

一幅清代拓片墨迹种类和脱落原因的微观结构分析

杨娟 韦荃 杜少飞

(四川博物院, 四川成都, 610071)

摘要 利用超景深显微镜、扫描电镜和激光拉曼光谱仪分析一件墨迹易脱落的拓片文物的表面微观结构和成分, 并与市售墨块、植物炭黑和锅底灰的微观形貌和元素种类进行对比, 探讨了拓片用墨的种类和拓片墨迹脱落的原因。结果显示: 该幅拓片是采用以植物炭黑和动物胶料混合的黑墨传拓而成。植物炭黑颗粒粗大和拓片霉变是造成墨迹脱落的主要原因, 以及拓片在历史装裱过程中, 胶矾水的使用是加速拓片墨迹脱落不可忽视的因素。这些信息为研究拓片用墨和后期拓片文物的保护修复提供了一定的参考价值。

关键词 拓片 墨迹脱落原因 微观结构

引言

拓片属于我国古老的传统技艺之一, 至今已有1500多年的历史。拓片是用传拓的方法将雕刻于石质、铜质、陶质、木质等各种材质载体上的文字、图符转移到纸面上而形成的一种文献^[1]。由于拓片是直接从原器物上拓印下来的, 其大小和形状与原物相同, 是原器物上图文的真实反映。拓片是原古物的再现, 因年代久远、捶拓无度和自然灾害等因素的影响, 一些材质脆弱的器物散失毁坏、风化破损的情况极为严重, 很多消逝的图文如今只能在古代拓片中见到。因此, 拓片具有很高的文物价值和史料价值。根据使用颜料的不同, 拓片可分为彩拓拓片和墨拓拓片。其中, 墨拓拓片是使用黑墨传拓的拓片。墨作为“文房四宝”之一, 在中国有着悠久的历史, 制墨方法历代以来在实质上基本保持不变, 多用松烟、油烟、桐烟或漆烟等烟灰颗粒混合胶质及各种添加剂制墨。烟灰是一种无定形碳, 粒径极小, 基本上呈球形, 平均直径约为100nm; 胶质主要为动物胶, 由动物的皮、骨等用水煎熬后, 经过滤、冷却后制得, 墨中加胶的作用一是使烟灰黏接成型, 二是促进烟灰与纸张的结合, 并在渗透干燥中以结膜形式固着烟灰; 墨中添加一定量的珍贵药材以改善耐久性、色泽、香味、渗透性等性能^[2-4]。据史书《小山画谱·卷上·锅灰》中记载: “百草霜, 烧茅草之锅灰, 罗细, 浓胶研乳, 如淘定花青法, 取标烘干为墨用”^[5]。“锅灰”即草木经燃烧后附于锅底或烟筒中的乌黑色烟灰粉末, 古人也用锅底灰与动物胶混合后制成的墨汁来制作拓片。

墨拓拓片因有了黑与白的颜色对比, 拓片上的文字或图像比原拓物更加清晰鲜明, 视觉效果对比强烈, 充分展现了被拓对象的神韵^[6]。因此, 拓片上墨迹的保存情况在很大程度上影响了拓片

的整体价值。2015年四川博物院文保中心在对馆藏破损严重的52件拓片进行检测分析时,发现50%以上的拓片文物存在墨迹脱落的现象,其中一件拓片文物表面墨迹脱落情况尤为严重,为使该件破损拓片文物尽早得到有效的保护修复,需对墨迹脱落的原因进行细致的分析。

1 样品和分析方法

1.1 样品

该幅拓片为四川博物院馆藏的《清拓唐蕃会盟碑拓片》(图1),卷轴装,裱件严重断裂脱裱,通体长137.3cm,宽60.5cm。通过直观观察发现,拓片纸张颜色焦黄,用手触摸能明显发现纸张质地酥脆,经前期的酸度测试可知,拓片画芯的pH为3.90,裱件的pH为3.74,说明该拓片已发生了重度酸化现象。在最大限度保持拓片文物完整性的前提下,采用超景深显微镜、扫描电镜和激光拉曼光谱仪对其进行分析。

