



出土陶质彩绘文物保护 关键技术研究

秦始皇帝陵博物院
(陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地)

中国科学院上海有机化学研究所
中国科学院上海硅酸盐研究所

著

西安交通大学
西北大学



科学出版社

国家科技支撑计划课题（课题编号：2010BAK67B12）

出土陶质彩绘文物保护 关键技术研究

秦始皇帝陵博物院
(陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地)

中国科学院上海有机化学研究所 著

中国科学院上海硅酸盐研究所

西安交通大学

西北大学

科学出版社

北京

内 容 简 介

陶质彩绘文物保护属于我国文化遗产保护领域的重要组成部分。本书围绕出土陶质彩绘文物保护的关键问题,针对考古发掘现场出土陶质文物酥粉、彩绘脱落等病害,通过陶质文物病害机理研究、颜料调和剂分析检测研究,研发出考古发掘现场具有可控去除特性的固形材料及加固工艺;科学评估了TEOS改性材料加固酥粉陶胎的性能;并对彩绘加固保护材料性能实施科学评估。研究制定了考古现场保护流程及陶质彩绘文物保护行业标准,使我国考古发掘现场出土陶质彩绘文物保护的关键技术取得突破性进展,并实施了科技示范和推广应用。

本书适宜文物保护、科技考古、考古学等学科研究者及相关院校师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

出土陶质彩绘文物保护关键技术研究 / 秦始皇帝陵博物院等著. —北京: 科学出版社, 2014.11

ISBN 978-7-03-042315-3

I. ①出… II. ①秦… III. ①出土文物—陶器(考古)—文物保护—研究—中国 IV. ①K876.34

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第251053号

责任编辑: 宋小军 樊鑫 / 责任校对: 刘亚琦
责任印制: 肖兴 / 封面设计: 科地亚盟

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年11月第一版 开本: 787×1092 1/16

2014年11月第一次印刷 印张: 19 1/4 插页: 6

字数: 460 000

定价: 180.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

目 录

第一章 本书的目的和意义	(1)
第一节 本书的目标	(1)
第二节 本书的任务	(1)
第三节 本书的主要考核指标	(2)
第四节 本书的意义	(2)
第二章 出土陶质彩绘文物保护技术的研究现状	(5)
第一节 我国陶质文物概况	(5)
第二节 陶质文物损毁现状调查概述	(5)
第三节 陶质文物科技保护国内外研究概述	(6)
第四节 小结	(11)
第三章 出土陶质彩绘文物测试分析研究	(15)
第一节 不同地区样品简介	(15)
第二节 不同地区样品对比	(41)
第三节 可溶盐分析	(45)
第四节 小结	(47)
第四章 出土陶质彩绘文物调和剂的分析研究	(48)
第一节 现代仪器分析方法	(48)
第二节 实验研究	(57)
第五章 出土陶质彩绘文物可溶盐研究	(84)
第一节 陶器盐害及脱盐的意义	(84)
第二节 陶器脱盐方法概况	(85)
第三节 实验研究	(93)
第四节 脱盐效果的检测方法研究	(106)
第五节 实际应用	(113)
第六节 结论	(129)
第六章 陶质彩绘文物陶胎加固材料研究	(132)
第一节 研究背景及现状	(132)
第二节 脆弱陶质文物损毁机理	(133)

第三节	陶质文物加固保护材料研究·····	(135)
第四节	无机-有机复合材料及其保护性能研究·····	(139)
第五节	无机-有机原位复合材料及其保护性能研究·····	(149)
第六节	TEOS 改性材料及其保护性能研究·····	(154)
第七节	加固材料用于陶胎模拟样品加固保护研究·····	(160)
第七章	固形材料研发与施工工艺和彩绘加固材料·····	(172)
第一节	可控去除临时加固材料的研究·····	(172)
第二节	陶质文物加固材料的合成·····	(182)
第八章	陶质彩绘文物保护材料性能评估研究·····	(189)
第一节	常见陶质彩绘文物保护材料概述·····	(190)
第二节	保护材料性能评估·····	(235)
第三节	保护材料加固陶胎性能评估·····	(244)
第四节	保护材料加固保护陶质彩绘性能评估·····	(259)
第五节	保护材料性能评价结果·····	(270)
第六节	文物保护材料评估技术规程·····	(271)
第九章	出土陶质彩绘文物保护关键技术研究的应用·····	(286)
附录一	临时加固材料在凤栖塬张安世家族墓地现场应用效果证明·····	(295)
附录二	临时加固材料在曲江南郊壁画墓现场应用效果证明·····	(296)
附录三	材料应用证明·····	(297)
附录四	材料应用证明·····	(298)
后记	·····	(299)

第一章 本书的目的和意义

中华民族有着悠久的历史 and 博大精深的文化，在其长达五千年的文明中，存留下来诸多的历史文化遗存。作为人类最早的发明创造之一，古陶器的发展演变与人类的生产和生活密切相关，是历史信息的重要载体。在近万年的发展演变中，陶器的产生是旧石器时代和新石器时代的分界标志。在中华文明的发展过程中，陶器扮演了极其重要的角色，是具有中华民族鲜明特征的历史文化遗产。它一直伴随着炎黄子孙从原始社会走向文明社会，典型古陶器已经成为重要时代文化的代表符号。其内涵十分丰富，功能极为广泛，渗透于物质生活、精神生活以及社会生活的各个方面，见证了中华文明的发展历程，是考古学研究中建立器物类型学和断代发展序列最重要的实物资料之一，具有不可替代的历史价值、艺术价值、科学价值。保护好这些古陶器意义不言而喻。

