 ancient wood samples taken from the goddess hall of Jinci temple. The changes in the atomic structure of the wood are analyzed, and compares it with the test results of corresponding new wood materials. The research results show that the content of O and N elements in the ancient wood of the goddess hall of Jinci temple has significantly increased, and the O/C element ratio and C atomic structure analysis show that the ancient wood samples have significant oxidative degradation. The pH value of ancient wood generally decreases compared to new wood, which is significantly correlated with an increase in N element content. The degree of change in pH value can indirectly reflect the degree of external N element invasion and the degree of environmental impact on ancient wood. This study can provide scientific basis for targeted preventive conservation measures taken in the goddess hall of Jinci temple.

Key Words: Ancient wood; deterioration; element content; atomic structure; preventive conservation

* 本文系山西省文物保护科学和技术研究课题“晋祠圣母殿木材微观劣化研究”(项目批准号: 2023KT17)阶段性成果。

位于山西省太原市晋源区晋祠博物馆的圣母殿始建于北宋太平兴国九年（984年），距今已有上千年的历史。圣母殿在文化、艺术、技术、材料等方面都有卓越的创造与贡献，但岁月变迁致其普遍存在损伤，对其保护涉及系统化的多学科研究，要求充分认识保存现状，包括结构特点、材料性能、环境状况，了解当前问题所在，探求各类损伤机理，进而采取有针对性的保护措施。

针对圣母殿学者们已进行了众多研究工作，但多集中于建筑形制^[1]、建筑布局^[2-5]、历史文化^[6]、彩塑^[7]等方面，也有少数学者针对圣母殿斗拱力学性能开展研究^[8]，明确了圣母殿斗拱节点在竖向和水平荷载作用下的承载特性。古旧木材材性劣化也是影响圣母殿结构安全的重要因素，以往的研究中却尚未涉及。

古旧木材在长期的环境及荷载作用下，其微观形貌、分子结构、元素含量、化学组分等均会产生变化，木材宏观层面的物理力学性能降低与其微观层面的形貌及元素等变化直接相关。目前，针对古旧木材的微观劣化表征国内外已有许多研究成果：卡奇克（Kačík）等^[9]和特拉奥雷（Traoré）等^[10]对古旧木材中的化学成分进行了测试，结果表明古旧木材中的木质素有明显的降解；毛罗（Mauro）等^[11]发现古旧木材中的综纤维素相对于木质素更容易产生降解，主要是由于综纤维素中的多糖成分容易遭受生物攻击；加维德尔（Ghavidel）等^[12]运用XPS技术对古旧椴木C原子结构进行分析，发现其中的碳原子C1、C4强度下降，表明古旧木材木质素及提取物发生降解；海伊（High）等^[13]和莫纳雄（Monachon）等^[14]采用X射线吸收近边

结构（XANES）、X射线荧光光谱仪（XRF）分析技术对沉船古旧木材样品进行分析，发现样品表面硫酸根离子含量高于内部，同时检测到铁离子、硅元素已渗透到木结构的表面和裂缝中；米晓琛^[15]以山西应县木塔为研究对象，对结构不同楼层处的木构件进行取样分析，研究古旧木材微观形貌、化学组分、有机元素含量的变化，分析了导致木材劣化的主要原因。

从现有研究来看，XPS测试作为一种现代化的技术手段，已经在古旧木材测试中有了初步的应用，通过分析古旧木材中元素的原子结构及元素含量的变化，为古旧木材劣化程度和劣化原因解析提供直接依据，显示出在古旧木材检测中应用的有效性。但目前对古建筑所用木材的研究多关注其宏观力学性能及宏观损伤，忽略了木材宏观力学性能的退化根源来自其微观劣化这一事实，因而，借助现代化的技术手段分析古建筑所用木材元素原子结构、元素含量等的变化，可从机理上阐释木材材性劣化的根本原因，进而施以合理的防护措施。本研究即采用XPS技术对圣母殿古旧木材的有机元素含量、原子结构进行测试分析，并结合pH值测试，对圣母殿木材劣化的原因予以系统揭示，研究成果对于推进木材微观劣化研究在古建筑木结构保护中的应用具有重要作用，同时可为圣母殿木构件的日常性防护提供科学的依据。

