

漆器文物的科技检测方法应用研究

马江丽¹ 颜玮莉²

(1. 上海博物馆文物保护科技中心, 上海, 200231; 2. 上海中国航海博物馆, 上海, 201306)

摘要 中国的漆器文物历史悠久, 是珍贵的文化遗产。但漆器文物若保护不当, 易出现变形、开裂等问题。检测分析是开展漆器文物科技保护研究中的基础。本文基于文献信息学, 统计和提炼漆器文物保护科技研究中的检测方法及研究成果, 通过分类归纳科学仪器及测试分析方法在漆器文物保护中的应用, 追踪漆器文物已开展的现代科技检测技术研究动态, 以期总结和推动该领域无损测试分析的发展。

关键词 漆器 文物保护 科技检测

引言

漆器是在各类质地和形制的胎体上髹以生漆的器物。生漆是漆树次生韧皮部中代谢过程的产物, 主要成分为漆酚、漆酶、树胶质及水分^[1]。生漆耐潮湿、耐腐蚀、耐高温, 涂饰后能很好地保护器物。古代工艺精湛、品类各异的漆器蕴含了大量的历史文化信息, 不同时期的漆器文物代表着所处时期的漆器制作水平, 具有极高的艺术和历史等价值。

由于古代漆器易发生老化降解, 漆器制作中又经常添加其他物质, 对漆器材质鉴定、保存修复及制作工艺分析时, 单一仪器的测试数据会受到干扰。一般采用多种分析测试综合分析结果, 使用较广泛的有裂解色谱、裂解质谱等与红外光谱技术的联用。随着技术水平的不断发展, X射线衍射(XRD)、X射线荧光(XRF)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、能量色散X射线荧光(EDXRF)、元素分析(EA)、拉曼光谱、电感耦合等离子体发射光谱(ICP)、热裂解气相色谱质谱(Py-GC-MS)、气相色谱质谱(GC-MS)、扫描电子显微镜及能谱分析(SEM-EDS)、计算机断层扫描技术(X-CT)等应用于漆器分析中^[2]。

1 目前常用于漆器文物的无损/微损检测方法

检测分析是漆器文物科技保护研究中最基础的环节。用科学仪器进行无损或微损检测分析, 如XRD常用于分析漆灰层成分、鉴定颜料; 拉曼光谱等技术可用于对漆膜添加颜料进行检测等。依据科技检测的检测机理和应用用途进行分类, 从材质分析、制作工艺分析、病害检测及保护修复等三方面展开。