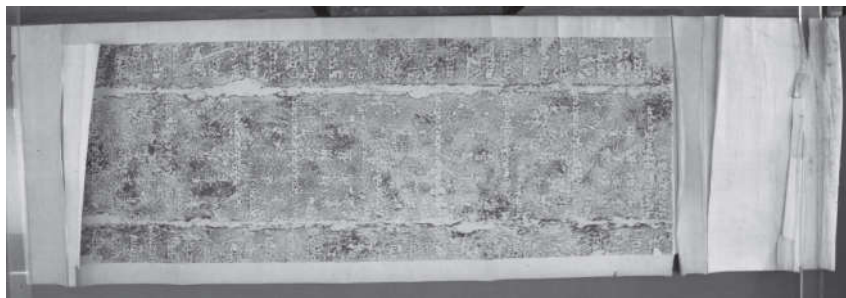


图1 清拓唐蕃会盟碑拓片

因超景深显微观察和拉曼分析不需要特殊制样,可将拓片直接放在样品观察台上进行分析;由于扫描电镜的特殊分析条件,选取拓片边缘破损处芝麻粒大小的墨迹碎片和在拓片表面泛白处轻轻刮取的少量白色析出物为扫描电镜观察分析样品。同时,以墨块(安徽绩溪上庄老胡开文墨厂生产)、锅底灰和植物木炭为对比观察分析样品。

1.2 分析方法

1) 超景深显微镜分析

采用三维超景深立体显微镜(日本基恩士公司,VHX-1000C),对拓片进行表面光学显微结构观察。

2) 扫描电镜及能谱分析

采用场发射扫描电镜(日本电子JSM-7100F型)及附带的X射线能谱仪(英国牛津公司,INCA X-Max20型)对样品进行表面形貌观察和元素分析。能谱分析条件:高真空模式 9.6×10^{-5} Pa,工作电压20kV,工作距离10mm,扫描时间大于60s。

