



SHOU DU BO WU GUAN WEN WU KE JI YAN JIU

首都博物馆 文物科技研究

赵瑞廷◎主编



北京燕山出版社
BEIJING YANSHAN PRESS



首都博物馆
CAPITAL MUSEUM, CHINA



首都博物馆 文物科技研究



赵瑞廷◎主编



北京燕山出版社
BEIJING YANSHAN PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

首都博物馆文物科技研究 / 赵瑞廷主编. — 北京 :
北京燕山出版社, 2012. 12
ISBN 978-7-5402-2951-1

I. ①首… II. ①赵… III. ①文物保护—科学技术—
中国—文集 IV. ①K87-53

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第229418号

首都博物馆文物科技研究

主 编：赵瑞廷

责任编辑：常思薇

装帧设计：孙至付

出版发行：北京燕山出版社出版发行

社 址：北京市宣武区陶然亭路53号

印 刷：小森印刷（北京）有限公司

开 本：787×1092 1/16

字 数：370千字

印 张：25

版 次：2012年12月第1版

印 次：2012年12月第1次印刷

ISBN 978-7-5402-2951-1

定 价：78.00元

序一

郝东晨

首都博物馆文物保护科技实验室自2008年8月正式建成到现在已经运行了三年。在北京市文物局、首都博物馆各级领导的大力支持下，在国内文物保护科技专家的倾力指导下，文物保护修复人员与文物科技研究人员共同努力，目前已经取得初步研究成果。

首先，正式出版了72万字《博物馆文物保护实验室建设与研究——以首都博物馆为例》一书。目前，随着我国经济的快速发展，人民生活水平不断提高，民众对文物的认知度迅速提升，全国各地文博单位纷纷建设或计划建设规模不等的文保科技实验室，此书的出版，对兄弟单位建设相关实验室有参考和借鉴作用。其次，首博文保科技实验室研究人员参与了北京市科委“中国古代丝织品保护研究”课题，在纺织品文物生物清洗、文物防霉技术、彩绘文物颜料、青铜器、陶瓷器、石刻文物等方面开展了初步研究，已经和正在发表相关方面的文物保护科技研究文章39篇。这也是本书的主要内容。第三，文保科技实验室通过北京市科委国际科技合作项目“中国古代丝织品保护——再现消失的技艺”，走出国门，与英国维多利亚—阿尔伯特博物馆、大英博物馆、伦敦大学等单位进行学习、交流，并与以上单位建立了联系，为今后开展项目合作及迅速提升首都博物馆文保科研能力奠定了基础。

回顾首都博物馆文物保护实验室建设与发展的历程，一直围绕这样的原则：第

一，科技与文物保护修复传统工艺紧密结合，为传统保护修复工艺提供全方位服务，不断提升、改进传统保护修复工艺的水平与质量。第二，以课题、项目的形式带动文保科技研究发展进程，科技研究力争做到可行、实用、创新三方面相结合。第三，突出研究重点，具体到首都博物馆文物保护实验室，就是要体现有机质文物科技研究的特点。第四，积极与国内外同行开展广泛的交流与合作。由于首都博物馆文物科技研究自身发展时间短，研究起点低，需要在自身发展的同时，快速向同行学习，尤其是国外一流的文物研究机构学习。闭门造车，只会多走弯路。

首都博物馆文物保护科技研究工作任重而道远，与国内外同行相比，我们的工作才刚刚开始。大英博物馆科技实验室从1920年建成到现在，已经有90年的历史。国内如上海博物馆文物科技研究也有几十年的历史。文物科技研究工作没有足够时间和数量的数据积累，就无法达到质的突变。但是，首都博物馆今天的文物科技研究工作，毕竟改变了首都博物馆缺乏文物科技研究的历史，因此，我们更应该谦虚谨慎、信心百倍、利用一切可以利用的有利条件，迎接挑战，为文物保护科技研究事业做出贡献。

