

⑱

## 秦陵铜车马最佳保存湿度的确定

441-445

王丽琴<sup>1</sup>, 党高潮<sup>2</sup>, 程德润<sup>1</sup>, 郭振琪<sup>2</sup>

G264.2

(1. 西北大学 文博学院; 2. 西北大学 分析测试中心, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 选择了土红、孔雀石绿、白铅矿和铅丹4种在古代彩绘中有代表性的颜料, 通过改变环境湿度有无紫外光照射, 考察了它们的变化情况。实验结果表明: 土红、孔雀石绿比较稳定, 光照射和湿度对其影响甚小; 铅颜料容易变化, 尤其是铅丹在光照高温(相对湿度66%~81%)条件下变成铅白。经综合分析, 确定出保存带有精美彩绘的秦陵铜车马的最佳湿度为44%左右。

**关键词:** 湿度; 彩绘; 颜料; 秦陵铜车马

保存, 土红,

中图分类号: X828 文献标识码: A 文章编号: 1000-274X(1999)05-0441-05

秦陵铜车马过去保存在展橱中, 因其密封性不好, 大气环境诸因素对其有不利的影晌, 因此有关领导和专家提出要密封保存的建议。密封后的环境比较洁净, 基本上可以消除空气中污染物(如有害气体、灰尘、微生物等)的影响, 但湿度的影响很大。因为铜车马为铜基体上施加一层彩绘, 对金属来说, 存放环境越干燥, 相对湿度越低, 其腐蚀程度就越小; 但对彩绘来说, 湿度过低, 过高都不好。那么, 怎样的湿度下最适宜, 目前未见文献报道。

我们通过对秦陵铜车马上的土红、孔雀石绿、白铅矿、铅丹4种典型颜料进行模拟实验, 找到了湿度影响颜料颜色变化的规律, 对易变色的铅丹变色机理进行了初步探讨, 确定出铜车马保存的最佳湿度为44%, 对这一珍贵国宝保存环境提供了科学数据。同时, 对有彩绘的其他类文物, 如彩陶、壁画等的保存也具有一定的指导意义。

## 1 实验

## 1.1 仪器

SC-80型色差计, D/Max-3c自动X射线分析仪, UV-A型紫外辐照计, UV-B型紫外辐照计。

## 1.2 样品制备

秦陵铜车马彩绘是以明胶为调和剂, 用天然矿物颜料调制后绘制而成<sup>[1,2]</sup>。经发射光谱、X衍射分析、红外光谱分析结果表明<sup>[3]</sup>, 颜料中的红色主要为

铅丹、土红、朱砂、白色为白铅矿, 绿色为孔雀石绿, 蓝色为蓝铜矿, 这些基本颜料间以不同的比例调配又可以得到各种不同颜色和色调。

我们选择了铜车马彩绘中铅丹(桔红色)、土红(褐色)、白铅矿(白色)、孔雀石绿(绿色)4种有代表性的颜料, 用与原彩绘相同的明胶调和剂, 加水后涂制成模拟样品。

## 1.3 湿度控制

在干燥器内, 利用饱和盐溶液调节湿度。用WHM1型温湿度表测定表明, 测量值与理论值吻合较好。由表1可见, 实验所选相对湿度(RH)范围宽, 从接近饱和湿度的97%到较干燥的33%, 基本上包容了大气湿度的变化范围。

表1 几种饱和盐水体系的相对湿度(20℃)

Tab. 1 Values of relative humidity of some solutions at 20℃

体系	RH/%		S <sub>盐</sub>
	理论值	实测值	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97	92	11.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	81	82	75.4
NaNO <sub>3</sub>	74	74	87.6
NaNO <sub>2</sub>	66	66	80.6
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	55	55	177.8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	44	46	110.5
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	33	37	54.5

S<sub>盐</sub>为100g水中应称取无水盐的克数

收稿日期: 1998-07-28

基金项目: 陕西省教委重点基金资助项目(98JZK 09)

作者简介: 王丽琴(1961-), 女, 吉林通榆人, 西北大学副教授, 从事文物保护技术与分析化学研究。

### 1.4 色度测量

将两组模拟样品分别置于由上述 7 种饱和盐水体系统控制湿度的环境中,一组温度约 20℃,并加紫外光照射,另一组避光保存。经过一段时间后,观察颜料表面的变化,并用色差计测量色差值( $\Delta E$ )。