3) 拉曼光谱分析

采用共焦显微激光拉曼光谱仪(英国Renishawinvia)对拓片表面白色析出物进行无损分析,激

发光波长532nm，样品表面激光功率2mW（10%），信号采集时间10s，累加3次，物镜L50×，光谱测试范围100~2000cm⁻¹。

2 分析结果及讨论

2.1 超景深显微分析

超景深显微观察结果显示：拓片表面墨迹颜色深黑，墨层浓厚，可见墨迹发生了大面积脱落（图2）。从图3中可见，拓片表面泛白处可观察到大量白色晶体和网状结构的物质析出。

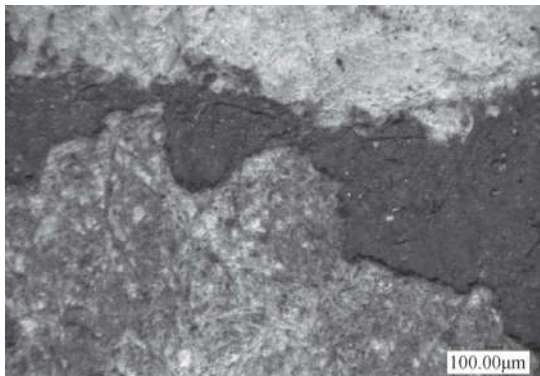


图2 墨迹超景深图像（Bar=100μm）

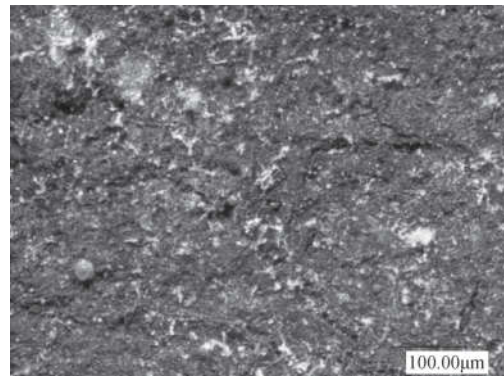


图3 拓片表面泛白处超景深图像（Bar=100μm）

2.2 扫描电镜及能谱分析