2012年4月

序二

齐密云

2008年8月，首都博物馆文物保护分析及生物实验室正式成立。借鉴了国内外多家文博及相关单位的经验，在设备数量、质量及规模上有很大提升，拥有高学历专业人员成为首都博物馆文物保护分析及生物实验室的一大特色。2009年8月，推出了70多万字的实验室建设研究专业论著《博物馆文物保护实验室建设与研究》，该书是对实验室建设的全面总结和介绍。2010年底，一部30多万字的《首都博物馆文物科技研究》业已成稿，并将于2012年正式出版。这本书收录了近40篇文章，是两年多的时间里实验室同志们通过仪器使用，尔后科学分析研究并从理论上提升的工作案例，既是最基本的研究，又非常有学术价值及借鉴意义。

文物保护与研究是永远的课题。在这一命题下，传统保护与修复技术依然发挥着不可替代的作用，而随着科技的进步，将自然科学的理论与研究方法，借助先进的仪器设备，通过对文物材质的分析检测，开展文物保护与研究是必然的方向。首都博物馆作为北京地区反映北京历史文化的最重要的一个博物馆，除了自身拥有近20万件文物，承担着艰巨的文物保护和修复任务，同时还肩负着为北京地区各文博单位提供相应服务的职责。因此，首都博物馆文物保护分析及生物实验室将在今后发挥越来越大的作用。任重道远，借此希望实验室的同志们继续努力，不断有新成果推出。

2012年5月

序三

王武钰

看过首博科技部文保科技实验室专业人员写的每一篇论文之后，心中感到非常激动，在短短几年之内，这支年轻的专业队伍就成长起来，挑起了首都博物馆文物保护专业技术中一个方面的重担。当初首都博物馆新馆规划时，要求在建设新馆的硬件过程中，有意识地培养一支年轻的专业技术队伍，为建设“国际先进、国内一流”的博物馆和可持续发展的目标服务，才有了今天的成绩，距离目标又迈进了一步，所以非常激动。

在新馆建设之初，明确了在文保中心建立文保科技实验室之后，我首先找到老一辈文保专家周保中先生、南京博物院文保中心主任王勉先生和具有实践经验的青年专家铁付德博士，请他们分析了国内文物系统文保科技实验室的发展以及在北京市范围内故宫、国博、北大、中国科技大、中国文化遗产研究院等相关单位的情况，对首博实验室建设提出具体意见，随后我又请来以上单位的著名专家进行研讨，结合首都博物馆馆藏文物的分类和数量，达到各种仪器设备可以组合检测分析，相互印证，从不同角度进行检测，可以为保护文物提供准确数据。同时，出于为避免重复购置设备、资源共享，团结协作方面的考虑，最终确定了现在的实验室设备以及增加生物保护技术的实施方案。

实验室的仪器设备安装也是一件细致科学的工作，由于首博整体建筑已经完成，实验室的位置和面积也已经确定，实际情况是实验室的使用面积严重不

足。而且实验室的改造和装修必须要根据仪器设备的要求进行。所以我们就需要和仪器设备供应公司、建筑装修公司和首博物业部的专业技术人员，从确定每一台仪器的安装位置、楼板的承重、电量荷载、线路走向，甚至插座的位置，通风散热、防震、防火、上下楼梯、办公、会议、图书资料放置、同行交流小范围接待等具体位置，方方面面做了周全的考虑，最终在多方协调和具体实施中，克服了一个又一个难题，使全部仪器按照方案落实到位，总体效果达标实用，现代时尚，还具有一定的空间感，受到了各方面的好评。

实验室在确定研究方向之后，同时需要确定使用仪器设备的专业人才，在馆领导和政工科同志的大力支持下，费尽周折从大学毕业生中选拔真心愿意以文物保护为事业的优秀人才，例如，为了研究古代颜色颜料的项目，招收了一位外地学籍和外地户口的硕士研究生，手续相当复杂。所有申请报名的学生，都经过了论文答辩和严格审批才招收进来，确实加强了实验室的队伍建设。

