

核技术在文物保护和科技考古研究中的应用

闫灵通 孙合杨 冯向前

(中国科学院高能物理研究所 100049)

一、引言

核技术是以核性质、核反应、核辐射、核效应和核谱学为基础,以反应堆、加速器、辐射源和核辐射探测器为工具的现代高新技术。与常规的非核技术相比,核技术具有穿透性强、非破坏无损分析的独特优点,因此特别适合于研究不可再生的珍贵的文物和考古样品,有时甚至是唯一适合的研究手段。可以用于文物保护和科技考古研究的核技术包括核分析技术、核成像技术、基于同步辐射的各种X射线技术、核测年技术、核辐照技术以及基于反应堆和散裂中子源的各种中子技术等。核分析、核成像、同步辐射、核测年等4种核技术在文物保护和科技考古中的应用,此前有学者多有论述和介绍,在此不再赘述。本文拟结合笔者正在开展的中子技术与核辐照技术在文物保护和科技考古中的应用加以阐述。

二、中子技术在文物保护和科技考古中的应用

中子射线是研究多种形态材料物质结构和动力学性质的理想探针。中子无电荷,在通过物质时并不受原子电场的作用,只有在靠近原子核时才会与核发生相互作用,因此中子射线束穿透能力非常强。在文物研究领域,中子技术能够用于分析金属、陶器、石器、木器等多种类型样品,可以在年代推定、产地溯源、保存和修复方案的建立等工作中

发挥重要作用^[1,2]。综合各方面因素,针对特定文物设计合理有效的基于中子射线的分析方法,可以获得其他实验手段无法呈现的独特信息。用于各种分析实验的常用中子源为反应堆中子源和加速器中子源。特别是散裂中子源,作为一类加速器白光中子源,它提供的中子束强度高,中子能量分布范围广,可以满足多种类型样品的各种分析要求,在文物的科技研究领域具有广阔的应用前景。采用中子分析技术时也要考虑到一些限制:一是基于中子方法表征文物遗存需要考虑实验方法对材料样品可能造成的影响。如一定能量中子照射样品后,部分元素的稳定同位素会被活化成放射性同位素,特别是金属元素铁和钴等;二是实验用中子源通常是大型研究设施,需要专业人员辅助完成分析工作,使用过程需要遵守辐射安全相关法规规定^[2,3],尤其是要做足预防措施,保障文物的安全。下面简单介绍文物研究中几种常用的中子分析技术:中子成像、中子衍射、中子活化分析。

1. 中子成像

中子成像技术的建立是基于中子束射线穿过物体时会发生衰减的基本原理。中子扫描样品,通过获取大量不同角度的射线图像和应用重建算法,对物体的内部特征进行三维显示,中子成像装置如图1。中子可以轻易穿透许多物质,适用范围很广,特别是可以用于其他技术无法研究的物体类别,如大型的金属、密封陶瓷花瓶或石像,适用于金属器



图1 中国散裂中子源中子成像装置

工艺和构造、内置物品分析等研究方向。中子吸收系数随物质原子序数的变化是不规则的,同时同一元素不同同位素的衰减系数也是不同的。尤其是中子吸收对原子序数低的元素更为灵敏,因此当文物内部是复合材质,如金属器中含有有机物质,中子成像技术可以对有机物和金属物质同时重建成像,这正是中子成像技术的独特优势。不同能量的中子配合各自的专有准直器和探测器系统等装置,就可以组合成适用于不同应用要求的照相系统。其中热中子照相分辨率高,目前在中子照相中应用最为普遍,技术也比较成熟。快中子穿透能力更强,可以对体积更大、密度更高的材料进行照相,近年来也取得了很大的发展和广泛的应用,成为中子照相的一个热点。中国科学院高能物理研究所东莞研究部的研究人员与故宫博物院文物保护人员合作,利用刚建好投入运行的能量分辨中子成像谱仪对一把西汉漆鞘包裹书刀进行了研究,获得了清晰的内部图像。该书刀由于腐蚀和老化,铁刀已无法从漆鞘中取出,X射线成像难以同时获得漆鞘和铁刀的内部结构信息,而中子成像对这类文物却大有用武之地。荷兰国立博物馆对收藏的文艺复兴时期青铜器以及在西西里附近发现的古罗马沉船中的铅锭利用中子成像技术将物体内部结构可视化,针对16世纪青铜器的制造工艺进行了讨论,并基于铅锭腐蚀层的分析结果讨论了它们可能的贸易路线^[4]。