一、取样及测试

1. 圣母殿现场取样

圣母殿大殿坐西向东，重檐歇山顶（图1）。本次测试样品均取自于圣母殿主要承重木构件上，为避免对本体结构造成影响，在取样时遵循两个原则：一是样品量尽量少取，满足测试



图1 圣母殿正面图



需求即可；二是不伤及木构件，即取样时选取木构件上已劈裂、剥离或腐朽而无承载能力的部分。严格依照上述原则，分别在结构一层（下檐以下、柱础石以上）和二层（上檐和下檐之间）进行取样。

本次测试共取样56个，其中一层取样29个、二层取样27个。取样木构件涉及柱、阑额、普拍枋、斗拱等构件（图2），所取古旧木材样品均有明显的变色，大部分样品纹理难以分辨。这些样品根据其保存状态可分为四个等级：A级为基本完好样品，样品坚硬紧实；B级为轻度损伤样品，样品稍硬；C级为中度损伤样品，样品易碎、酥松；D级为严重损伤样品，样品无木材形态，呈棉絮状。各类构件中，斗类构件损伤程度最为严重，D级样品占比高达40%，C级和D级样品占比达66%；其次为柱类构件，其C级和D级样品占比达44%。

2. 试验测试

根据前人研究成果，圣母殿结构用材以落叶松（针叶材）和榆木（阔叶材）为主。本次研究首先根据木材样品显微结构对所取古旧木材样品进行了分类，结果表明，56个样品中48个为落叶松、8个为榆木。为便于对比分析，对落叶松和榆木新材样品进行同样的测试。

本次研究分别对圣母殿古旧木材和落叶松、榆木新材样品进行XPS和pH值测试。XPS测试采用Thermo Scientific K-Alpha仪器，测试前需将待测试样品研磨为粉末状，取约30mg样品压片后，贴于样品盘上，将样品放进XPS仪器样品室中，在样品室的压力小于 2.0×10^{-7} mbar时，将样品送入分析室，并设置光斑大小为400 μ m、工作电压12kV、



图2 部分样品图片

1. 柱身取样 2. 栌斗取样 3. 普拍枋取样 4. 阑额取样

灯丝电流6mA。木材酸碱度泛指木材中水溶性物质的酸碱度，通常用木粉水提取物pH值表示，本实验木材样品pH值测定按照GB/T 6043—2009《木材pH值测定方法》进行。

二、结果分析

1. 元素含量及变化规律

木材是一种生物有机材料，木材中的有机元素主要包括C、O、H、N，古旧木材受长期环境作用及外界物质侵入，其中的有机元素含量会产生明显的变化，本次研究采用XPS技术对其中C、O、N元素进行了定量分析。图3和图4分别为圣母殿落叶松和榆木旧木材样品中C、O、N元素的XPS测试结果，图中红色虚线为相应的新材元素测试结果。

从图3落叶松测试结果可以看出，圣母殿旧木材C元素含量在28.72%—67.36%，均值为52.8%，落叶松新材测试结果为48.74%；圣母殿旧木材O元素含量在20.43%—36.64%，均值为29.99%，落叶松新材测试结果为19.11%；圣母殿旧木材N元素含量在0.42%—2.41%，均值为1.34%，落叶松新材测试结果为0.36%。

从图4榆木测试结果可以看出，圣母殿旧木材C元素含量在39.43%—58.10%，均值为49.90%，榆木新材测试结果为62.51%；圣母殿旧木材O元素含量在26.23%—42.95%，均值为32.89%，榆木新材测试结果为22.41%；圣母殿旧木材N元素含