然而，这些弥足珍贵的文物保护现状却不容乐观。由于自然风化、人为活动、生物侵蚀、环境污染，特别是近代工业产业的发展带来的空气严重污染，使陶质文物出现盐析、表面酥粉、釉色蜕变、表面片状脱落、磨损等病害；陶质彩绘文物中大量存在彩绘层粉化、起翘、龟裂、脱落等病害；这些病害不仅造成视觉上的污染，而且其中的有害成分严重威胁着文物本体的保存，造成文物损毁，同时会影响进一步保护措施的实施与实施效果。尤其在考古发掘现场，多处于露天或半露天保存，腐蚀损失状况相当严重并呈日益加重之趋势。因此，开展陶质文物保护技术、方法、材料的研究是非常迫切、十分必要的。

第一节 本书的目标

针对考古发掘现场出土陶质文物酥粉、彩绘脱落等病害，通过病害机理研究，研发考古发掘现场具有可控去除特性的固形材料及加固工艺；研究制订考古现场保护流程；研究彩绘陶质文物的保护效果评估方法，并建立陶质彩绘文物的保护技术规范 and 材料评估标准。

第二节 本书的任务

以陶质文物保护为主要研究内容，选择秦始皇兵马俑坑等考古遗址现场出土彩绘

陶器为研究对象,针对陶质彩绘文物彩绘层起翘、脱落等突出问题,开展考古发掘现场易损出土陶质彩绘文物应急保护关键技术研究,重点在有机硅、天然材料、纳米材料等材料中,研发考古发掘现场具有可控去除特性的固形材料及其施工工艺;制订考古现场保护流程和规范,建立陶质文物保护材料科学评估体系,研究制订相应的规范标准,使我国考古发掘现场出土陶质彩绘文物保护的关键技术取得突破性进展,并实施科技示范性保护和推广应用。

第三节 本书的主要考核指标

通过跨学科联合攻关,本书形成了一批拥有自主知识产权的原始创新、集成创新和引进消化吸收再创新公益技术成果,完成五项技术标准规范制订,完成两项重大考古发掘现场出土彩绘陶器示范保护工程,研发出文物保护新材料两项,截至目前发表了25篇相关研究论文,提交专题研究报告一部。具体如下所列。

(1) 研发出考古发掘现场具有可控去除特性的固形材料两种及其施工工艺,并已经申请专利两项;研发出适宜于考古发掘现场彩绘陶器保护的加固材料两种及其施工工艺;研发出陶胎加固材料一种及其施工工艺。

(2) 研究制订《陶质彩绘文物病害与图示》、《陶质彩绘文物保护修复方案编写规范》、《陶质彩绘文物保护修复档案记录规范》、《陶质文物彩绘保护修复技术要求》、《可移动文物病害评估技术规程——陶质文物》五项标准,其中《陶质彩绘文物病害与图示》、《陶质彩绘文物保护修复方案编写规范》、《陶质彩绘文物保护修复档案记录规范》三项标准已经颁布出版,另两项标准草案已经提交至文物标准委员会审查。

(3) 发表研究论文25篇。

(4) 与高校、研究所联合培养5名博士,8名硕士。

(5) 实施考古发掘现场出土彩绘陶器保护示范工程两项。

(6) 完成《出土陶质彩绘文物保护关键技术研究报告》。

第四节 本书的意义

4.1 中国优秀传统文化保护的需求

古陶器是华夏民族祖先留给我们的一笔巨大的珍贵文化遗产,为研究和弘扬我国古代灿烂的历史文化提供了丰富的实物资料。在这其中陶质彩绘文物众多,且分布广泛,秦始皇帝陵及兵马俑坑^[1]、汉阳陵陪葬坑^[2]、咸阳杨家湾汉墓陪葬坑^[3]、徐州狮子山汉墓陪葬坑^[4]、山东青州香山汉墓陪葬坑^[5]等大型考古发掘现场出土的彩绘陶器是我

国众多陶质文物中的杰出代表。因此,开展相关保护技术研究,保护中国古代文化遗存,意义重大。

4.2 陶质彩绘文物保护技术的普遍需求

我国存在大量陶质彩绘文物,随着我国工业化进程的发展,环境污染日趋加重,大气污染、酸性降雨、工业降尘、燃油尾气等使得陶质文物受损日趋严重,并有逐步加速的现象。古陶器中存在盐析、表面酥粉、釉色蜕变、表面片状脱落、磨损等病害;陶质彩绘文物中大量存在彩绘层粉化、起翘、龟裂、脱落等病害。据调查,考古发掘现场彩绘陶器出现中度损害的约占30%,重度损害的超过10%,考古发掘现场多为露天或半露天环境,环境波动剧烈,彩绘陶器的腐蚀损失状况相当严重并呈日益加重之趋势。