1.1 漆器材质分析

材质分析是开展漆器文物保护和制定修复方案的根本。漆膜一般分为漆灰层、底漆层、颜料层。在漆膜的成分分析方面,金普军^[3]对漆膜、漆灰层和花纹漆膜进行了XRD、拉曼分析,以探明漆膜的呈色填料。采用XRD方法分析了漆膜和漆灰层^[3,4],得到漆灰层选用了石英和钠长石为主的矿物;对红色漆膜的XRF成分分析,显示其主要元素是Hg和S,微量元素有Ca、Si、Cu和Fe等,呈色颜料为朱砂等信息;漆膜的FTIR测试,与XRD测试结果相互验证,显示漆膜中在 1630cm^{-1} 和 1576cm^{-1} 处存在着可能苯环骨架振动的红外吸收峰,漆膜是由添加了桐油的熟漆结膜而成。利用XRD粉末法、FTIR和显微镜等分析方法对安徽巢湖放王岗出土的西汉漆器漆膜^[5]进行了测试分析。采用拉曼分析、XRF、FTIR、SEM形貌观察,对盱眙出土夹纆胎漆器^[6]的漆灰层、红色漆膜、颜料等进行分析。王飞^[7]采用SEM与显微镜对黄岩区屿头乡前礁村大坟岗墓出土宋代男棺和女棺的漆膜形貌观察;用IR、XRF、ICP、拉曼光谱等成分分析方法检测结果显示漆膜采用的红色颜料的成分为HgS。岳婧津^[1]通过超景深显微、SEM、FTIR等技术对安徽白鹭洲战国墓出土漆甲的制作材料、工艺进行分析。张彤^[8]通过XRD、SEM-EDS、FTIR等技术,系统分析了高陵出土明代彩绘3个漆棺底胎的制作材料。漆膜中可能含有桐油,且有些漆层加入Fe元素的物质;纤维层为麻类;木胎为柏树、杉树等树种所制成。蒋建荣等^[9]用Py-GC-MS、GC-MS、SEM-EDS分析了宝蕴楼门窗漆层的成分。张杨等^[10]利用拉曼光谱、SEM-EDS、XRD、XRF、FTIR等分析确定了河南南阳出土战国漆皮甲的物相组成和元素组成。胡克良等^[11]对徐州出土的西汉漆衣陶残片的漆膜用不同的IR制样法和光谱差减技术进行了测试分析,认为漆衣陶的漆膜是由麦漆涂饰而成的。采用FTIR对盱眙大云山汉墓出土夹纆胎漆器^[12]红色、黑色漆膜进行了分析,确定为传统的中国生漆,不含桐油;采用SEM-EDS对漆膜表面进行观察及元素分析,分析红色漆膜为含有朱砂的大漆,黑色漆膜颜料为含铁化合物的大漆。李映福等^[13]利用SEM-EDS对绵阳双包山一、二号西汉木椁墓出土的漆器进行元素构成测定。蒋成光等^[14]采用SEM、XRF和FTIR对长沙风篷岭M1出土的漆器样品漆膜进行检测;采用XRF、XRD和SEM对样品漆灰层进行检测;采用SEM对漆器断面进行元素分布分析。冈田文男等^[15]通过显微镜观察了中国出土古代漆器切片、漆灰结构及无机填充物种类。

在漆器彩绘颜料分析方面,王宜飞^[16]采用X射线能谱仪对样品表面及其断面上的黑色、褐色、红色、黄褐色等区域进行元素分析,结合便携式XRF对马王堆汉墓出土部分完整漆器表面黑色、褐色等漆膜的检测结果,分析了导致漆膜颜色变化的原因。何秋菊^[17]利用拉曼光谱、XRF、FTIR、XRD等方法对漆器残片颜料、漆膜进行了分析。陈元生等^[18]利用Py-GC-FTIR联用技术分析漆碗上的红色有机膜的成膜材料是生漆,红色颜料为朱砂。吴双成^[19]利用FTIR以及XRD分析漆皮表面颜料的成分和石棺内壁的上结晶物,同时利用电子探针对漆皮的层次结构做了分析研究。杨颖东等对成都十二桥遗址新一村一期出土的漆彩绘陶的漆彩绘膜进行IR分析^[20],确定彩绘陶残片上的各种颜色的成膜材料;陶器彩绘的断面显微观察,揭示各层的分层结构、色泽,测量各层的厚度;采用拉曼光谱、XRF对漆彩绘和彩绘陶颜料成分进行分析,这批陶器以生漆为胶结材料,分别以朱砂和炭黑为显色物质;采用XRF对彩绘陶片胎体进行分析,陶胎原料为黏土。从 ^{14}C 测定数据看出7个样品的年代。用拉曼光谱和FTIR对司马金龙墓出土的木板漆画屏风^[21]残片上的颜色(红、黑、黄、白)进行分析,确定颜料中有朱砂、炭黑、雌黄、雄黄、石膏。通过XRF、XRD、拉曼光

谱、FTIR、EA、SEM-EDS等多种检测手段,分析了高陵出土明代彩绘漆棺^[8]彩绘颜料层中的制作材料。漆画中的颜料主要是朱砂、雌黄、铅白等常见矿物,另外发现了靛蓝等难以检测的有机颜料。采用EDXRF、XRD、FTIR及电子探针(EPMA)等手段对陕西西安市汉墓出土的陶器^[22]残片进行了测试,这批陶器中有北方汉墓鲜有报道的红色彩绘漆陶器,其红色颜料为朱砂(HgS)。