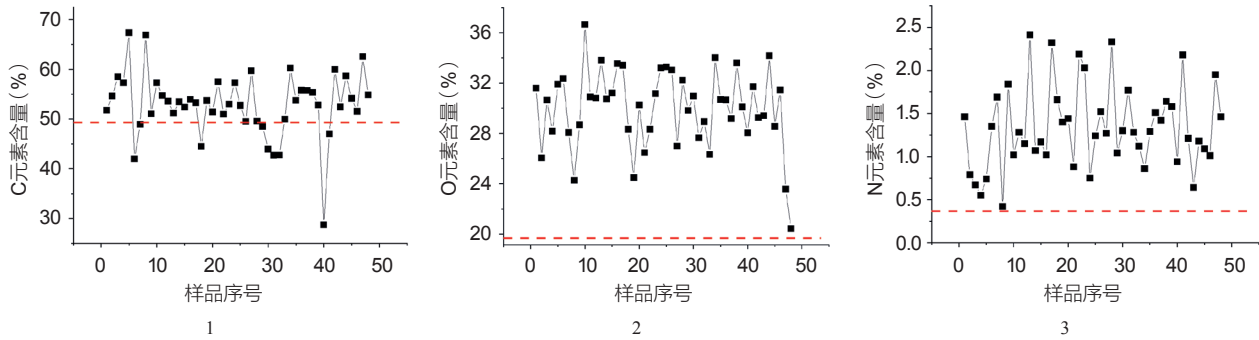


图3 圣母殿落叶松样品元素含量测试结果
1. C元素含量 2. O元素含量 3. N元素含量

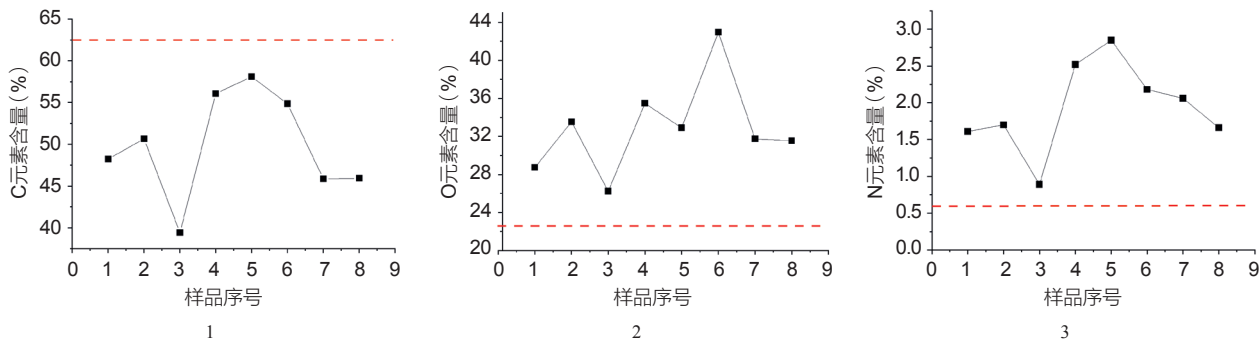


图4 圣母殿榆木样品元素含量测试结果
1. C元素含量 2. O元素含量 3. N元素含量

量在0.89%—2.52%，均值为1.93%，榆木新材测试结果为0.57%。

虽然圣母殿榆木样品中的C元素含量相较于新材有明显下降，但其样本数量较少，从样本数量较多的落叶松测试结果来看，古旧木材中的C元素含量相对于新材变化幅度较小，大部分样品C元素含量在新材测定值的上下浮动。然而，无论是落叶松还是榆木，圣母殿古旧木材样品中的O元素含量均明显高于新材，主要是木构件长期暴露于环境中，受到阳光、氧气、水分、温度等环境因素作用，木材中的各类有机物尤其是木材中的酚类物质发生氧化反应，导致古旧木材样品中的O元素含量明显升高，木材产生变色和劣化。O元素含量越高，说明木材样品氧化越严重，木构件将会有更显著的材性劣化。木材中N元素含量一般在0.1%—1%，本次测试

落叶松和榆木新材N元素含量分别为0.36%和0.57%，而圣母殿古旧木材样品中的N元素含量均明显升高，这些N元素均为外界侵入，下文将结合pH值测试进一步讨论。

2. C原子结构变化

木材的化学组成主要包括纤维素、半纤维素、木质素等，这些化学元素包含众多复杂的官能团，不同的官能团可用不同的原子结构表征。因而，原子结构变化可直接反映某些官能团的变化，进而反映出古旧木材化学组成的变化，并进一步得到古旧木材的劣化特征和劣化缘由。将XPS测试得到的样品C1s光谱进行反卷积获得四种类型的碳原子，进而分析C原子结构的变化。图5所示为1号样品四种C原子的光谱图，其中C1峰代表与其他碳原子和/或氢原子相连的碳原子（C—C、C—H），这与木质素和木材提取物有关；C2峰为以单键（C—O）连接氧原子的碳原子，代表来自纤维素；C3峰与键合到两个非羰基氧原子或羰基（C=O、O—C—O）中的碳有关，该碳原子主要是来自醛、酮和乙酸酯等官能团；C4峰是指与羰基和非羰基氧原子键合的碳原子，多为羧基。通过四种C原子曲线所围合面积与曲线总面积的比可以反应各类型C原子的占比及结构的变化。