图4和图5为拓片表面白色析出物的扫描电镜图像，从图4中可见球刺状结构与管状结构相互交织；图5能观察到球刺状结构与管状结构相连。通过查阅相关资料可知，球刺状结构为霉菌的孢子囊，管状结构为霉菌的孢子囊梗^[7, 8]，说明该幅拓片已经发生了霉变。

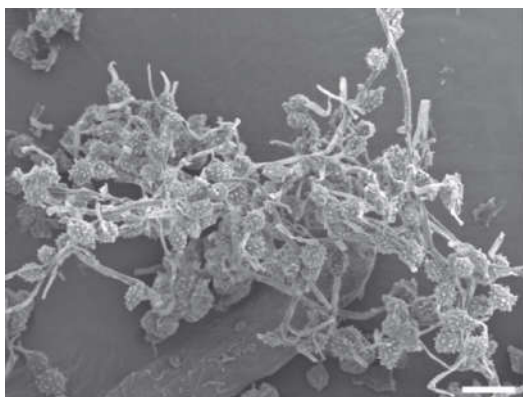


图4 白色析出物的SEM图像（Bar=10μm）

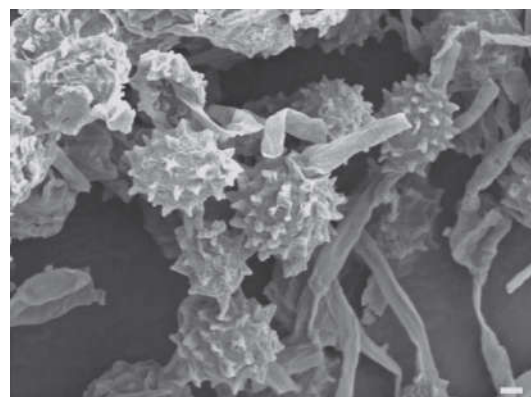
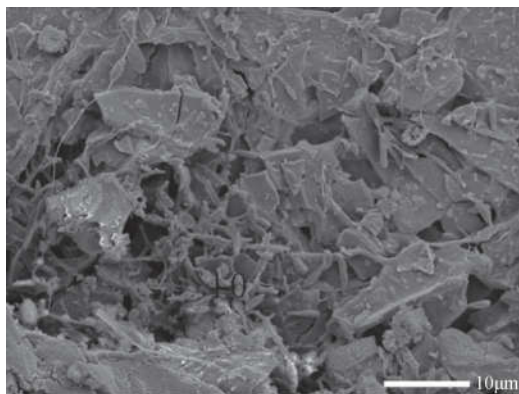
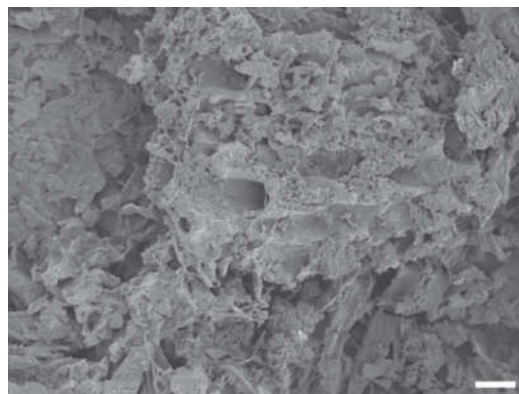
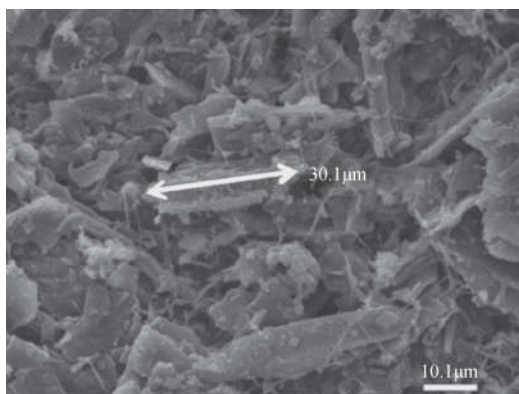
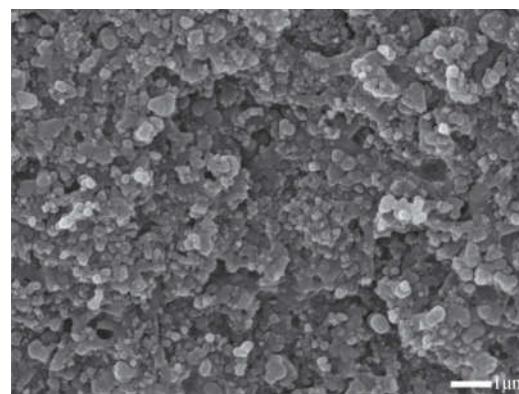
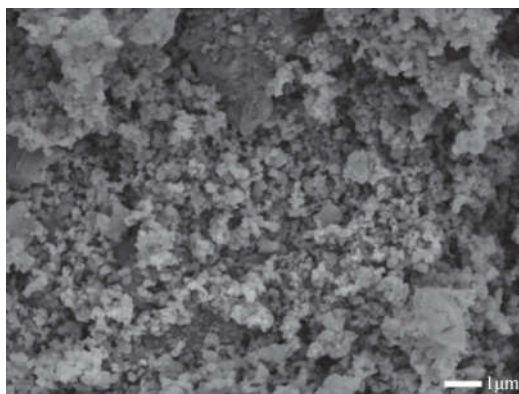
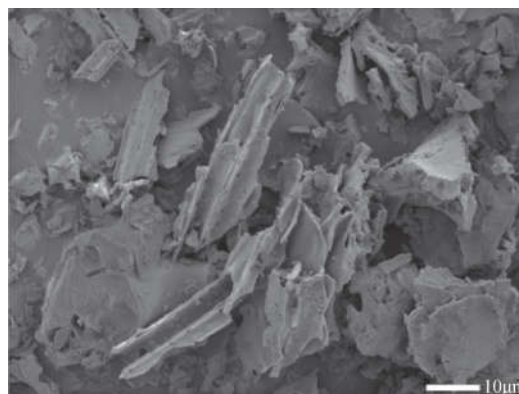