这些年轻同志主要是理工科的专业人才，刚开始对文物并不了解，为了使这些年轻人尽快掌握文物保护的知识，首先让大家熟悉文物，了解保护文物的具体目标，帮助他们寻找使用仪器设备和生物技术进行文物保护的方法，先确立一些馆内小的课题，后发展到申请北京市科委的一些课题，逐渐发挥他们的专业技术，在完成课题的过程中增长才干。在实验过程中，我看到他们翻阅大量资料，广泛深入吸收专业知识，刻苦钻研、工作中加班加点进行操作，废寝忘食渴望成功的精神，非常感动。我也主动给他们创造机会，到考古第一线实习，到国内省级博物馆参观考察，请专家一对一地研究课题，参加国内各种研讨会，参会人员必须带文章，在会议上发言亮出观点，便于专家学者指导，实验室内部也经常开展学术交流，互相提高等等，形成良好的学风。

实验室经过两年多的工作，在承担北京科委“中国古代纺织品保护研究”课题的工作中，已经取得两项专利，发表了若干论文，本书中关于纺织品保护研究的文章就是课题成果的一部分。另外，到目前为止，首都博物馆文保科技实验室

从软硬件方面来说，在全国博物馆界仍属于前列，也是首都博物馆对外交流的窗口和亮点。

我认为今天在首博实验室专业技术方面取得的一些成绩，是博物馆发展给予的机遇，是年轻学者的努力，是博物馆事业取得的成果。衷心希望他们能够克服困难，再接再厉，取得更大的成绩。

2012年5月

第一部分

研究内容

1	道教人物画像颜料的原位无损分析	2
2	红茶菌发酵液清洗丝织文物表面结晶盐的应用研究	17
3	馆藏文物保护中数字建模技术应用研究	26
4	新型防霉剂在丝织品保护中的应用研究	37
5	蛋白酶与表面活性剂对丝织文物上血渍协同清洗条件的优化	48
6	古代书画文物上污染霉菌的分离与鉴定研究	60
7	书画文物揭裱过程中生物酶的可应用性分析	71
8	光纤拉曼遥测技术在大型文物艺术品无损分析中的应用	79
9	明代《钟馗驾牛图》色彩分析	85
10	清代孔雀挂屏中金线的制作工艺研究	93
11	首都博物馆馆藏银器文物保护的试验	100
12	湿度对古建油饰彩画的影响	109
13	首都博物馆室内真菌的分离鉴定及核糖体DNA-ITS序列分析	117
14	西沙华光礁出水瓷罐表面沉积物分析	124
15	首都博物馆展陈文物保存环境的初步分析	130
16	生物技术对丝织文物清洗保护研究初探	146
17	浅析文物保护中的防霉及杀菌防霉剂的应用	161
18	生物技术应用用于现代丝织品老化污渍的清洗研究	171
19	红外光谱在文物鉴定及保护中的应用	182

20	便携式X射线荧光能谱仪在文物研究中的应用	189
21	分光光度仪在彩绘类文物颜料无损分析中的应用	197
22	电子探针在文物研究中的应用初探	209
23	中国古代纺织品植物染料鉴定方法探讨	217
24	纳米材料在文物保护中的应用	229
25	首都博物馆利用科技手段解读山东青州贴金彩绘石雕佛菩萨三尊像文物信息	236
26	运用扫描电镜对华光礁出水瓷器瓷胎的研究	248
27	非接触式无损害拉曼光谱技术在文物研究中的应用	254
28	波恩历史之家博物馆简介	264
29	首都博物馆空气细菌的分离鉴定及在文物保护中的意义	272
30	首都博物馆内空气微生物种属调查	284
31	一组古代丝织品上蓝色植物染料的分析鉴定	293
32	战国圆茎饕餮格青铜剑镶嵌宝石研究	306
33	多种检测手段联合应用对宝石级红珊瑚鉴定的探讨	312
34	扫描电子显微镜原理及其在文物分析方面的应用	319
35	古代纺织品染料蓝草制靛及染色工艺原理探讨	328
36	不同激发波长拉曼光谱对古织物植物染料的分析探索	336
37	文物上霉菌的分离及分子生物学鉴定	347
38	博物馆空气微生物统计鉴定的意义和方法	357
39	快速黏度分析仪RVA介绍及在书画装裱粘接剂中的应用	369