图6为圣母殿落叶松木材样品中四种类型C原子的占比,红色虚线表示新材测试结果。从图中可以看出,四种类型C原子中,C1和C2占比普遍较高而C3和C4占比较低,这与木材的主要组成化学物质是木质素和纤维素相符。相对于新木材,古旧木材C1类型的C原子占比明显减小,而C1表示未氧化C原子,说明古旧木材普遍发生C氧化,C1类型的C原子占比减小也说明木材中的木质素及相关提取物发生了降解。C2、C3和C4三种类型的C原子占比相对于新木材均有所增加,主要是受氧化作用的影响,导致古旧样品中有机酸、醛、酮和乙酸醛含量的增加。

3. 酸碱度测试结果

酸碱度是评价木材酸碱性强弱的指标,古建筑木构件长期暴露于环境当中,受环境中各种化学物质、雨水等因素影响,其酸碱度与新材相比会有一定的变化,该变化可反映古木材受环境影响的程度。图7为圣母殿木材样品酸碱度测试结果。从落叶松测试结果来看,圣母殿旧木材pH值在4.13至6.41之间,均值为4.84,落叶松新木材测试结果5.93;从榆木测试结果来看,圣母殿旧木材pH值在3.96至4.85之间,均值为4.35,榆木新木材测试结果6.9。可以看出,除个别木材样品外,圣母殿古旧木材的pH值均有不同程度的下降,尤其是榆木样品pH值下降更为显著,最大下降幅度可达43%。古建筑木构件长期暴露于自然环境当中,当受到酸雨及大气污染的影响,会发生如式(1)所示的化学反应,导致木材中酸性离子增多,从而表现为pH值下降。前述XPS测试中,古旧木材中N元素含量明显增

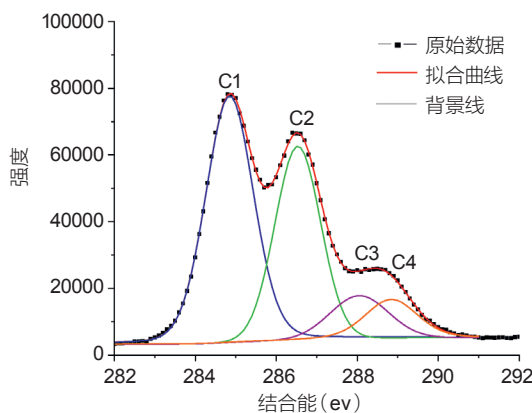


图5 圣母殿1号样品XPS光谱

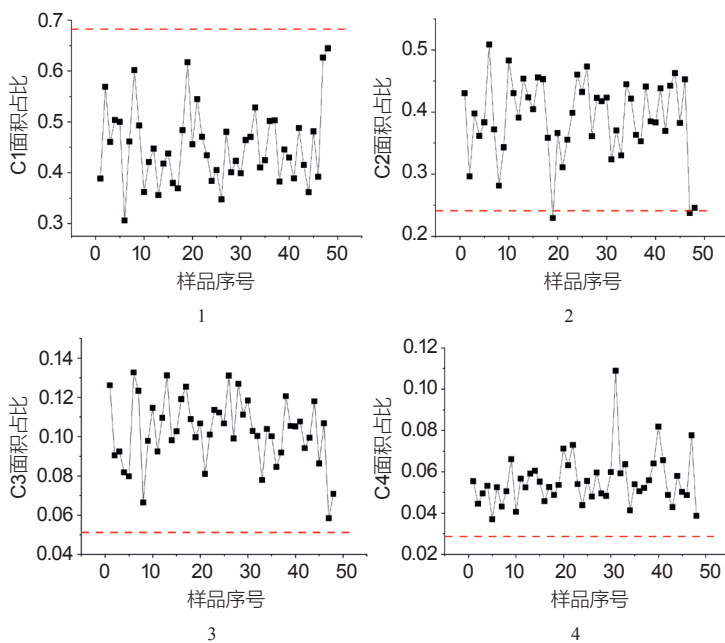


图6 圣母殿落叶松样品各类型C原子占比

1. C1类型C原子占比 2. C2类型C原子占比 3. C3类型C原子占比 4. C4类型C原子占比

多与之密切相关。木材pH值下降幅度越大,表明其受环境影响的程度越深。在宏观层面,pH值下降越多的木构件,其材性也会有更明显的劣化。



4. 劣化分析与评价

通过圣母殿古旧木材样品的O/C元素比可以更直观地评价其劣化程度。图8为落叶松和榆木样品O/C元素比,其中红色虚线为相应新材的O/C元素比,可以看出圣母殿榆木样品O/C元素比均明显高于榆木新材,而圣母殿落叶松样品O/C元素比除个别样品与落叶松新材接近,其余均明显高于落叶松新材,这表明圣母殿古旧木材普遍产生了氧化降解。对于落叶松样