陶质酥粉、彩绘起翘、脱落不仅影响文物的表面外观,还会与环境污染物中的有害物质共同作用,加速陶质文物表面风化,造成彩绘信息的流失。研究陶质彩绘文物病害机理,掌握病害种类,分析病害产物,开展陶质文物保护材料及工艺实施研究,研究保护效果评估方法;研发考古发掘现场具有可控去除特性的固形材料及加固工艺;研究确定考古现场保护流程,确立应急保护材料与技术,建立陶质彩绘文物保护材料评估标准;制订考古发掘现场文物保护工作流程,是陶质彩绘文物现场保护的迫切需求,对于其相关技术的提高具有重大意义。

4.3 陶质文物保护材料技术创新和提出的需求

陶质彩绘文物的绝大多数信息集中体现在其表面(层)上,对陶质彩绘文物彩绘层的加固与保护应持有科学的严谨态度,所有的加固工作必须建立在科学研究的基础之上,不当保护材料及工艺的实施,不仅不能起到减缓陶质文物风化的作用,反而会导致文物产生新的损害。

目前,我国在陶质彩绘文物加固材料成体系规范化研究不足,整体技术水平相对落后,适用的加固材料及工艺的研究缺乏,导致加固材料使用不当造成的文物损失的现象时有发生。

4.4 文化遗产保护技术标准体系建立的需求

由于文物保护材料研究的不足,标准缺失,严重阻碍了文物保护技术的进步。通过该项目的实施,建立文物保护材料性能评估等相关技术规范和标准,为我国文物保护行业建立自主国家行业标准体系,提高我国在文物保护技术方面的学术水平与地位,提升我国整体陶质彩绘文物保护技术水准,对我国陶质文物科学保护具有普遍的指导意义。

4.5 引领文化遗产保护行业技术进步，满足文化遗产保护事业发展的需求

我国在“十一五”期间极其重视现代科学技术在各行业中的研发和应用工作，以其全面引领和推进我国技术产业发展。根据国家中长期科学和技术发展规划战略研究工作总体部署，国家文物局于2003年8月至今，组织开展了文化遗产保护领域科学和技术发展战略研究和《文化遗产保护科学和技术发展“十一五”规划》的编制工作，理清了目前文化遗产保护科学和技术发展的瓶颈、热点及难点问题，并结合国际文化遗产保护科技前沿和我国文化遗产保护科技工作的特点，提出了“十一五”期间文化遗产保护科技工作的基本思路和指导思想，确定了将“大遗址保护关键技术研究”、“文化遗产保护关键技术与开发”等工作作为“十一五”期间文化遗产保护领域重点科技攻关项目。

本书的技术成果，可为我国出土彩绘陶器的考古现场保护工程提供强有力的技术支撑，促进我国文化遗产保护事业的发展；成果符合国家“十一五”期间对科技发展的要求，可推动文化遗产保护事业的发展。

参 考 文 献

- [1] 吴永琪. 2009. 秦俑博物馆文物保护十年. 文博, (6): 1-3.
- [2] 王蕙贞, 宋迪生, 程玉冰, 等. 2009. 汉阳陵出土的陶质文物保护研究. 文博, (6): 244-250.
- [3] 汪娟丽, 李玉虎, 邢慧萍, 等. 2008. 陕西杨家湾出土西汉彩绘兵马俑的修复保护研究. 文物保护与考古科学, (4): 59-63.
- [4] 万俐, 徐飞, 范陶峰, 等. 2009. 徐州狮子山汉楚王陵彩绘陶俑的保护研究. 文博, (6): 125-135.
- [5] 党小娟, 容波, 段萍, 等. 2012. 山东青州香山汉墓出土西汉彩绘陶器腐蚀病害及其机理分析. 文物保护与考古科学, (2): 50-55.

第二章 出土陶质彩绘文物保护技术的研究现状

第一节 我国陶质文物概况

陶质文物是指用硅酸盐为主要成分加工的器物，包括生活用品、生产用品、建筑用品、艺术品等。它是人类创造的第一种新物质，主要包括四个类别，即素陶、彩陶、彩绘陶、釉陶四大类。素陶是指在烧制陶的过程中未加任何元素（釉、漆等）和色彩的纯土陶，新石器时代人类发明的陶器以红陶为主，灰陶、黑陶次之。彩陶是指陶坯在入窑焙烧前，用铁、锰等颜料在坯体上绘画纹饰，入窑后用氧化焰烧成。彩绘牢固地结合在器物表面，不易脱落。彩陶上的纹饰有变化多端的植物纹、形态各异的动物纹和几何形纹饰等。常见的器皿有饮食器、贮藏器和汲水器。彩绘陶是指在陶器烧成后进行彩绘的，称“烧后彩绘陶”，彩色易剥落。秦始皇陵兵马俑即为彩绘陶^[1]。釉陶是指表面施釉的陶器，我国本土自制的釉陶根据釉层的化学成分可分为3个体系：铅钡釉体系、铅釉体系和钙釉体系，从西方输入的釉陶的釉层则以钠钙釉体系为主。根据烧制温度来划分，铅釉和铅钡釉属于低温釉，在700~900℃条件下可完成烧制；而钠钙釉和钙釉属于高温釉，烧成温度稍高，最高可到1200℃。