在实验中发现,实验测量点位置的细小移动,都会给色度结果带来较大的误差,甚至难以分辨出是由于位置变化还是颜色本身变化引起的。

为了提高测量准确性,将样品涂在大小与测量仪器头直径相同的正方形木板上,木板具有简单定位器的作用,使色度结果准确可信。

### 1.5 X 衍射分析

将照射后的铅丹样品直接进行 X 衍射分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 色度的表示方法

物质颜色的定量描述是很复杂的,它涉及到观察者的视察生理、视觉心理以及照明条件、观察条件等许多因素。为了能够得到一致的度量效果。

本实验采用 SC-80 色差计定量测量颜色的变化。它以  $D_{65}$  光源照明,通过滤光片和光电池组成的光电积分探测器来模拟标准观察者对颜色的响应,经过运算单元进行数据处理得出红绿蓝三原色的刺激值  $X, Y, Z$  及导出量 ( $L, a, b, x, y$ , 其中  $L$  代表明度,  $a, b$  为色品,  $x, y$  为色品坐标)<sup>[4]</sup>。

假定在  $t_1$  时刻,由色差计测量出某一物体的颜色为  $L=L_1, a=a_1, b=b_1$ , 在  $t_2$  时刻测出相应的值为  $L_2, a_2, b_2$ , 则它的颜色变化可用色差值  $\Delta E$  定量描述。 $\Delta E$  值越大,颜色变化越明显。

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}$$

### 2.2 湿度的影响

2.2.1 无光照条件下湿度的影响 实验表明:① 97% 高湿下,几种颜料在一周内都长了霉,霉斑具有黄、黑、白等各种颜色,改变了原颜料色彩;② 在 33% 干燥条件下,部分颜料脱落;③ 在除 97% 高湿度以外的其他湿度下,将各颜料放置 6 个月,除土红在 81% 湿度下 45 d 长霉外,其他均未长霉,颜色也未发生什么变化,测得  $\Delta E$  值在 1 上下波动(见表 2),说明在 44%~81% 范围内保存颜料较适宜。

2.2.2 光照条件下湿度的影响 表 3 为样品在几种湿度环境,外加紫外光照射不同时间后所得的色度数据及处理结果。

图 1 为样品放置 200 d 后,  $\Delta E$  随相对湿度变化曲线。由此,可以得出以下结论:

(1) 湿度影响颜料的变化 由图 1 知,4 种颜料的色差值随湿度变化。

表 2 几种湿度下颜料的色差值

Tab. 2 Chromatic aberration of pigments under different humidity without ultraviolet ray

RH/%	$\Delta E$			
	土红	孔雀石绿	白铅矿	铅丹
81	3.6(已长霉)	0.72	1.06	1.11
74	0.45	0.59	1.20	0.55
66	0.57	1.49		1.16
55	0.99	0.45	0.79	0.39
44	1.35	0.53	1.19	1.07
33	1.25	0.52	0.61	0.26

对土红,在相对湿度不大于 81% (转折湿度),色差值在 1 上下微幅波动,可以说颜色变化很小,且不随湿度而改变,但在 97% 高湿条件下,颜色变化明显加剧(长霉)。孔雀石绿与土红类似,仅转折湿度提前为 74%,铅丹、白铅矿为 55%,但白铅矿在 33% 湿度下,色差值也有所增加。综上所述,4 种颜料在 44%~55% 湿度范围内,色差值均很小,说明该湿度区间颜料变化小,保存颜料较适宜。