漆膜的物质组成复杂,属聚合物,加上漆膜腐蚀产物的影响,对漆膜的分析研究有很大难度。不断借鉴现代测试技术应用于漆膜、彩绘的分析,有助于开展漆器工艺的发展研究,为漆器文物鉴定、保护等提供依据。

1.2 制作工艺分析

中国古代漆器的制作工艺包括底胎制作和漆上装饰工艺。底胎是漆器的骨架,漆上装饰工艺则是漆器制作的灵魂,受各个时期、不同地域、多文化因素的影响,使得漆器文物各具特色。

樊晓蕾等^[23]对陕西长安出土的明代墓葬里的漆棺样品进行了剖面结构分析,从剖面的显微镜照片看到样品分层清楚,最下面为腐朽木质基层,倒数第二层纤维层有一些孔洞,说明该漆棺的制作是先用织物裹糊在木胎骨上,然后再进行其他工序。通过树脂包埋、镶样、打磨、抛光,制成厚度适宜的样品,使用JSM-6360LV型SEM分析马王堆汉墓出土漆器^[16]制作工艺。何秋菊^[17]采用显微镜观察漆器残片断面结构层次,漆器切片分析可揭示漆膜的分层结构及测量各层漆膜的厚度,还可显示漆膜中填料的外观特性。通过探索不同时期、不同地域的漆膜髹制特点,为研究古代漆器制作技术、辨别漆器的真伪提供可靠的依据。观察漆膜切片时,采用两种光学显微镜^[3],通过体视显微镜可以看到漆膜断面的大致分层和每层的色泽,通过生物显微镜可以清晰地观察到漆膜断面细微分层。孙红燕等^[24]使用偏光显微镜观察到淀粉颗粒,证实了在汉代漆器制作过程中使用淀粉作为胶黏剂,为研究汉代漆器的制作工艺提供了新的科学方法。选用树脂包埋法,利用体视显微镜、SEM对陕西出土亚浸水漆器^[25]样品的剖面进行观察分析;采用FTIR、XRD、SEM-EDS等方法对漆膜、漆灰、颜料、纤维等进行分析。结果表明,漆器主要的制作材料是麻、黏土、生漆和朱砂,按照木胎-纤维-灰层-漆膜-颜料的工序来制作。李涛等^[21]用体视显微镜、XRF、断面切片等技术,对司马金龙墓出土的屏风红色漆底层髹漆工艺、彩绘工艺、断面分层进行分析。张彤^[8]利用超景深数码显微镜观察样品,结果表明,高陵出土明代彩绘漆棺的制作工艺与文献所记载工艺基本吻合,为典型的古代漆器制作工艺。孙红燕等^[26]采用漆膜切片、FTIR、XRD、XRF等方法对湖南长沙风篷岭汉墓出土漆器进行了髹漆工艺技术分析。王飞^[27]通过显微镜、IR、SEM、XRF、拉曼光谱等方法对浙江松阳出土南宋剔犀漆器残样的制作工艺和材质进行了分析,为研究中国古代漆器的髹漆工艺和漆器的保护修复提供科学依据。运用超景深三维显微光学系统研究了河南南阳出土战国漆皮甲^[28]的制作工艺。采用体视显微镜(OM)、SEM-EDS、XRD、XRF和FTIR等现代仪器分析方法对风篷岭夹纆胎耳杯^[29]残片进行分析测试,这批器物胎体由漆灰黏接多层麻布而成,漆膜断面显示为3层,采用朱砂作为主要呈色颜料,形成了红色纹饰层或者红色漆膜层。利用SEM的背散射电子和能谱仪、XRD对湖北枣阳九连墩楚墓出土的两件具有厚漆灰层漆膜样品^[30]进行了形貌和结构表征研究:石英(SiO_2)和骨灰 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 颗粒是漆灰中的无机填料;先髹制混合大颗粒骨灰的漆灰,再髹制调和细粒径石英颗粒的漆灰。张炜等^[31]经Py-GC-MS、差热分析、色谱-红外联用等现代分析技术对出土的汉代漆器残片样品的综合分析,证实了西汉漆器制造中已使用油或其他