经调查统计，我国三十一个省、自治区、直辖市现有馆藏陶质文物148万多件，占我国可移动文物总量的12.5%；其中一级文物近万件。而且新出土的陶器还以每年逾万件的速度递增，陶器从新石器时代直至清末民初，涵盖8000多年的历史。我国陶器品种之丰富、质量之精湛，在世界文博界都具有重要的地位。

第二节 陶质文物损毁现状调查概述

国家文物局于1999~2003年组织实施了《陶瓷文物腐蚀损失调查》项目^[2]，调查结果表明：古陶器中存在盐析、表面酥粉、釉色蜕变、表面片状脱落、磨损等病害；陶质彩绘文物中大量存在彩绘层粉化、起翘、龟裂、脱落等病害。出现中度损害的约占30%，重度损害的超过10%，古陶器的损毁状况相当严重并呈日益加重之趋势。虽然陶器由于其自身材质比较坚固结实，耐风化能力强，但是由于长时期经历自然风化的影响、破坏，古陶器中有相当数量的属易损性陶器，如彩陶、彩绘陶、釉陶等。陶器长期处于缺氧、缺光照的潮湿环境，在发掘过程中，其所处的环境发生了巨变，极

易因脱水、氧化等因素而发生褪色、变色、脱釉、彩绘脱落等损毁。

第三节 陶质文物科技保护国内外研究概述

陶质文物的科技保护问题，大致可以分为以下类型，陶质文物的病害种类、病害机理、预防病害发生和治理病害的技术方法，以及陶质文物的修复技术方法。

陶质文物科技保护研究自 19 世纪在英国伦敦的大英美术馆^[3]开展以来，发达国家一直比较关注。20 世纪 80 年代以来欧美发达国家开展了一系列的各类博物馆石质、陶质文物受损调查^[4]，取得了相当的成果，如 Ashley-Smith, Jonathan 所著的 *Risk Assessment for Object Conservation*（《文物危险程度的评估》）^[5]从方法学角度客观实际地提供了一套评估文物危险程度的理论方法，并举例分析了陶器保护修复前评估病害程度的方法和措施。意大利文物保护修复专家 Cesare Brandi 所著的 *The Theory of Restoration*（《保护修复理念》）^[6]，将文物修复理论上升到哲学的高度，辩证地阐述修复中审美、艺术性、文物本体保护等各方面的关系和保护修复方法。Rose Kerr 和 Nigel Wood 所著的 *Science and Civilisation in China: Volume 5, Chemistry and Chemical Technology, Part 12, Ceramic Technology*（《陶瓷技术，中国的科学与文明：第五卷，化学与化学技术 12 分册》）^[7]从石器时代晚期到 21 世纪，综合历史、考古、工艺和科学分析等多方面的内容对中国陶瓷的发展历程进行了比较详尽和全面的回顾和研究，详细介绍了中国陶瓷制品制作、上釉和烧制过程。Prudence M. Rice 所著的 *Pottery Analysis*（《陶器分析》）^[8]从考古学、民族学、艺术风格、功能、物理化学等方面，将陶器作为一个切入点深入地研究相关的人群和文化，并细致地分析研究了从史前到现在陶器的制作方法。J. M. Cronyn 所著的 *The Elements of Archaeological Conservation*（《考古文物保护的要点》）^[9]详细地评价了现有的保护技术和规程，包括发掘现场、实验室、库房和展览馆内艺术品的内涵、破损的原因、进行的检测和处理；概括了文物损坏的原因、保存的必要性和相应的保护技术，涉及金属、有机质、陶质及其他材质文物。Garry Thomson 所著的 *The Museum Environment*（《博物馆环境》）^[10]从预防性保护的角度论述了博物馆中光、湿度和空气污染所造成的损害以及预防措施，并列举了大量案例阐述了陶器养护办法。*Managing Conservation in Museum*（《博物馆文物保护的管理》）^[11]介绍了文物信息管理方面的知识，在理解、评估陶器价值，以及库房养护和实验室修复技术方面进行了阐述。

国内关于陶器科技保护修复的专业书籍相对较少，仅仅偏重于介绍科技保护修复理念和陶器修复技术案例，关于陶器科技检测分析匮乏。黄克忠、马清林编著的《中国文物保护与修复技术》^[12]，全面地反映了我国五十多年来文物保护与修复领域的技

术与经验。王蕙贞编著的《文物保护学》^[13]在第二章对陶器的清洗、粘接、加固、修补、表面封护的材料和方法进行了介绍。贾文忠的《文物修复与复制》^[14]介绍了陶器修复、复制技术以及陶器修复常用工具、设备和材料。

贾文熙《文物养护复制适用技术》^[15]介绍了陶质文物的清理与养护。王成兴编著的《文物保护技术》^[16]第三章从陶器损坏的内部原因、外部原因、保护机理入手,对陶器保护常见方法进行了介绍。这些著作对于馆藏陶器修复理念和养护介绍较多,尚未形成系统性的陶质文物科技保护著作。