第二部分

附录

40	首都博物馆文物保护实验室文物科技研究报告专家评议会纪要	378
41	首都博物馆文物保护实验室大事记	380
42	后记	383



第一部分

研究内容

道教人物画像颜料的原位无损分析

何秋菊¹ 李涛² 施继龙³ 赵瑞廷¹ 李玉玲¹ 邵芳¹

1. 首都博物馆文物保护修复中心 北京 100045

2. 中国科学院研究生院人文学院 科技史与科技考古系 北京 100049

3. 北京印刷学院 印刷与包装工程学院 印刷史研究室 北京 102600

摘要：利用漫反射光谱、显微激光拉曼光谱和能量色散X射线荧光技术，对一张道教人物画像的颜料进行原位无损鉴别，结果显示，画像主要使用了朱砂、巴黎绿、群青、雌黄、碳黑和铅白。为了明确群青是人工合成还是天然颜料，采用X射线衍射对画像蓝色颜料进行物相分析，结果表明，该颜料确为合成群青。由于群青和巴黎绿均为人工合成颜料，其首次合成时间分别为1828年和1814年，清代晚期引入我国，由此推断该画像应在清代晚期以后绘制。这一研究表明上述三项技术联用非常适合于易损和不允许取样的古字画颜料的无损分析鉴定，在纸张类文物分析中具有广阔的应用前景。

关键词：古字画；颜料；漫反射；显微激光拉曼；能量色散X射线荧光。

0 引言

字画是我国文化遗产的重要组成部分，其载体材料包括纸张和各种颜料或染料。通过分析和鉴别字画所使用的颜料或染料，有助于我们了解绘画者当时所使用的材料、制作技术，考证古代政治、经济、文化、科学技术发展状况。某些特殊的字画颜料鉴别结果可为字画的断代提供直接证据。此外，还可以明确颜料的

褪变色情况、风化产物,为修复保护(例如全色中的色彩复原)提供有价值的信息。

由于字画文物不可再生的特点,决定了理想的颜料分析技术应该是原位无损的。目前,关于文物颜料的原位无损分析研究,国外已有大量报道,主要涉及岩画、壁画、彩陶、古画及手稿等文物^[1-6],所采用的分析方法主要有显微激光拉曼、X射线荧光、可见光区的光导纤维漫反射光谱技术等。国内也有众多报道,例如左键等^[7, 8]应用拉曼光谱对汉阳陵彩绘塑像以及河南班村遗址出土的仰韶彩陶陶彩和河北磁县湾漳东魏北齐大型壁画墓中的壁画颜料进行了无损测定;王丽琴^[9]利用光导纤维反射光谱技术在文物颜料无损鉴定和颜色变化监测方面进行了一些研究;范宇权等^[10]采用多光谱技术对敦煌壁画颜料进行无损成分分析;雷勇等^[11]用同步辐射X射线荧光(SRXRF)无损分析了陕西铜川黄堡窑址和河南巩县黄冶窑址出土的唐三彩样品,研究了两处唐三彩胎中的成分差别。董俊卿等^[12]利用激光拉曼光谱、X射线衍射和波长色散X射线荧光光谱等方法对安徽蚌埠双墩遗址出土的彩陶和红色矿料进行原位无损测试,明确了彩陶红彩的主要物相。从以上研究看,虽然国内关于文物颜料原位无损分析的研究成果云集,却主要集中于彩陶、彩绘陶、壁画等领域,在古书、古字画的颜料分析方面仍很少涉及。至今,古字画修复从业人员多从自身调色经验或者查阅文献的角度对绘画颜料进行分析判断,这样的研究结果显然缺乏科学依据,因此将原位无损分析技术应用于中国古字画颜料鉴定的工作显得尤为必要、迫切。