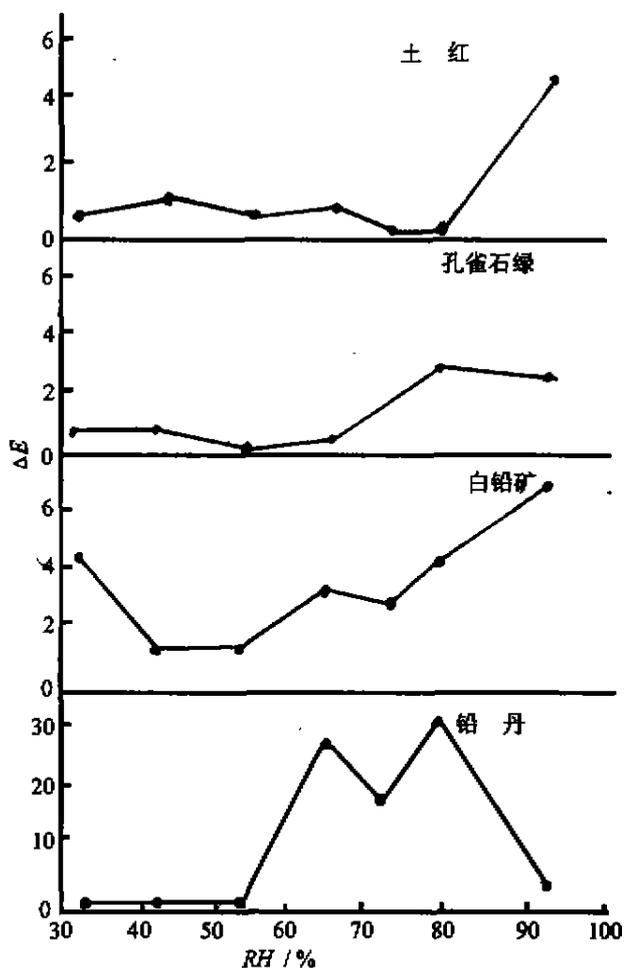


图 1 颜料放置 200 d 后色差随湿度的变化  
Fig. 1 Relationship between  $\Delta E$  and RH with ultraviolet ray for 200day

表3 不同湿度下光照后颜料的色差数据

Tab. 3 Chromatic aberration of pigments under different humidity with ultraviolet ray