图5 球刺状结构和管状结构的SEM图像（Bar=1μm）

图6~图8为拓片墨迹的表面形貌结构,可观察到墨迹中以条状结构、块状结构和类似植物茎秆的管胞结构为主,且表面有菌丝交织。通过测量可知,条状结构的长度为 $30.1\mu\text{m}$ 。图9为墨块中烟灰粒子的扫描电镜图像,可观察到胶包裹的球形颗粒结构,粒径 100nm 左右。图10为锅底灰的扫描电镜图像,可见锅底灰中也是以球形颗粒结构为主,粒径极小。图11为植物炭黑的扫描电镜图像,能明显观察到植物的管胞结构。

图6 拓片墨迹中的块状结构 (Bar= $10\mu\text{m}$)图7 拓片墨迹中的管胞结构 (Bar= $10\mu\text{m}$)图8 拓片墨迹中的条状结构 (Bar= $10.1\mu\text{m}$)图9 墨块中烟灰的SEM图像 (Bar= $1\mu\text{m}$)图10 锅底灰的SEM图像 (Bar= $1\mu\text{m}$)图11 植物炭黑的SEM图像 (Bar= $10\mu\text{m}$)

通过以上形貌结构对比观察可知,拓片墨迹的微观形貌与植物炭黑的微观形貌非常近似。为明确拓片墨迹和植物炭黑的元素组成,采用扫描电镜附带的能谱仪对拓片墨迹和植物炭黑分别进行了元素分析,能谱分析结果见表1。从表1可知,拓片墨迹和植物炭黑中主要含有C和O两种元素,以及少量的Si、Cl、K、Ca等元素。此外,拓片墨迹中含有3.15%的N元素,可推测N元素的来源为墨中的动物胶。

表1 拓片墨迹与植物炭黑的元素成分对比

分析区域	分析结果/% (质量分数)											
	C	N	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu
拓片墨迹	62.23	3.15	30.95	—	0.28	0.72	1.21	0.07	0.13	0.99	0.12	0.16
植物炭黑	61.42	—	33.49	0.32	—	2.75	—	0.17	0.33	1.53	—	—

结合扫描电镜观察和能谱分析结果可知,该幅拓片是采用以植物炭黑和动物胶料混合的黑墨拓制而成。拓片墨迹中植物炭黑颗粒粗大,与制墨过程中研磨不充分有关。一方面,大颗粒颜料的遮盖力较差,由于该件拓片墨色深黑,所以在制作过程中需要多次在纸上拓、擦才能获得足够的黑度,因此,该幅拓片相比一般使用墨汁传拓的拓片而言,墨层显得浓厚。另一方面,植物炭黑的固体颗粒越大,与纸张的有效接触面积相应会减小,降低了在纸张表层的固着牢度,从而使拓片墨迹易发生脱落。加之,动物胶在受潮后极易成为霉菌的营养源,霉变后的胶料黏性降低,引发拓片墨迹脱落。

2.3 拉曼光谱分析

图12 (a) 是墨迹中白色晶体的拉曼图,图12 (b) 是明矾的拉曼标准谱图,从图12 (b) 中可以看出, 991cm^{-1} 的强峰为硫酸根的特征峰。通过对比可知,图12 (a)、(b) 在 $100\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 波数范围内有较好的一致性,说明墨迹中的白色晶体为明矾。

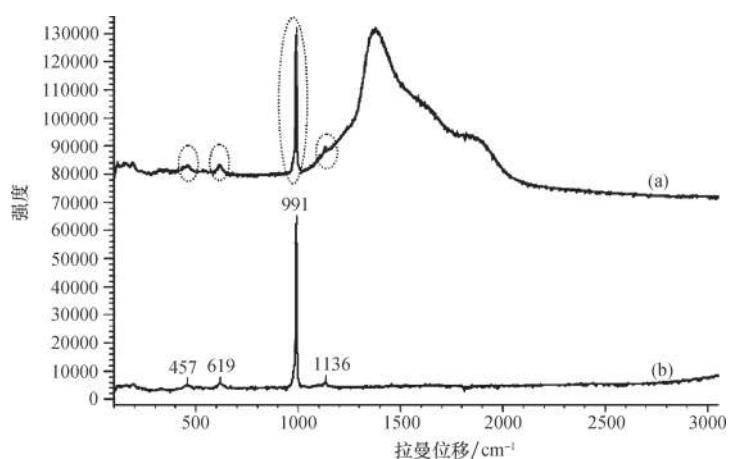


图12 墨迹中白色晶体的拉曼图 (a) 和明矾的拉曼标准谱图 (b) 对比

明矾的化学式为 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ，是含有结晶水的硫酸钾和硫酸铝的复盐，溶于水。在我国的传统书画装裱中，一种重要的辅助材料胶矾水就是明矾水溶液和明胶水溶液按一定比例配制的混合溶液。综合该拓片的保存现状和拉曼分析结果可知，该拓片在历史装裱过程中曾使用过胶矾水。为验证胶矾水中明矾对拓片墨迹的潜在破坏作用，将胶矾水滴在载玻片上，自然条件下晾干后发现胶矾水结成薄膜，且有大量白色晶体析出。随后将载玻片放入湿度为90%左右的环境中保持3天，可以明显发现，薄膜表层发乌，晶体大部分溶解。再将载玻片放入干燥器中保持2天后，发现白色晶体重新析出。由此可以说明明矾会随着环境中温湿度的交替改变发生反复的溶解和结晶（图13）。由于四川地区具有冬暖、春早、夏热、秋雨的盆地气候特点，尤其每年9~11月份，环境中的湿度通常为75%~98%。因此，明矾溶解和结晶过程产生的作用力会引发墨迹松动，进一步加速墨迹脱落。