2. 中子衍射

中子衍射分析的原理与X射线衍射分析技术是相通的,不同的是中子与物质相互作用情况较为复杂。中子射线通过物质时由于与原子核之间的核力作用产生的弹性散射,散射波之间产生干涉,因此出现衍射现象,可以基于衍射图像分析物质微观结构,中子衍射装置如图2。中子衍射对于轻元素和同位素的分析能力很强,这是其他手段难以替代的优势。特别的是,中子有磁矩,中子与原子磁矩的交互作用也会产生弹性散射,如具有较强磁矩的3d过渡族元素铁和镍等。由于磁散射效应的存在,可以利用中子衍射技术分析铁器等古代金属制品,研究它们的材质和制作工艺。如残余应力可以对材料的疲劳强度和尺寸稳定性等产生影响,会使得材料点阵产生变化,反应为衍射图像中的谱峰位置移动、宽化和强度变化,因此可以基于中子衍射图谱分析材料内部应力分布情况。欧洲科学家利用中子衍射分析了维京海盗的三把剑,比较了剑体不同部位物相结构,基于物相差异讨论了古剑的制造工艺^[5]。研究人员还利用中子衍射分析了佛罗伦萨圣若望洗礼堂镀金青铜浮雕,分析了器件内部物相结构分布的不均匀性,为后续保存提供了重要信息,并基于此讨论了器件的生产工艺^[6]。



图2 中国散裂中子源中子衍射装置图

3. 中子活化分析

中子活化分析是用中子束轰击待分析样品,中

子被靶核俘获生成具有一定寿命的放射性核素,根据这些核素衰变中发射特征伽马射线的性质和强度,从而确定样品中的元素成分和含量的一种分析方法。按中子能量范围的不同,反应堆中子分析可分为慢中子和快中子。它们都可以用来分析样品内部和表层的元素信息。慢中子活化分析能测定大部分元素,且灵敏度很高。快中子活化相对于慢中子活化分析灵敏度低,但对轻元素分析具有较高的分析灵敏度,是慢中子活化分析的补充。利用活化分析方法可以测量古代陶瓷、金属币、铜镜、燧石等文物和考古样品中的微量元素和痕量元素,从而基于元素信息对被测物的产地和年代等进行推断。中子活化分析在寻找指纹元素时的技术优势就是所需样品量少,可同时分析的元素多。特别是瞬发中子活化法可以非破坏性地对大部分元素进行定量分析,在文物研究领域具有广阔的应用前景。英国大英博物馆利用中子活化分析陶瓷器和大理石器,积累了大量的数据,并据此数据库对相关产品进行产地溯源研究^[7]。德国的柏林画廊美术馆花费二十多年时间利用中子活法分析方法分析了大量的油画作品,基于元素信息分析绘画创作过程,并总结提取了油画作品在元素组成方面的时代特征^[8]。

三、核辐照技术在文物保护方面的应用

核辐照工艺是利用 γ 射线或加速器产生的电子束辐照被加工物体,使其品质或性能得以改善的过程。核辐照技术在文物保护方面的应用主要集中于对有机质文物的处理,例如以木材为基础的建筑和家具类文物、以纸为基础的书画类文物、以棉麻丝毛为基础的纺织品类文物等。这些有机质文物的材质基础化合物主要为纤维素、蛋白质等,因此容易发生老化现象,且老化后会出现机械强度改变、质地松软、脆弱等问题,受到细菌、真菌以及昆虫的侵害也会加剧这些问题。而核辐照技术可以

被用来对文物进行辐照灭菌杀虫以及辐照固化加固来解决上述问题。用于文物辐照处理方式有两种:一种是使用含有 ^{60}Co 或 ^{137}Cs 等放射性核素的密封源的伽玛辐照设施;另一种是电子束加速器或X射线辐射发生器^[9]。

体内存在纤维素酶或蛋白酶的各种微生物将有机质文物作为食物或定殖场所会造成纤维素或蛋白质降解和损伤,而这些微生物正常代谢活动释放出的各种有机酸、无机酸和色素等物质与结构性生物聚合物发生化学反应,会进一步加速聚合物破碎和降解,因此微生物的渗透可能会造成有机质文物机械性能改变、颜色变化、出现裂纹或局部腐烂等现象。不同物种的侵略者往往以合作形式共存,例如不以纤维素为食的害虫,会以细菌等微生物分解纤维素产生的糖为食,通过这种方式与细菌共同侵害有机质文物。