RH % 放置 时间 d	L				a				b				ΔE				
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	
97	20	24.81	57.47	92.48	56.07	14.67	-20.40	1.76	56.44	8.05	7.76	4.15	34.98	1.44	0.59	1.41	1.37
	45	24.83	57.20	92.76	56.26	14.38	-20.14	1.68	56.13	8.10	7.65	4.09	34.45	1.69	0.83	1.12	0.99
	84	24.92	56.70	91.92	55.61	13.53	-19.51	1.74	56.09	7.72	7.76	4.13	33.81	2.52	1.59	1.94	1.67
	200	28.03	55.80	86.35	54.86	10.50	-18.16	2.33	53.08	8.32	8.62	6.82	32.53	6.71	3.36	8.10	4.36
	470	22.49	55.88	67.84	48.61	7.37	-20.80	1.99	46.85	6.57	7.36	7.81	28.20	8.69	2.37	26.28	14.15
81	20	25.05	51.89	93.03	55.59	13.53	-22.75	1.51	56.31	7.74	8.57	3.69	34.00	1.75	0.68	1.50	0.86
	45	24.94	51.73	85.88	55.43	14.49	-23.01	1.35	56.22	7.66	8.67	8.23	33.75	0.81	0.87	9.68	1.16
	84	24.78	51.52	88.92	55.61	14.43	-22.67	1.07	54.51	7.37	8.57	6.17	32.08	0.83	1.21	5.96	3.21
	200	24.71	48.28	89.73	62.23	15.31	-22.69	1.45	34.46	7.64	9.01	6.04	20.48	0.16	4.32	5.26	26.79
	470	22.33	46.20	87.97	59.78	13.97	-25.59	0.03	24.11	8.25	8.06	5.58	14.92	2.66	6.74	6.85	38.00
74	20	25.12	53.21	93.26	56.63	14.49	-21.89	1.71	55.27	7.56	8.25	4.36	33.70	0.82	0.57	0.92	0.75
	45	24.88	53.60	93.46	56.46	14.90	-21.80	1.58	55.31	7.55	8.14	4.07	33.56	0.38	0.38	0.76	0.94
	84	24.69	53.10	93.39	55.80	14.58	-21.95	1.55	55.13	7.13	8.16	3.79	32.50	0.79	0.63	0.94	2.16
	200	24.89	53.23	91.15	60.35	15.00	-21.70	2.00	44.63	7.46	8.33	5.53	27.03	0.27	0.64	3.29	13.44
	470	22.55	52.07	89.46	60.92	14.43	-24.46	-0.01	38.93	8.35	7.21	5.35	22.75	2.57	2.93	5.15	20.52
66	20	24.96	54.75	93.66	54.76	13.75	-22.00	1.44	56.86	7.74	8.14	4.91	33.65	1.89	0.93	1.90	0.17
	45	24.60	55.30	91.09	55.06	14.43	-21.90	1.47	57.17	7.90	8.23	7.20	33.79	1.16	0.55	5.31	0.47
	84	24.72	55.12	92.24	56.80	14.00	-21.67	1.50	53.32	7.73	8.16	6.21	30.72	1.59	0.81	3.81	4.65
	200	25.02	55.15	91.88	64.04	14.37	-21.75	1.79	37.20	7.88	8.56	6.44	23.68	1.33	0.91	4.24	23.77
	470	22.21	53.91	90.43	65.26	14.37	-24.91	0.13	33.58	8.58	7.53	6.70	21.64	2.71	3.17	5.61	28.08
55	20	24.71	54.26	93.31	56.40	13.87	-22.06	1.77	56.44	7.76	7.98	3.52	34.31	0.31	0.45	0.74	0.51
	45	24.44	54.08	93.44	55.82	14.93	-22.15	1.47	56.76	7.42	8.05	3.70	34.08	0.98	0.61	0.69	1.12
	84	24.42	53.81	93.52	55.67	14.03	-22.16	1.71	57.39	7.56	7.96	3.32	33.79	0.49	0.85	0.53	1.62
	200	24.59	54.36	92.46	55.78	14.92	-21.85	1.83	57.07	7.56	8.05	4.17	33.99	0.87	0.52	1.75	1.29
	470	21.87	53.25	88.93	54.75	14.60	-24.26	0.31	58.67	8.44	6.84	4.64	34.18	2.94	2.69	5.43	2.95
44	20	24.46	53.22	93.47	55.79	14.81	-22.16	2.18	55.86	7.87	8.57	3.00	33.44	1.05	1.07	1.31	1.81
	45	24.18	53.20	94.11	55.80	14.72	-22.21	1.75	55.96	8.17	8.56	3.13	33.51	0.97	1.05	0.91	1.39
	84	24.07	53.17	93.68	55.24	15.60	-22.13	1.73	56.61	7.52	8.61	2.94	33.18	0.68	1.24	1.13	2.26
	200	24.52	53.15	93.21	55.72	14.35	-21.82	2.10	54.69	7.69	8.74	3.21	33.07	1.52	1.40	1.62	1.65
	470	21.35	52.40	90.40	53.87	15.08	-25.03	0.31	56.76	8.79	7.57	3.37	32.88	2.71	2.71	4.68	3.57
33	20	25.14	52.37	93.92	55.46	15.14	-22.01	1.29	54.76	7.78	8.35	2.37	31.51	0.53	0.44	1.11	0.46
	45	25.19	52.14	89.77	55.20	14.63	-22.72	1.50	55.20	7.89	8.21	5.86	31.39	0.99	0.73	6.52	0.88
	84	24.98	51.59	91.61	54.51	15.00	-22.97	1.18	56.52	7.72	8.43	4.27	31.46	0.80	1.09	4.09	2.27
	200	25.60	52.00	90.66	54.79	14.56	-22.32	1.07	54.67	7.94	8.30	4.68	31.03	1.18	1.12	5.10	0.92
	470	23.00	49.53	89.13	53.74	14.82	-25.49	-0.10	55.70	8.64	7.20	4.35	31.33	2.27	3.97	6.44	2.06

注:表中A代表土红,B孔雀石绿,C白铅矿,D铅丹

(2)湿度对各颜料颜色变化影响程度不同 湿度对土红和孔雀石绿颜色变化影响小,而对含铅颜料影响大,尤其是铅丹(见图2)。干燥环境(33%~55%)下,铅丹基本上不变色;湿度≥66%,桔红色的铅丹表面生成了灰白色产物,改变了原来的颜色。

### 2.3 光照的影响

在97%的高湿环境下,由于湿度接近饱和湿度,颜料极易长霉,特别是无光照射的一组样品在一周之内长出了霉斑,改变了原有颜料的颜色。由于紫外线能杀菌防霉,故光照的一组样品长霉要轻微得

多,开始长霉的时间也晚得多。

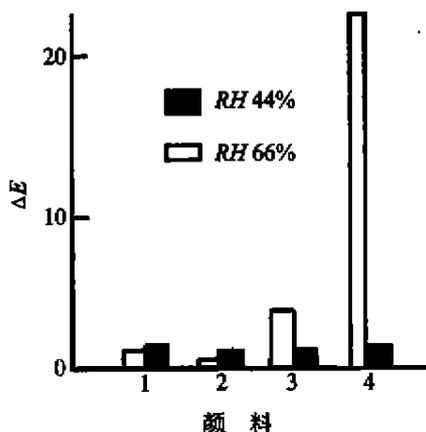


图 2 两种湿度下颜料的色差值  
1 土红;2 孔雀石绿;3 白铅矿;4 铅丹  
Fig. 2 Chromatic aberration of pigments at relative humidity of 44% and 66%