本文应用漫反射光谱、显微激光拉曼光谱、能量色散X射线荧光光谱技术,对一幅道教人物画像的颜料进行原位无损成分分析,初步探讨了无损害技术在纸张类文物分析中的应用前景,并根据测试结果,参考有关资料对画像制作年代进行了探讨。结果表明,结合三种无损检测方法,能够有效克服仪器条件的限制及样品表面其他杂质的干扰,可以成为古字画颜料原位无损鉴定的有力工具。

1 样品及测试条件

1.1 样品简介

样品为北京印刷学院印刷史研究室收藏品,画像长27cm,宽16.5cm。

照片见图 1。画像为手绘作品，据考古专家分析，绘画属于道教风格，大约为晚清时期作品。画像整体保存情况较差，纸张虫蛀严重。画像色彩丰富，共有红、绿、蓝、白、黄、黑、肉色七种颜色。画像中人物服饰部分的颜色有“叠压”现象，说明是由里向外逐层绘制而成。



图 1 道教画像原图

1.2 仪器测试条件

1.2.1 漫反射光谱

实验仪器为美国 X-Rite 爱色丽 SP64 便携式分光光度仪。测试条件为光源：脉冲钨丝灯；含光方式：SPIN（包含镜面反射）；测量方式：反射；主光源：D65，观察角： 10° ；测量面积：MAV（直径 $\phi 4\text{mm}$ ）；反射分辨率：0.001%；测量光谱范围：400~740nm。

1.2.2 显微激光拉曼光谱

该仪器为法国 JY 公司 LabRAM HR 800 型激光共焦拉曼光谱仪。在室温、暗室条件下，共采用两种不同波长的激发光源： $\lambda_0=532\text{ nm}$ （YAG 激光器）， $\lambda_0=785\text{ nm}$ （半导体激光器）；物镜 50 倍长焦，样品表面的激光功率 2~3mW，信号采集时间 10~50s，累加次数 1~2 次，光栅 600；狭缝宽度 $100\text{ }\mu\text{m}$ ，仪器分辨率 2cm^{-1} ，光斑尺寸 $1\text{ }\mu\text{m}$ ，采用单晶硅片校准，光谱测

试范围 $4000\sim 100\text{cm}^{-1}$ 。

1.2.3 能量色散X射线荧光

仪器为日本堀场 XGT-5000II 能量色散型 X 射线荧光分析显微镜。仪器测试条件：端窗铑（Rh）靶 X 射线管，真空光路，光管电压 50KV，电流 1mA，测量时间 300s。

2 检测结果与讨论

2.1 漫反射光谱分析

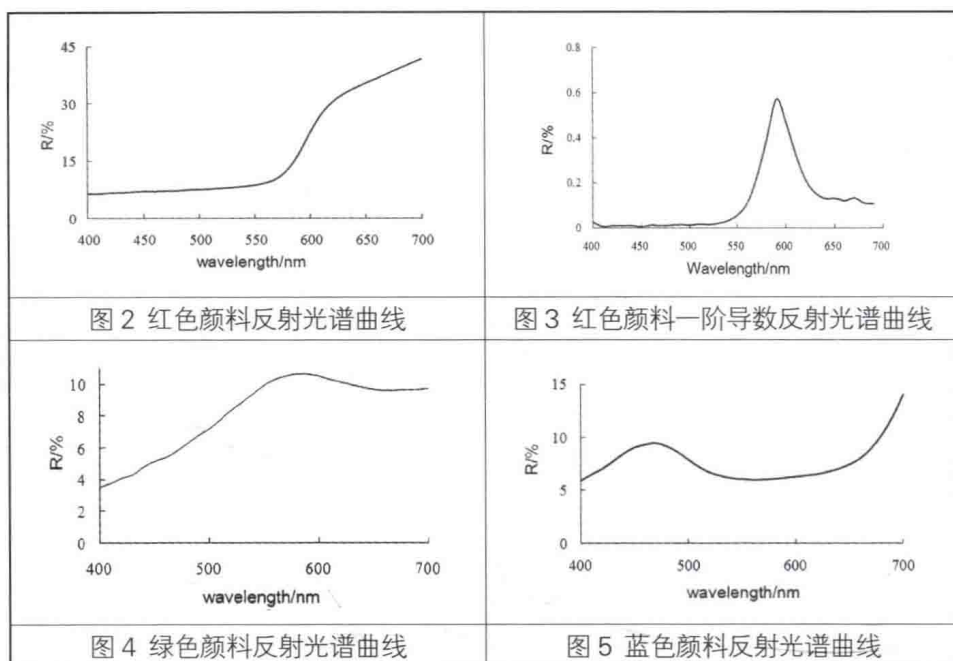
测试时，将样品置于仪器测试孔下，通过测量待测物对不同波长光的漫反射光谱曲线，获取有关物质表层信息。此方法可实现文物颜料的完全无损鉴别，是一种便捷安全的文物分析技术。