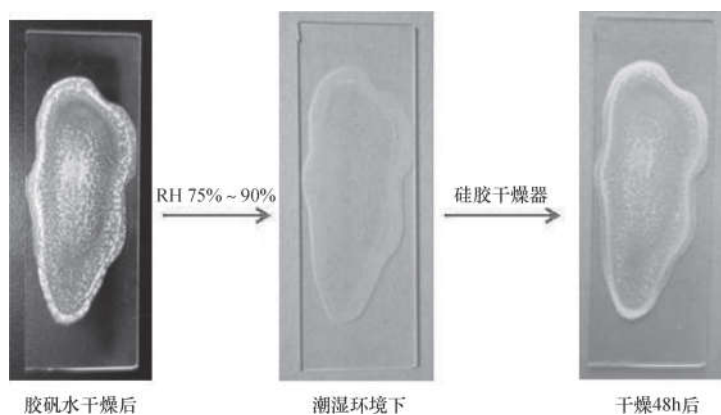


图13 胶矾水中明矾的结晶析出和溶解过程

结 语

通过超景深显微镜、扫描电镜及能谱分析仪和激光拉曼光谱仪对四川博物院馆藏的一幅拓片文物的分析，根据拓片墨迹与传统墨块、锅底灰、植物炭黑的微观形貌结构对比分析结果，可以得到拓片墨迹脱落的主要原因：

（1）该幅拓片是采用以植物炭黑和动物胶料混合而成的黑墨传拓而成，并非以传统烟灰墨汁或锅底灰传拓。在制墨过程中因研磨不充分，植物炭黑颗粒大，从而导致墨迹在纸张表面的固着牢度低，易发生脱落。因此，修复时需先对易脱落的墨迹进行必要的加固保护。

（2）拓片在保存过程中发生了一定程度的霉变。因植物炭黑颗粒不溶于水，与纸张的结合过程主要通过胶料以结膜干燥形式将其固着于纸张表面。由于自然界中霉菌孢子无处不在，动物胶在受潮后极易滋生霉菌，霉变后的胶料黏性降低，进一步引发拓片墨迹脱落。因此，在拓片的后期保存过程中，应加强防霉措施。

（3）从拉曼分析结果可以得出，该幅拓片在历史装裱过程中曾使用了胶矾水。在四川地区高温高湿的特殊气候环境下，明矾会随着环境温湿度的改变，反复发生溶解和结晶析出，加速了拓片墨迹的脱落。

参考文献

- [1] 刘硕识. 拓片——中国传统技艺瑰宝. 上海工艺美术, 2002, (3): 51-52.
- [2] 窦淑梅. 浅谈拓片技术及其制作方法. 中原文物, 2012, (2): 95-98.
- [3] 韩辰飞. 浅谈拓片修复技术. 图书馆学刊, 2011, (9): 57-59.
- [4] 罗永佳. 浅谈揭裱在拓片修复上的应用. 大众文艺, 2015, (16): 150-150.
- [5] 朴伟生. 拓片及其装帧与装裱. 图书馆工作与研究, 2010, (9): 66-68.
- [6] 汤德良, 叶筠筠. 闲谈拓片. 东南文化, 2001, (2): 42-49.
- [7] 张国伟, 邢桂香, 阎逊初. 一些链霉菌种孢子表面结构的电镜观察. 微生物学报, 1979, (2): 157-159.
- [8] 路红波. 对五株典型霉菌形态的观察和比较研究. 辽宁农业职业技术学院学报, 2014, 16 (1): 10-12.