添加剂。采用了体视显微镜观测漆膜断面的大致分层和各层色泽；用生物显微镜观察漆膜断面细微分层，以研究漆器髹漆工艺^[5]。

可见，现代科技检测方法主要通过观察漆膜切片或漆器残片断面，从结构层次分析漆器文物的制作工艺。依据漆器文物的材质及制作工艺的科技检测分析，可有针对性地选用保护修复漆器文物的方法。

1.3 病害检测与保护修复

漆器文物保存状况受湿度影响较大，出土后应立即采取相应的保护措施。吴秀玲等^[32]用人工方法对天然生漆膜进行腐蚀，再用硅酸乙酯对已被腐蚀的生漆膜进行化学修复。对该修复膜用JSM I6380LV SEM、NICOLET5700 FTIR、热重分析仪和动态热机械热分析，用METTLER TGA/SDTA851热分析系统进行，以期研究结果对出土漆器文物的修复与保护提供参考。先脱水，用导电胶定位后，将整面凤纹漆衣铜镜^[33]直接放入SEM检测室进行检测分析。并结合显微镜观察，复原漆彩绘铜镜的绘制步骤和图形。采用分光光度仪、万能材料试验机结合耐脆性夹具对陕西出土亚浸水漆器^[25]漆膜进行漆膜回软测试，对比回软前后漆膜的红外光谱图，分析漆膜内部结构变化。通过SEM、FTIR、热重等微观分析手段对不同回软时间的安徽白鹭洲战国墓出土漆甲^[1]进行检测，探讨漆膜的软化机理。采用SEM、FTIR、XRD等现代仪器分析方法，对邗江西湖胡场20号西汉墓出土木漆器^[34]样品的含水量、降解程度、保存现状进行了分析，对其腐蚀状况进行分析检测。张军等^[35]对老化后的生漆进行FTIR测试，证实通过添加剂的作用开发的以改性有机硅为基体的加固剂与秦俑生漆极为相似，具有实验价值。经三维视频显微镜观察，在采集漆层、木胎等样品进行XRF、FTIR、拉曼光谱、切片观察等分析检测的基础上，对清代髹漆贴金木雕观音菩萨坐像^[36]实施了表面清理、菌虫防治、裂缝和残缺部位修复补全、脱落漆皮回软回贴、髹漆贴金仿古处理等技术措施。王宜飞等^[37]使用色彩检测仪和色彩色差仪对马王堆汉墓不同器物及区域进行无损检测，建立主要色彩类型的色谱图系，并记录主要色彩的色差数据作为标准色差。姜捷等^[38]基于髹漆样品显微观察分析结果，采用实验考古学手段对唐髹漆金银平脱黄釉秘色瓷碗进行复制。王丽琴等^[39]研制了一种适用于脆弱漆膜强度的夹具，可对面积微小、形态不规则的漆膜回软前后的强度进行定量测试，指导漆器的修复保护。

与饱水漆木器相比，失水的漆膜较为脆弱、易起翘，回软是起翘、发脆漆膜保护修复工作中的关键步骤。应优先选用无损检测方法识别竹木漆器类文物病害，对于无法识别的病害，应根据文物的具体情况报相关部门审批，再采用取样分析法^[40]。以上文物保护研究人员从漆膜回软、漆膜强度表征及防止漆膜干燥收缩等多个角度对漆器文物的保护修复理论进行了探索研究。

2 X-CT等技术的新应用

X-CT扫描可以得到待测样品的立体图像，该项技术开始应用于漆器文物，以获取漆器的材料、结构、制作方法方面更多的信息^[41]。X-CT优势在于无损分析漆器内部结构和精确测量尺寸，反映漆器胎体材质、制作工艺、细节特征和保存状态等信息。上海博物馆丁忠明《漆器制作工艺X-CT检测报告》^[42]对几十件馆藏漆器作X-CT检测分析，并做检测图样及分析。