根据前人对大量彩绘颜料的反射系数—波长（ $R\sim\lambda$ ）光谱的相关研究^[9]，颜料的漫反射光谱曲线可分为 3 种类型，即“钟”形、“S”形和“斜线”形。根据反射光谱曲线的形状和特征或一阶导数峰的位置，可实现对彩绘颜料的鉴别。需要指出的是，由于黑、白及介于两者之间的颜色为“斜线”形反射光谱，没有特征或一阶导数峰，故不宜采用此法。本文对画像中的红、绿、蓝三种颜色进行了漫反射光谱分析。

图 2 为红色颜料的反射系数—波长反射光谱曲线，呈“S”形。通过对图 2 求一阶导数作图（见图 3），发现其在 600nm 附近出现一个显著的反射峰，该特征峰与朱砂的特征反射峰位置（600~610nm）符合。所以，红色颜料应该为朱砂（ HgS ）。

图 4 为绿色颜料的反射光谱曲线，呈“钟”形，在 580nm 附近出现特征反射峰。通常，孔雀石 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和氯铜矿 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的特征峰位分别出现在 535nm 和 560nm 左右。因此，初步判断绿色颜料应不属于这两者。

图 5 为蓝色颜料的反射系数—波长反射光谱曲线，曲线在 470nm 附近出现明显的特征反射峰，在 530~670nm 出现一个反射系数的平台，这和群青的反射光谱曲线极为类似。



2.2 显微激光拉曼光谱分析

对画像中出现的红、黑、黄、蓝、绿、白、肉色 7 种颜色进行了原位激光拉曼无损分析,除红色采用 785nm 激发波长外,其余均采用 532nm 的激发波长。测试结果见图 6。为便于识别谱图特征峰位,对荧光背景较强的谱图采用基线校正处理。

图 6 红色颜料 (The red) 的拉曼光谱图中,拉曼峰 253、287、343 cm^{-1} 与文献^[13]中朱砂 (Cinnabar, $\alpha\text{-HgS}$) 的拉曼特征峰值 (254vs, 285w, 344s) 非常吻合,表明红色颜料确系朱砂。这一结果与漫反射光谱测试结果一致。

黑色颜料 (The black) 的拉曼光谱图中 1321、1580 cm^{-1} 出现了很明显的双峰,该双峰位置与文献^[13]中炭黑 (Carbon Black, C) 的特征峰位 (1315br, 1600br) 吻合,说明黑色颜料应为炭黑。

黄色颜料 (The yellow) 的拉曼光谱图中拉曼峰 136、153、180、203、291、308、352、383 cm^{-1} 与文献^[14]中雌黄 (Orpiment, As_2S_3) 的拉曼特征峰值 (137w, 155m, 158sh, 180w, 183w, 193w, 203m, 221w, 294m, 308s, 353vs, 384w) 很接近,说明黄色颜料应为雌黄。