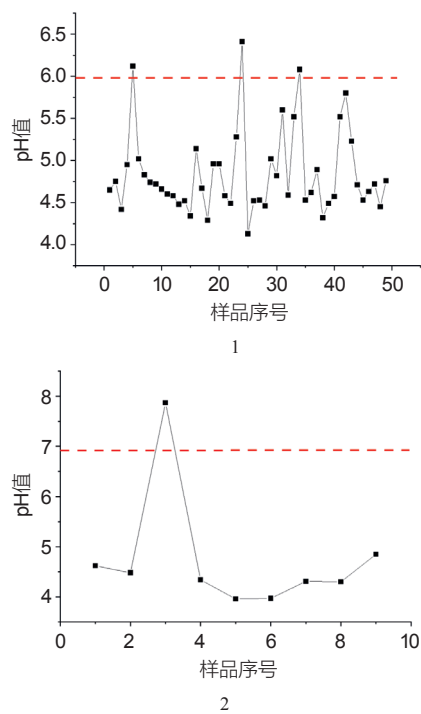


图7 圣母殿木材样品pH值测试结果
1. 落叶松样品 2. 榆木样品

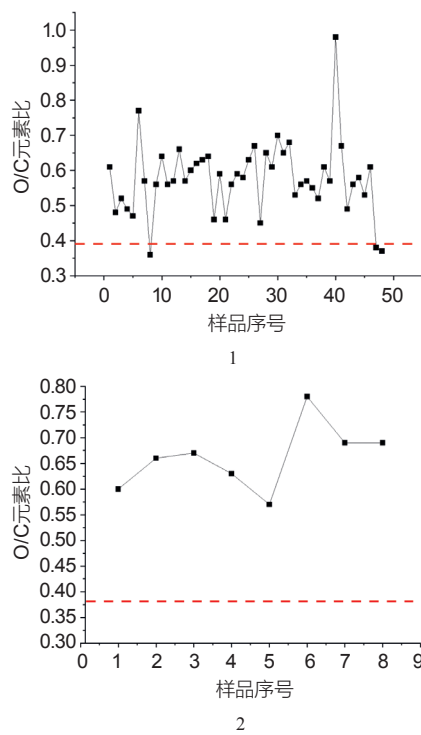


图8 圣母殿木材样品O/C元素比测试结果
1. 落叶松样品 2. 榆木样品

品，其O/C元素比最大升高151%，榆木样品O/C元素比最大升高117%，虽然现有新材不能完全代表圣母殿所用

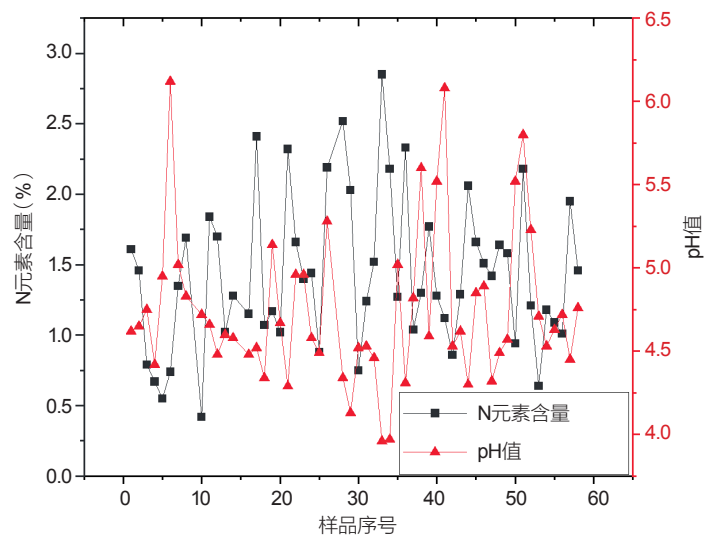


图9 圣母殿木材样品N元素含量与pH值的关系曲线

木材的初始状态，但从O/C元素比的变化可近似揭示木材的劣化程度和劣化分布规律，如圣母殿一层落叶松样品O/C元素比平均为0.54，而二层为0.59，说明二层木构件氧化降解程度比一层更严重。