核辐照灭菌是利用电离辐射照射使细菌真菌等微生物失活的过程,也称为辐照灭菌。电离辐射与微生物相互作用方式有两种:一种是直接与细胞内的DNA、蛋白质作用使其失活、变性;另一种是辐照使水分解产生的羟基($\cdot\text{OH}$)等自由基与细胞内的DNA等成分进行间接作用,来损伤细胞^[10]。相较于传统灭菌方式,辐照灭菌效果可控、绿色环保不会产生有毒有害气体。中国科学院高能物理研究所的科研人员研发了可移动式智能电子束辐照装置(图3),并与敦煌博物院和故宫博物院的文保人员合作,将电子束辐照灭菌技术用于古代壁画、馆藏纸张类文物(图4)、纺织品类文物的灭菌保护(图5)。辐照灭菌在国外有较多应用于文物保护的实例^[11-13],例如Jong-il Choi等^[14]利用 ^{60}Co 对韩国木制现金盒进行了灭菌处理。首先对木质钱箱中分离到的真菌菌种进行鉴定,发现分离到的真菌与黑曲霉、疣青霉和绿色木霉具有高度的相似性;其次对分离到的菌株的 γ 辐照的敏感性进行测定,并以5 K Gy的剂量对木制钱箱进行辐照灭菌;最后观察木制钱箱辐照两个月后没有发现真菌,这表明5 k Gy的低剂量 γ 辐照可以成功地用于去除木制工艺品的病害。



图3 可移动式智能电子束辐照装置图

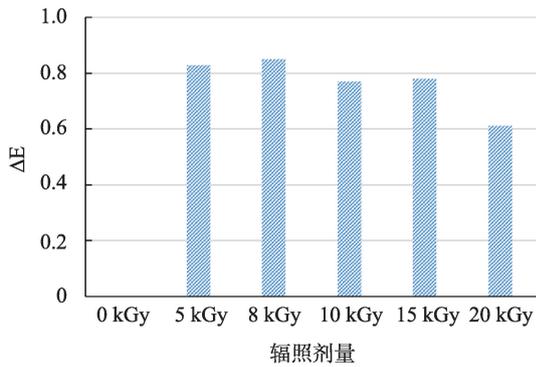


图4 不同电子束辐照剂量处理后富阳竹纸颜色变化

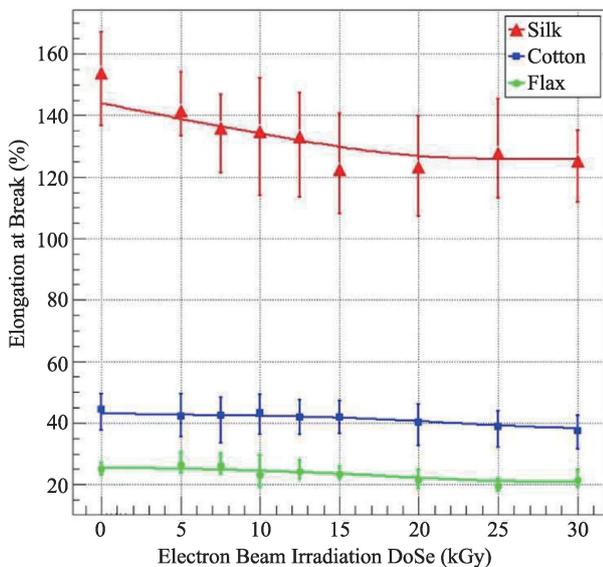


图5 不同剂量电子束辐照后丝绸、棉、麻纤维断裂伸长率

最具代表性8个菌株进行不同剂量的 γ 辐照处理。结果表明 γ 辐射20~25 kGy可以根除链霉菌的菌落,除了朱砂颜料轻微变化外,石膏支撑体、结合介质和其他颜料的颜色不变,结合介质(动物胶和阿拉伯胶)能承受高达25 kGy的伽马辐射。此外还发现三环唑可作为链霉菌细胞产生黑色素的抑制剂,从而减少低于致死剂量的 γ 辐照的不良影响,因此认为 γ 辐照是生物劣化文物的去污的可行方法。

核辐照固化加固是以电子加速器产生的高能(150~300 keV)电子束或放射性核素产生的 γ 射线辐照液体低聚物产生自由基等,使低聚物能够交联聚合,快速形成固体产物的过程。该技术具有环境污染小,无残留物,反应快,能耗低等优点。将核辐照固化应用于文物的加固处理,国内外的文物保护研究人员已经开展了一些模拟研究^[16]和应用研究。Valentin Moise^[17]用辐照固化处理了来自18世纪罗马尼亚教堂的圣像以及19世纪的罗马尼亚南部老房子的地板。通过对比样品辐照固化处理前后的热稳定性、光化学稳定性和化学稳定性等,来测试一种新型无苯乙烯树脂浸渍木材的性能。容波等^[18]开展了用电子束辐照加固秦俑彩绘的相关研究,对一系列单体进行选择,并进行了不同的实验条件对比,最终确定最佳辐照加固条件为:2-羟基甲基丙烯酸乙酯为单体,能量为1 Mev,电流为2 mA,辐照剂量为60 kGy的电子束辐照可以有效地加固秦俑彩绘层。