从20世纪80年代起,随着各研究机构对文物科技保护的重视,陶质文物科技保护研究从制陶工艺研究、彩绘材质研究、保护材料研究、修复案例介绍等方面逐渐开展起来。

在制陶工艺研究方面,李文杰^[17]通过考察实物和模拟实验揭示了大地湾一期制陶工艺。李新燕^[18]通过对甘肃省博物馆馆藏彩陶的修复与复原工作,探索了甘肃彩陶制作工艺。朱铁权^[19]对双墩和侯家寨等相关遗址的彩陶和红衣陶的制作工艺作比较分析,明确了红彩和红衣的物相,并较为深入地探讨了它们的制作工艺和文化内涵。董俊卿^[20]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两块红色矿料进行测试分析,明确了矿料的主要物相,并证明了综合利用这三种测试方法对于考古样品物相鉴定与成分分析的有效性。杨军昌^[21]采用X射线探伤技术对汉阳陵陶俑、陶动物成型制作工艺进行分析,根据所拍摄陶塑制品的X射线照片特征,从制作成型陶塑的结构特点出发,对这些陶塑制品的制作工艺做出直观的分析判断,并对有些差异进行讨论。杨文宗^[22]在修复陕西宝鸡戴家湾遗址发掘的陶鬲时,运用了一系列先进的科学技术手段,对其制作工艺进行研究,在此基础上实施保护修复。雷勇^[23]用扫描电子显微镜、热分析仪、孔隙率检测仪、X射线衍射仪、傅立叶红外分析等手段对秦兵马俑样品进行了相关的理化分析,并根据分析结果,对秦俑的风化状况进行了初步评估。容波等^[24]运用偏光显微镜对秦兵马俑残片中的一些矿物质(石英、长石、云母等)颗粒的分布形态和含量来分析陶土的成分结构、制作工艺、烧成气氛及原料来源等信息。结果表明,秦俑陶片主要成分为少量砂屑及大量黏土,而黏土为岩土矿风化的产物,秦俑残片裂痕较多的部位风化、酥粉痕迹明显。秦俑制作工艺以模为主,模、塑结合,并在黏土中添加了细砂,多于还原气氛中烧制而成。这方面研究为文物病害机理研究和保护修复研究奠定了基础。

从已发表的文献来看,陶质文物科技保护研究领域内对各种病害种类、病害形成机理等已经开始研究,但是依据检测分析结果判断病害程度,揭示病害机理,确立病害标志等量化信息尚未展开,文物保护其他领域虽然有所涉及,但是整体来看在整个行业中这一问题还没有得到足够的重视。2009年秦俑博物馆承担国家文物局行业标准的编制工作,在征求国内外众多专家的基础上完成了《陶质彩绘文物病害分类及

图示》^[25]，规范了陶质彩绘文物病害类别和病害程度评估，为保护修复提供了科学依据。

彩绘材质研究方面的成果主要体现在颜料成分鉴定和颜料调和剂的分析检测，以此判定彩绘工艺，进而研究文物病害机理。陈晓峰^[26]采用 X 射线衍射对甘肃马家窑文化时期马家窑类型彩陶颜料进行了分析研究，表明白色颜料以石膏与方解石为主，改变了以往认为白色颜料为高岭土的观点，并阐明了石膏作为彩陶白色颜料的工艺过程；黑色颜料以锌铁尖晶石、磁铁矿以及黑锰矿为主，首次在彩陶颜料中发现了锌铁尖晶石。王丽琴^[27]、左健^[28]分别采用 X 射线衍射、发射光谱、红外光谱、X 射线荧光、光导纤维反射光谱分析等对汉阳陵陶俑彩绘进行分析鉴定。G. Gautier、M.P. Colombini^[29]、Ilaria Bonaduc^[30]、和玲^[31]等采用气质联用分析检测彩绘文物中的颜料调和剂，李乃胜^[32]利用拉曼光谱结合 X 射线衍射和红外光谱物相检测分析方法，对山西襄汾县陶寺遗址出土陶器表面含量极少的彩绘颜料及其胶结物质的物相结构进行了分析鉴定。夏寅^[33]等为研究山东危山西汉墓出土彩绘陶器颜料成分，采用偏光显微镜、显微拉曼光谱仪和扫描电子显微镜-能谱仪进行了分析。阎宏涛^[34]利用激光诱导击穿光谱法结合其他仪器表征彩绘文物颜料调和剂，以青州香山汉墓出土彩绘陶器颜料调和剂分析为例，介绍激光诱导击穿光谱分析方法在文物无损分析与表征中的作用。这些研究成果表明：常见的无损检测及分析技术在文物保护修复领域中已经逐渐展开，基于文物样品的特点，未来无损检测分析技术在文物保护领域应有更为广阔的发展前景。