结 语

通过分类归纳针对漆器文物开展的科学仪器及测试分析方法,可见,随着科学技术的发展,漆器文物保护科技研究中的检测方法多样,在材质鉴定、制作工艺分析、病害及保护等方面取得了诸多研究成果。但漆器文物具有底漆层、颜料层和漆皮层不易分离,物质组成、制作工艺复杂,腐蚀原因多样等特点,要对其实施科学有效的保护,科技检测的分析深度、研究思路仍待拓展。

参 考 文 献

- [1] 岳婧津. 安徽白鹜洲战国墓出土漆甲回软方法研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [2] 吴玥, 容波, 赵静. 古代漆膜的分析研究现状及进展 [J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28 (2): 128-133.
- [3] 金普军. 汉代髹漆工艺研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008.
- [4] 金普军, 谢元安, 李乃胜. 盱眙东汉墓两件木胎漆器髹漆工艺探讨 [J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21 (3): 53-58.
- [5] 金普军, 王昌燧, 郑一新, 等. 安徽巢湖放王岗出土西汉漆器漆膜测试分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19 (3): 44-49, 74.
- [6] 金普军, 毛振伟, 秦颖, 等. 江苏盱眙出土夹纻胎漆器的测试分析 [J]. 分析测试学报, 2008, (4): 372-376.
- [7] 王飞. 黄岩区屿头乡前礁村大坟岗墓出土宋代漆棺的漆膜测试分析 [J]. 东方博物, 2017, (1): 119-123.
- [8] 张彤. 高陵出土明代彩绘漆棺的制作工艺及材质研究 [D]. 西安: 西北大学, 2015.
- [9] 蒋建荣, 魏书亚, 吴伟. 宝蕴楼建筑门窗漆层材料的分析研究 [J]. 中国文物科学研究, 2016, (3): 44-48.
- [10] 张杨, 徐津津. 河南南阳出土战国漆皮甲制作工艺的分析研究 [J]. 江汉考古, 2014, (S1): 135-143.
- [11] 胡克良, 李银德, 杨嘉玲, 等. 徐州西汉陶漆的红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 1994, (5): 31-34.
- [12] 陈潇俐. 盱眙大云山汉墓出土夹纻胎漆器保护前期研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26 (3): 7-12.
- [13] 李映福, 唐光孝. 绵阳双包山一、二号西汉木椁墓出土漆器的检测报告 [J]. 四川文物, 2005, (3): 80-81, 86.
- [14] 蒋成光, 余玲珠, 莫泽, 等. 长沙风篷岭M1出土漆器检测研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28 (1): 112-117.
- [15] 冈田文男, 王元林. 中国古代漆器材质与技法的显微镜观察 [J]. 海岱考古, 2013: 476-492.
- [16] 王宜飞. 马王堆汉墓出土漆器残片髹漆工艺探讨 [J]. 湖南省博物馆馆刊, 2012: 541-549.
- [17] 何秋菊. 科技分析在古代漆器制作工艺研究中的应用 [J]. 首都博物馆论丛, 2012: 351-356.
- [18] 陈元生, 解玉林, 卢衡, 等. 史前漆膜的分析鉴定技术研究 [J]. 文物保护与考古科学, 1995, 7 (2): 12-20.
- [19] 吴双成. 曲阜柴峪汉墓出土漆棺画的分析保护研究 [A] //中国文物保护技术协会. 中国文物保护技术协会第三次学术年会论文集 [C]. 北京: 紫禁城出版社, 2004: 7.
- [20] 杨颖东, 何秋菊, 周志清, 等. 成都十二桥遗址新一村一期出土漆彩绘陶的分析研究 [J]. 成都考古研究, 2016: 458-467.
- [21] 李涛, 杨益民, 王昌燧, 等. 司马金龙墓出土木板漆画屏风残片的初步分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21 (3): 23-28.
- [22] 李强, 李伟东, 罗宏杰, 等. 西汉汉墓出土漆陶器的科学研究 [J]. 自然杂志, 2016, 38 (1): 15-22.
- [23] 樊晓蕾, 王丽琴, 高愚民, 等. 中国古代漆器制作工艺剖析 [J]. 西部考古, 2011: 403-410.
- [24] 孙红燕, 龚德才, 黄文川, 等. 长沙风篷岭汉代漆器制作工艺中淀粉胶黏剂的分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2011, 23 (4): 52-58.
- [25] 樊晓蕾. 陕西出土亚浸水漆器的材质、工艺及修复保护研究 [D]. 西安: 西北大学, 2011.
- [26] 孙红燕, 江勤, 余玲珠. 湖南长沙风篷岭汉墓漆器漆膜测试分析与髹漆工艺研究 [J]. 江汉考古, 2014, (S1): 144-150.
- [27] 王飞. 浙江松阳出土南宋剔犀漆器的制作工艺及材质的研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29 (4): 27-35.