根据前文分析，圣母殿木材样品pH值降低可能与N元素含量变化相关。图9为圣母殿木材样品N元素含量与pH值的关系曲线，从该图可以看出，木材样品的N元素含量与pH值的变化有明显的相关性，木材样品N元素含量越高，相应的其pH值越低，图中多个N元素的峰值与pH值的谷值都能较好的对应，说明木材样品pH值的变化与外界N元素的侵入直接相关，因而从pH值的变化程度可以间接反映外界N元素的侵入程度。这些N元素主要源于酸雨及大气污染物，因而，建议对圣母殿周边环境污染物进行监测，尤其是其中含N元素物质，并有针对性地采取措施，避免或减缓环境对圣母殿木构件的影响。

三、总结

圣母殿古旧木材中的C元素含量相对稳定，大部分样品相对于新材没有显著变化，而古旧木材中的O元素和N元素含量均明显升高，O/C元素比及C原子结构分析均表明古旧木材样品有明显的氧化降解，且二层木构件氧化降解程度比一层更严重。

古旧木材pH值相对于新材普遍降低，木材酸性增强，木材pH值的变化与N元素含量变化有明显的相关性，N元素含量增加主要由于酸雨及大气污染的影响，从pH值的变化程度可以间接



反映外界N元素的侵入程度及古旧木材受环境影响的程度。

本次研究表明, 圣母殿木材劣化与氧化降解及环境中酸性物质侵入有直接

关系, 因而有必要对木构件采取防护, 以防止进一步的氧化降解, 并建议对圣母殿周边环境污染物进行监测, 尤其是其中含N元素物质, 有针对性地采取措施, 避免或减缓环境对圣母殿木构件的影响。

参考文献

- [1] 祁英涛. 晋祠圣母殿研究[J]. 文物季刊, 1992(1): 50-68.
- [2] 朱向东, 杜森. 晋祠中的祠庙寺观建筑研究[J]. 太原理工大学学报, 2008, 39(1): 83-86.
- [3] 程文娟, 王金平. 晋祠古祠建筑群浅析[J]. 太原理工大学学报, 2006, 37(1): 80-83.
- [4] 崔灿. 晋祠园林建筑历代演变研究[D]. 太原: 山西大学, 2018.
- [5] 赵茜, 李素英. 晋祠兴建之山水形胜考[J]. 中国园林, 2017, 33(8): 119-123.
- [6] 冯俊杰. 太原晋祠及其古代剧场考[J]. 中华戏曲, 2005 (33): 18-59.
- [7] 李庆玲. 无损检测在晋祠圣母殿彩塑保护中的应用[J]. 博物院, 2018(6): 132-136.
- [8] ZHANG C Y, GAO Y B, DUAN E Z. Calculation and analysis of the loads of Dou-Gong brackets on Ming dynasty wooden buildings in China[J]. Technical gazette, 2020, 27(5): 1638-1647.
- [9] KAČÍK F, ŠMÍRA P, KAČÍKOVÁ D, et al. Chemical changes in fir wood from old buildings due to ageing[J]. Cellulose chemistry and technology, 2014.48(1-2): 79-88.
- [10] TRAORÉ M, KAAL J, MARTÍNEZ C A. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood[J]. Spectrochim acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, 2016, 153: 63-70.
- [11] MAURO B, NICOLA M, BENEDETTO P, et al. The wooden foundations of Rialto Bridge (Ponte di Rialto) in Venice: Technological characterisation and dating[J]. Journal of cultural heritage, 2019, 36: 85-93.
- [12] GHAVIDEL A, SCHEGLOV A, KARIUS V, et al. In-depth studies on the modifying effects of natural ageing on the chemical structure of European spruce (Picea abies) and silver fir (Abies alba) woods[J]. Journal of wood science, 2020.66(77): 1-11.
- [13] HIGH K E, PENKMAN K E H. A review of analytical methods for assessing preservation in waterlogged archaeological wood and their application in practice[J]. Heritage science, 2020.8(1): 1-33.
- [14] MONACHON M, ALBELDA-BERENGUER M, PELÉ C, et al. Characterization of model samples simulating degradation processes induced by iron and sulfur species on waterlogged wood[J]. Microchemical journal, 2020(155): 1-11.
- [15] 米晓琛. 应县木塔损伤分析及材性微观劣化与保护研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.