彩绘加固是陶质彩绘文物保护的国际性难题。虽然，越来越多的有机高分子材料被“移植”于文物保护领域，但其加固剂的稳定性需要进行系统、科学、全面的研究，以克服选择材料的盲目性和片面性。容波、周铁^[35]对目前国内陶质彩绘文物常用加固剂进行了阐述和比较，分析了我国陶质彩绘文物加固剂使用现状，介绍了国内外在陶质彩绘文物保护用加固剂研究方面的新进展。袁传勋^[36]为加固保护陶质文物，用硅溶胶为主体，PVAc（白乳胶）和 PVB（聚乙烯醇缩丁醛）对其共混改性制成的无机-有机复合材料作为陶质文物的增强保护材料，用最佳材料配方在常温、常压下通过浸泡工艺对古陶片进行浸渗处理。董兵海^[37]则采用纳米 SiO₂ 改性的聚丙烯酸酯复合乳液对陶质文物进行加固保护处理。和玲^[38]为对陕西户县大王镇庙底沟遗址出土的新石器时代的彩陶进行保护，在用 X 射线衍射测得表面风化物的成分及对彩陶含湿量测定的基础上，用不同浓度四元含氟共聚物（F4SS）溶液进行加固防护处理。为对徐州狮子山出土的彩绘陶俑进行保护，万俐^[39]在分析检测的基础上，对比外观、颜色光泽度变化、固化物形成期、防水接触角、吸湿等温线、吸水率、抗压强度等方面对常用 7 种文物彩绘加固材料进行对比实验，最终筛选出氟橡胶作为保护材料并在彩绘陶俑上实施。宗时珍^[40]针对徐州地区大量出土的饱水彩绘陶器，出土后颜料、胶料失水收缩产生不平衡应力，导致颜料疏松、粉化、脱落的实际情况，选用耐老化、抗氧化性能较

好的高分子材料——氟树脂。西北大学王丽琴^[41]采用傅立叶红外光谱技术跟踪了目前用于陶质彩绘文物加固的 11 种高分子保护材料在降解期间发生的化学变化, 鉴定了降解产物, 赵静^[42]对彩绘加固材料老化前后红外谱图进行对比, 发现分子结构都或多或少发生了变化。特别是聚醋酸乙烯酯、PU 乳液、芳香族聚氨酯、丙烯酸清漆等的分子结构变化较大, 而 Primal AC 33、B72、有机硅和 UV326 改性 B72 相对较小, 材料的耐老化性能较好。何秋菊^[43]为提高广泛应用于秦俑彩绘陶器保护中的 MDI 型聚氨酯 (PU 乳液) 的耐光老化性, 以物理共混方式采用超声波分散将纳米材料添加到 MDI 型聚氨酯中, 通过 UV-Vis 光谱考察了分散效果, 利用 ATR-FTIR、漫反射光谱技术及失重分析对改性后材料的耐光老化性能进行了评价。

从 20 世纪 90 年代开始, 中德合作项目“秦俑彩绘保护研究”^[44]通过细致地观察、激光全息摄像仪器测试以及彩绘材料分析等项研究, 揭示了彩绘损坏机理。秦俑彩绘之所以难以保护, 与其特殊的层次结构、所用材料的特性以及出土时的保存状况有关。彩绘的颜料调和剂及大漆底层均已老化。颜料层内部的凝聚力, 彩绘的各层之间、底层与陶体之间的黏附力都很微弱; 特别是底层 (大漆层) 对失水非常敏感。出土后, 环境变化使得漆层失水, 引起漆层剧烈收缩、龟裂、起翘、卷曲, 造成彩绘脱离陶体。由于秦俑彩绘中有这样一种质地致密、呈连续膜状的大漆底层, 常用的天然及合成的高分子加固剂不能渗透底层, 在底层和陶体之间起加固作用。况且, 一般的加固剂也不足以抵御漆层因失水而引起的剧烈皱缩。秦俑彩绘保护技术研究课题组针对彩绘的脱落机理, 提出了新的保护实验思路, 在实验室获得了两套有效的保护方法, 即抗皱缩剂和加固剂联合处理保护方法, 和单体渗透、电子束辐照固化加固保护方法^[45], 成功保护了秦俑彩绘。在保护修复研究中, 近年来朱学文^[46]通过工作实践, 总结出一套保护秦俑彩绘中考古发掘现场和室内保护修复彩绘陶俑的清理保护方法。陈海^[47]、申茂盛^[48]对彩绘陶质文物的清理、加固技术进行了初步探索。在清理彩绘陶器时, 为避免彩绘颜料脱落, 张欢^[49]用具有溶剂可逆性的加固剂对彩绘层先做渗透加固, 再用溶剂溶解覆土中的加固材料, 同时配合机械法清理覆土。在修复秦俑中, 容波^[50]选用聚丙烯酸树脂 / 乙酸乙酯溶液对茬口进行预处理, 再涂施改性环氧树脂粘接秦俑, 使粘接剂强度和陶胎强度接近, 使粘接性能优化。董兵海^[51]在工作实践中研制出合适的黏合剂粘接修复陶质文物。在釉陶修复中, 蒋道银^[52]为提高釉陶修复质量, 在对现有材料测试和筛选的基础上, 结合国内外研究的现状, 制定出对丙烯酸涂料进行交联的双组分丙烯酸 - 聚氨酯复合型仿釉涂料的试验路线。通过对引发剂、流平剂、消泡剂、附着力促进剂等多种助剂进行分门别类的实验研究, 确定了仿釉涂料组分。俞蕙^[53]研究了古陶器修复的上色材料及其施工工艺, 介绍了打底、上色、仿釉、作旧等步骤, 令其在视觉上与文物的总体色泽相协调。这些陶质文物科技保护修复实施各环节的研究为规范陶质文物操作流程和成果推广奠定了基础。