- [28] 张杨, 徐津津. 河南南阳出土战国漆皮甲制作工艺的分析研究 [J]. 江汉考古, 2014, (S1): 135-143.
- [29] 余珍珠, 吴双成, 蒋成光, 等. 西汉夹纆胎耳杯漆层分析 [J]. 中国生漆, 2015, 34(4): 43-48.
- [30] 金普军, 胡雅丽, 谷旭亮, 等. 九连墩出土漆器漆灰层制作工艺研究 [J]. 江汉考古, 2012, (4): 2, 108-111, 137.
- [31] 张炜, 单伟芳, 郭时清. 汉代漆器的剖析 [J]. 文物保护与考古科学, 1995, (2): 28-36.
- [32] 吴秀玲, 卓东贤, 林金火. 硅酸乙酯对腐坏天然生漆膜的化学修复 [J]. 材料保护, 2008, (4): 61-63.
- [33] 马菁毓, 程博. 一件凤纹漆衣铜镜的保护处理 [J]. 文博, 2009, (6): 487-491.
- [34] 王子尧, 靳祎庆, 张杨, 等. 邗江西湖胡场20号西汉墓出土木漆器腐蚀状况分析与保护前处理 [A] //中国文物保护技术协会, 湖北省博物馆. 中国文物保护技术协会第八次学术年会论文集 [C]. 北京: 科学出版社, 2015: 80-88.
- [35] 张军, 蔡玲, 高翔, 等. 改性有机硅在模拟漆底彩绘保护中的应用研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24(1): 32-37.
- [36] 卢燕玲. 一件清代髹漆贴金木雕观音菩萨坐像的保护研究和修复 [J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(1): 38-46.
- [37] 王宜飞, 陈建明, 聂菲. 马王堆汉墓漆器彩绘色彩初步研究 [J]. 湖南省博物馆馆刊, 2013: 592-600.
- [38] 姜捷, 程智. 实验考古学在唐髹漆金银平脱秘色瓷碗研究中的作用及意义 [J]. 中国生漆, 2015, 34(4): 1-6.
- [39] 王丽琴, 樊晓蕾, 寇天骄, 等. 测量脆弱漆膜强度的夹具的研制及其在漆器修复中的应用 [J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(3): 93-97.
- [40] 邱祖明. 《可移动文物病害评估技术规程——竹木漆器类文物》阐述 [J]. 江汉考古, 2014, (S1): 86-91.
- [41] 川畑宪子. 中国雕漆器木胎构造的X射线CT扫描分析 [J]. 中国生漆, 2015, 34(2): 48-52.
- [42] 丁忠明. 漆器制作工艺X-CT检测报告 [A] //上海博物馆. 千文万华: 中国历代漆器艺术 [M]. 上海: 上海书画出版社, 2018.