Akmal A. Sakr^[15]等从埃及 Tell Basta 和 Tanis 墓室壁画中分离出的46株链霉菌中,用⁶⁰Co放射源对其中

四、前景展望

2023年中国科学院高能物理研究所申报“文物领域核技术应用与装备国家文物局重点科研基地”获得国家文物局认定,标志着高能所的文物保护和科技考古研究迎来全新的发展机遇。重点科研基地设置了文物专有核技术高端装备研制和应用、基于同步辐射原位表征平台的文化遗产研究、基于散裂中子源的文化遗产研究、核分析技术在文物元素及同位素研究中的应用4个重点研究方向。重点科研基地在移动式电子束辐照装置、文物专用CT设备、多维微区X射线荧光成像光谱仪、壁画和有机质文物辐照灭菌保护工艺、中华文明陶瓷基因库建设等方面都取得了长足的进展。目前研究人员正在与敦煌研究院、故宫博物院、国家博物馆、广东省博物馆、景德镇御窑博物院等文博机构密切合作,将电子束辐照技术、中子技术、核成像技术、同步辐射、核分析技术、核测年技术等多种核技术用于馆藏文物保护和考古样品研究。重点科研基地将凝练研究目标、明确主攻方向、积极争取承担国家重大/重点任务、引进培养杰出人才,为历史文化遗产保护、坚定文化自信贡献更多的“高能”方案。

参考文献

- [1] Festa, G., Romanelli, G., Senesi, R., et al. Neutrons for Cultural Heritage—Techniques, Sensors and Detection. *Sensors*, 2020, 20(2):502.
- [2] Kasztovszky, Z., The IAEA Technical Cooperation projects on the applications of nuclear techniques for cultural heritage research. 2015.
- [3] 丁大钊, 叶春堂, 赵志祥等编著, 中子物理学-原理、方法与应用, 2001, 原子能出版社, 北京.
- [4] Kardjilov, N., Festa, G., Bronze sculptures and lead objects tell stories about their creators: Investigation of renaissance sculptures and ancient ingots by means of neutron tomography. Springer International Publishing, 2017, Neutron methods for archaeology and cultural heritage (Chapter 2), 19- 39. Springer International Publishing, 2017.
- [5] Fedrigo, A., Grazzi, F., Williams, A.R., et al. Extraction of archaeological information from metallic artefacts—A neutron diffraction study on Viking swords. *Journal of Archaeological Science Reports*, 2017, 12:425-436.
- [6] Festa, G., Senesi, R., Alessandrini, M., et al. Non destructive neutron diffraction measurements of cavities, inhomogeneities, and residual strain in bronzes of Ghiberti's relief from the Gates of Paradise. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(6):168-202.
- [7] Hughes, M.J., Neutron activation analysis at the British Museum, London. *Archaeometry*, 2010, 49(2):255-270.
- [8] Denker, A., Laurenze-Landsberg, C., Kleinert, K., et al. Paintings Reveal Their Secrets: Neutron Autoradiography Allows the Visualization of Hidden Layers, Neutron methods for archaeology and cultural heritage(Chapter 3), 41-52. Springer International Publishing, 2017.
- [9] IAEA, Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation. IAEA Radiation Technology Series No. 6, 2017(6): p. 92 pp-92 pp.
- [10] Imlay, J.A. and S. Linn, DNA Damage and Oxygen Radical Toxicity. 1988. 240(4857): p. 1302-1309.
- [11] Choi, J.-i., M. Yoon, and D. Kim, Gamma irradiation of cultural artifacts for disinfection using Monte Carlo simulations. *Applied Radiation and Isotopes*, 2012. 70(11): p. 2564-2568.
- [12] Da Silva, M., et al., Inactivation of fungi from deteriorated paper materials by radiation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006. 57(3): p. 163-167.
- [13] Morgunov, V., P. Hybler, and M. Zachar, GEANT4 validation for X-ray treatment of wooden cultural heritage artefacts. *Applied Radiation and Isotopes*, 2021. 169: p. 109565.
- [14] Choi, J.-i. and S. Lim, Inactivation of fungal contaminants on Korean traditional cashbox by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016. 118: p. 70-74.
- [15] Sakr, A.A., et al., Gamma-radiation combined with tricycloazole to protect tempera paintings in ancient Egyptian tombs (Nile Delta, Lower Egypt). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019. 321(1): p. 263-276.
- [16] Cortella, L., et al., 50 years of French experience in using gamma rays as a tool for cultural heritage remedial conservation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020. 171: p. 108726.
- [17] Moise, V., et al., Consolidation of very degraded cultural heritage wood artefacts using radiation curing of polyester resins. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019. 156: p. 314-319.
- [18] 容波, et al., 用电子束辐照加固秦俑彩绘 文物保护与考古科学 2002. 14(2): p. 1-8.