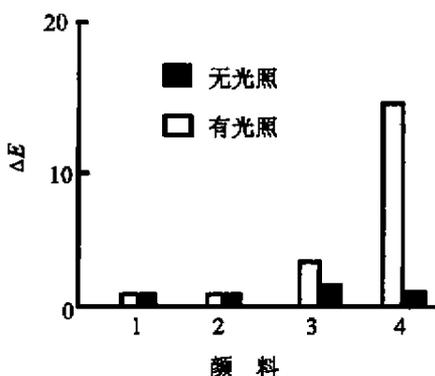


图 3 光照对颜料色差的影响  
1 土红;2 孔雀石绿;3 白铅矿;4 铅丹  
Fig. 3 Effect of ultraviolet ray on chromatic aberration at relative humidity of 74%

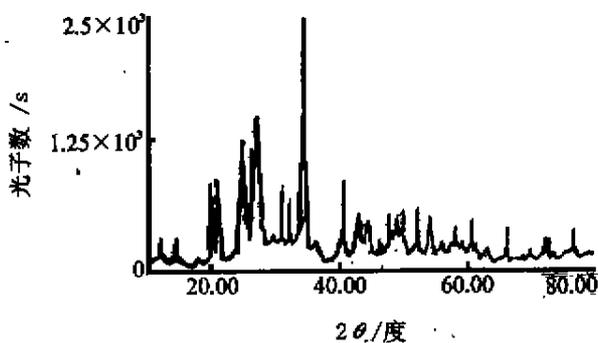


图 4 高湿(RH81%)下光照1年半后铅丹的X衍射图  
Fig. 4 XRD patterns of red lead at 81% humidity with ultraviolet ray for one and half years

在 33%~81%很宽的湿度内,光照射不影响孔雀石绿和土红颜色变化。对铅颜料,在低湿度(33%~55%)时,光照也对其不产生影响,但当湿度 $\geq 66\%$ ,光照加速颜料变化,铅丹最明显(见图 3)。

#### 2.4 铅丹变色机理初探

铅丹是一种极易变色的颜料<sup>[3]</sup>,影响其变色的主要因素是光和湿度。我们用了一年半的时间观察其变色,发现:① 无光照时,铅丹不变色;② 光照射时,干燥环境下(RH33%~55%)铅丹也不变色。湿度为 66%,74%,81%时,形成了一层灰白色产物,尤其是在 81%湿度下现象更明显。在 97%高湿环境下,铅丹长出了黑色霉斑,但并未生成灰白色产物。铅丹表面所生成的灰白色产物究为何物?生成的可能机理如何?为什么湿度很高时,却不产生这种灰白色产物等一些问题。为此,我们作了 X 衍射分析(图 4,图 5)。结果表明:灰白色产物为碱式碳酸铅( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , 铅白),样品定量分析结果铅白约占 51.1%,未转变的铅丹( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )约占 48.9%。然而,在干燥条件下,铅丹未发生变化,和标准  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  谱图相吻合。

我们认为铅丹变色的可能机理是:① 由于铅丹对 210~400 nm 的紫外光线吸收较强<sup>[5]</sup>,当在紫外光照射下,铅丹吸收光变成了激发态分子  $\text{Pb}_3\text{O}_4^*$ ,从而具有较高的能量,降低了反应活化能,使原来不易发生的反应可能发生;② 在湿度较高时,单位体积里含有的水分较多,使得水分子和激发态的  $\text{Pb}_3\text{O}_4^*$  分子碰撞的机会增大,从而发生反应。干燥条件下,水分少,碰撞机会减小,难以发生反应,铅丹不变色。当湿度太高时,虽然水分含量多,但单位体积水分子浓度高,吸收紫外线也就越多。对此观点我们也用实验给予了证明,结果见表 4。