近年来随着文物保护修复工作的深入开展,陶质文物保护修复案例研究越来越多。容波等利用秦俑彩绘保护技术研究成果,对出土于秦俑二号坑的跪射俑、秦始皇帝陵出土文官俑、百戏俑等彩绘陶俑进行了保护修复^[54]。李钢^[55]在科学分析的基础上,对四川省博物院藏东汉陶马进行保护修复,采用10%氨水、75%乙醇、5%醋酸和蒸馏水等清除表面污垢,用丙酮对已老化的黏合剂进行清除,对已经风化、酥松、掉粉、起层等部位采用5%~15%聚醋酸乙烯酯、D-801、GSP-53陶瓷加固;对断裂处采用505树脂、DG-4双酚胶黏剂、A356胶黏剂黏合等方法修复保护。杨忙忙^[56]针对“咸阳北周墓出土彩绘陶器的研究”项目,依赖无损检测技术和大型设备分析技术,研究颜料密度、颜料色度、颜料厚度和单位面积上颜料质量的特点,建立了秦汉陶质彩绘颜料特征指标体系和状况评估体系。能够及时准确地掌握彩绘颜料的病害特点,为科学保护提供重要的技术参数依据。国家博物馆主持承担的“陕西、河南地区出土唐代釉陶器釉层剥离原因及保护研究”项目,采用LA-ICP-AES(激光剥蚀进样电感耦合等离子体原子发射光谱)分析河南巩义黄冶、陕西铜川黄堡窑出土釉陶器中釉层的化学组成,采样分析了陕西唐乾陵懿德太子墓、唐大明宫出土的唐代釉陶器胎与釉的化学成分,总结制作工艺(内因)对釉层剥落造成的影响。根据唐代釉陶器埋藏和保存环境并结合文献,总结外因对釉层剥落造成的影响。西安交通大学承担了科研基地开放性课题——“古代彩绘颜料调和剂粘合材料的系统分析”项目^[57],根据古代陶质彩绘中黏合剂检测分析的特殊性,设计合理的分析路线、样品制备技术及分析参数,从样品的模拟制备、老化处理、对照分析、黏合剂成膜过程中官能团变化的跟踪分析及模型拟定、颜料对常用黏合剂分析检测的影响、黏合剂特征峰的确定、真实样品分析等方面建立与其相对应的黏合剂优化分析条件,确定不同黏合剂的特征纹测检指峰,完成了古代陶质彩绘中天然黏合剂分析及测定数据库的建立,并为数据库的推广应用提供了全面的理论依据。这些科研项目的开展不论是从基础研究还是从应用推广都对陶质文物保护修复做了深入的探索。

在大量陶质文物保护研究的基础上,陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地(秦俑博物馆)还积极开展了很多珍贵陶质文物保护修复实施及方案编制工作^[58],如“陇县店子秦墓出土彩绘陶器保护修复”^[59]、“青州香山汉墓出土彩绘陶器保护修复”^[60]、“咸阳永寿县纸坊村出土彩绘陶器的保护修复”,“焦作靳德茂墓地出土元代彩绘陶俑的保护修复方案”^[61],2009年科技支撑项目“考古发掘现场出土陶质彩绘文物保护关键技术研究”启动,针对考古发掘现场出现的陶质彩绘文物彩绘层起翘、脱落等问题,开展陶质彩绘文物应急保护关键技术研究,筛选、研发新的系列陶质彩绘文物保护材料及其保护工艺;研究制订相应的规范标准,并开展示范性保护和推广应用。这些项目的开展都从不同程度上解决了陶质文物的保护问题。

第四节 小 结

总之,陶质文物保护研究领域已有一些研究成果,其中成分分析、病害原因的研究较多,比如在分析检测方面,许多分析测试方法已被应用到陶器成分分析、年代测定、制作工艺以及形态分析等方面,并通过利用或建立一定的数学模型,分析已获取的信息来揭示当时人们的制陶技术、社会组织形态,进而揭示群体之间的交往,描述人们与周边自然环境的关系、人群迁徙途径以及文化的传播流向,同时为科学保护提供依据。在颜料调和剂研究方面,国内外相关研究都只对文物中颜料调和剂的种类进行了鉴定,而对于颜料调和剂降解程度、其与彩绘颜料产生病害的关系研究未见报道。

从目前的资料来看,在病害认知方面,尚未系统研究陶质文物材料的制备工艺与形成的物理化学基础,揭示其组成-结构-工艺-性能间的相互关系,探究陶质文物的保存环境,包括地质环境、气象环境、大气环境和生态环境;建立多变量环境影响因素(温度、湿度、盐、大气污染物、光辐射、霉菌、有害昆虫等)与病害之间的相互关系及其演变规律,确定关键性的环境影响因素,为阻止、延缓及预测病害形成提供科学依据,并建立研究及评价方法,为今后科技保护提供科学与技术基础。