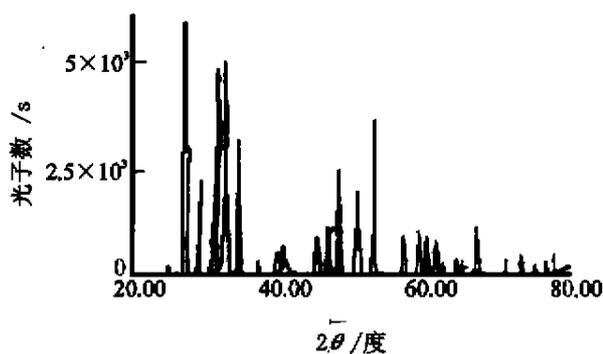


图 5 干燥(RH33%)下光照一年半后铅丹的X衍射图  
Fig. 5 XRD patterns of red lead at 33% humidity with ultraviolet ray for one and half years

表 4 几种湿度下紫外线辐照度  
Tab. 4 Irradiance of ultraviolet ray under  
different humidity

RH %	254 nm 紫外辐照度 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	420 nm 紫外线辐照度 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
97	4.8	20.1
66	5.7	29.8
33	5.9	33.4

因此,高湿,例如 97%湿度时,由于水分吸收紫外线太多,使得穿过空气到达颜料表面的紫外线辐照度降低,阻止了激发态  $\text{Pb}_3\text{O}_4^*$  的生成,故也难以发生变色反应。变色过程可能为:



反应 A 实质上是一个光化学反应,必须在光照下才可能发生。反应 B 是在高湿条件下,水和空气中的  $\text{CO}_2$  参与的一个氧化还原反应。其理论依据如下:铅丹( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )可以看成由  $\text{PbO}_2$  和  $\text{PbO}$  组成。由铅丹变成铅白可以看成是  $\text{PbO}_2$  被还原生成了

### 参考文献:

- [1] 周 铁.秦俑文物保护实验与研究评述[J].文 博,1990(5):333-338.
- [2] 陕西省秦俑考古队.秦陵二号铜车马[J].考古与文物,1983(1):138.
- [3] 单 炜,赵西晨.秦兵马俑彩绘成分初探[J].考古与文物,1988(1):104-112.
- [4] 汤顺青.色度学[M].北京,北京理工大学出版社,1990.53.
- [5] 王进玉.古代铅颜料的应用及其变化问题[J].文物保护与考古科学,1991,3(2):28-34.

(编 辑 徐象平)

## Selection of the best relative humidity for preserving bronze chariot and horses

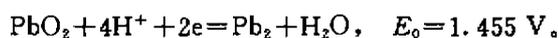
WANG Li-qin<sup>1</sup>, DANG Gao-chao<sup>2</sup>, CHENG De-run<sup>1</sup>, GUO Zheng-qi<sup>2</sup>

(1. College of Culture and Museology, 2. Instrumental Analysis Research Centre, Xi'an, 710069, China)

**Abstract:** Four typical pigments, hematite, malachite, red lead and cerussite have been studied by changing environmental humidity and illuminating with or without ultraviolet ray. It is found that hematite and malachite are more stable to both light and moisture than lead pigments, especially red lead, which can change into white lead at high humidity (RH from 66% to 81%) with ultraviolet ray. Relative humidity of 44% is selected as the best one for preserving bronze chariot and horses decorated with colored drawings.

**Key words:** humidity; colored drawing; pigment; bronze chariot and horses from Qin Shihuang's tomb

$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 。查手册知:



根据  $\log K_{sp}[\text{PbCO}_3] = -13.13$ , 由公式可计算出  $E_{\text{PbO}_2/\text{PbCO}_3}^0 = 1.685 \text{ V}$ , 并且光照使  $\text{PbO}_2/\text{PbCO}_3$  电对的电位变得更正。因此  $\text{PbO}_2$  足以使水分子氧化, 本身被还原生成二价铅和空气中的二氧化碳结合生成碳酸铅。有关铅丹变色机制是很复杂的, 有关的实验工作正在进行。

### 3 结 论

通过对古代彩绘中土红、孔雀石绿、白铅矿、铅丹等 4 种代表性颜料进行实验表明:

- (1) 土红、孔雀石绿是较稳定的颜料, 光照和湿度对其影响小, 基本不变化;
- (2) 铅颜料容易变化, 特别是铅丹在光照高湿 (66%~81%) 变成了灰白色的碱式碳酸铅(铅白);
- (3) 保存铜车马彩绘的最佳湿度区间为 44%~55%, 考虑基体铜的保存湿度越小越好, 因此秦陵铜车马在 44% 条件下保存最为适宜。