陶质文物保护技术研究较少,也较零散,系统的、深入的研究很少;对彩绘陶器保护研究,尤其是考古发掘现场的保护技术研究,多为应急性的处理,罕有成熟、系统的综合保护应用技术。由于没有从根本上了解文物本身的性质和腐变的机理,长时间保护工作的进展不大,也未充分得到社会的重视和投入,个别案例更缺乏科学的、针对性的措施。

随着文物保护科技的发展,国家对文物科研基础工作的投入加大,相信陶质彩绘文物保护工作会逐渐受到重视,尤其是系统性文物保护工作的开展,对陶质彩绘文物保护技术的标准化、规范化的关注也会越来越深入,并进一步走向完善。未来几年将会有更多、更详细的研究成果出现。

参 考 文 献

- [1] 王熠,田卫丽. 2010. 汉代铅釉陶发展综述. 文博, (2): 17-23.
- [2] 郭宏. 2005. 全国文物腐蚀损失调查. 中国文化遗产, (4): 97-100.
- [3] Thomson G. 1965. Air pollution-A review for conservation chemists. Studies in Conservation,10 (4): 147-167.
- [4] Brimblecombe P, Blades N, et al. 1999. The indoor environment of a modern museum building, The Sainsbury Centre for Visual Arts Norwich UK. Indoor Air, 9(3): 146-164.
- [5] Ashley-Smith J. 1999. Risk Assessment for Object Conservation. Oxford, Waltham: Butterworth

Heinemann.

- [6] Brand C. 1980. The Theory of Restoration. Butterworth Heinemann.
- [7] Kerr R, Wood N. 2004. Science and civilisation in China: Volume 5, Chemistry and chemical technology, Part 12, Ceramic technology. Cambridge: Cambridge University Press.
- [8] Rice P M. 1987. Pottery Analysis. Chicago: University of Chicago Press.
- [9] Cronyn J M. 2000. The Elements of Archaeological Conservation. Cambridge: Cambridge University Press.
- [10] Thomson G. 1996. The Museum Environment. Butterworth Heinemann.
- [11] Carretti E. 1997. Managing Conservation in Museum. Chicago: University Of Chicago Press.
- [12] 黄克忠, 马清林. 2009. 中国文物保护与修复技术. 北京: 科学出版社.
- [13] 王蕙贞. 2009. 文物保护学. 北京: 文物出版社.
- [14] 贾文忠. 1996. 文物修复与复制. 北京: 中国农业科技出版社.
- [15] 贾文熙. 1997. 文物养护复制适用技术. 西安: 陕西旅游出版社.
- [16] 王成兴. 2005. 文物保护技术. 合肥: 安徽大学出版社.
- [17] 李文杰, 郎树德, 赵建龙. 1996. 甘肃秦安大地湾一期制陶工艺研究. 考古与文物, (2): 23-35.
- [18] 李新燕. 2005. 甘肃彩陶制作工艺实验与探索. 考古与文物, (6): 87-91.
- [19] 董俊卿, 朱铁权, 毛振伟, 等. 2006. 双墩遗址、侯家寨遗址彩陶与红衣陶制作工艺的初步研究. 东南文化, (1): 24-30.
- [20] 董俊卿, 冯敏, 王昌燧. 2007. 双墩彩陶颜料的测试研究. 岩矿测试, (1): 13-16.
- [21] 杨军昌, 韩汝玢. 2001. X 光照相技术在文物及考古学研究中的应用. 文物保护与考古科学, (1): 55-60.
- [22] 杨文宗. 1999. 戴家湾陶鬲修复前的诊断分析与制作工艺. 文博, (1): 91-95.
- [23] 雷勇, 原思训, 郭宝发. 2004. 秦兵马俑表层风化状况的研究. 文物保护与考古科学, (4): 37-43.
- [24] 容波, 兰德省. 2005. 秦俑陶片的偏光显微分析研究. 文物保护与考古科学, (3): 37-41.
- [25] 秦始皇兵马俑博物馆. 2010. 陶质彩绘文物病害分类及图示. 北京: 文物出版社: 9.
- [26] 陈晓峰, 马清林. 2000. 马家窑类型彩陶黑、白颜料的 X 射线衍射分析. 兰州大学学报(自然科学版), (2): 58-62.
- [27] 王丽琴, 郑利平, 党高潮. 2000. 汉阳陵陶俑彩绘的光谱分析. 光谱学与光谱分析, (3): 151-153.
- [28] 左健, 赵西晨, 吴若. 2002. 汉阳陵陶俑彩绘颜料的拉曼光谱分析. 光散射学报, (3): 38-41.
- [29] Gautier G, Colombini M P. 2007. GC-MS identification of proteins in wall paintings: a fast clean-up procedure to remove salt interferences. Talanta, (73): 95-102.
- [30] Bonaduce I, Blaensdorf C. 2008. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army. Journal of Cultural Heritage, (9): 103-108.
- [31] 和玲, 梁国正. 2003. 热裂解气相色谱-质谱在文物保护和艺术品研究中的应用. 文物保护与