

上海博物馆馆藏俏色“春水”、“秋山”玉饰的材质、皮色及年代研究

谷娴子,熊樱菲,龚玉武,卢婷婷

(上海博物馆,上海 200003)

摘要:为研究传世俏色“春水”、“秋山”玉的皮色及年代问题,利用显微放大观察、激光拉曼光谱(LRS)、显微红外光谱(FTIR)及X射线荧光光谱(XRF)技术,对上海博物馆收藏的9件俏色“春水”、“秋山”玉饰进行了皮色分布、化学成分、矿物学特征分析。实验结果表明9件玉器样品的主要矿物组成均为透闪石,其中两件样品曾经人工染色处理,染色材料与蜂蜡有关。结合考古发现及文献记载,将传世俏色“春水”、“秋山”玉的年代限于金、元,综合考量器形、纹饰、做工、皮色之后,将2件作伪俏色样品的年代定为元代。研究思路及方法是科技分析结合古器物学研究鉴定传世玉器的一次尝试。

关键词:俏色;春水玉;秋山玉;人工做色;无损分析

中图分类号: K876.8 **文献标识码:** A

0 引言

中国古代玉器中有一类题材生动活泼,别具一格,因为反映的是辽金少数民族的春、秋捺钵(渔猎)活动,最早由杨伯达先生考证并定名为“春水”、“秋山”玉^[1]。从出土及传世实物来看,“春水”题材的纹饰内容基本一致,总不离海东青与天鹅,所杂花卉可见荷花、荷叶、慈菇、芦苇、水草等。“秋山”题材中的动物除了熊、鹿,还常包含虎、兔等,山林则常见柞树、山石、灵芝等。

据目前的考古资料,出土“春水”、“秋山”玉的年代集中于金代至元代,不见俏色作品。传世“春水”、“秋山”玉众多,并可见大量俏色作品,年代常被泛定为宋金、辽金、金元时期。宋、辽、金、元玉器的断代一直是学界难题。传世俏色“春水”、“秋山”玉多巧用玉料的黄、红、褐色玉皮或石性较大部位表现深秋树叶、山石和动物皮毛。目前对于其皮色真伪问题的讨论较少,可见仅有三例:杨伯达先生^[1]认为一件辽金时期的虎鹿纹玉饰“经烧古处理呈现一片深浅褐黄色,增强了秋山的意境”;田华、刘滨祥等^[2]认为黑龙江绥滨县中兴乡金墓出土的金代

玉人的眼、鼻孔、嘴曾经局部染黑;张润平文中^[3]提及中国国家博物馆藏辽金元秋山玉中的个别虎纹不排除用了染色技术。但均未有科学手段介入。

一直以来,人们认为文物的鉴定与断代属于历史学、考古学或传统器物学的范畴。近40年来,自然科学技术应用于文物的研究逐年增多,但真正意义采用文理结合方法实现古玉鉴定、断代的案例却并不多见。本工作拟对上海博物馆(以下简称上博)收藏的俏色“春水”、“秋山”玉进行显微放大观察及激光拉曼光谱(LRS)、显微红外光谱(FTIR)和X射线荧光光谱(XRF)分析,以科技手段研究其材质和俏色的形成,同时结合传统器物学研究方法,为断定其年代提出依据。

1 样品简介

上博藏有辽金玉器30余件,以“春水”、“秋山”题材的玉饰为主,其中11件为俏色作品。入藏之时作伪古玉器尚不猖獗,从传统器物学的鉴定来看,11件均为真品,年代泛定为金元时期。由于其中2件正在展厅陈列,无法撤下检测,所以本研究对象为余下的9件俏色作品。样品照片及测试点见图1,基本情况见表1。

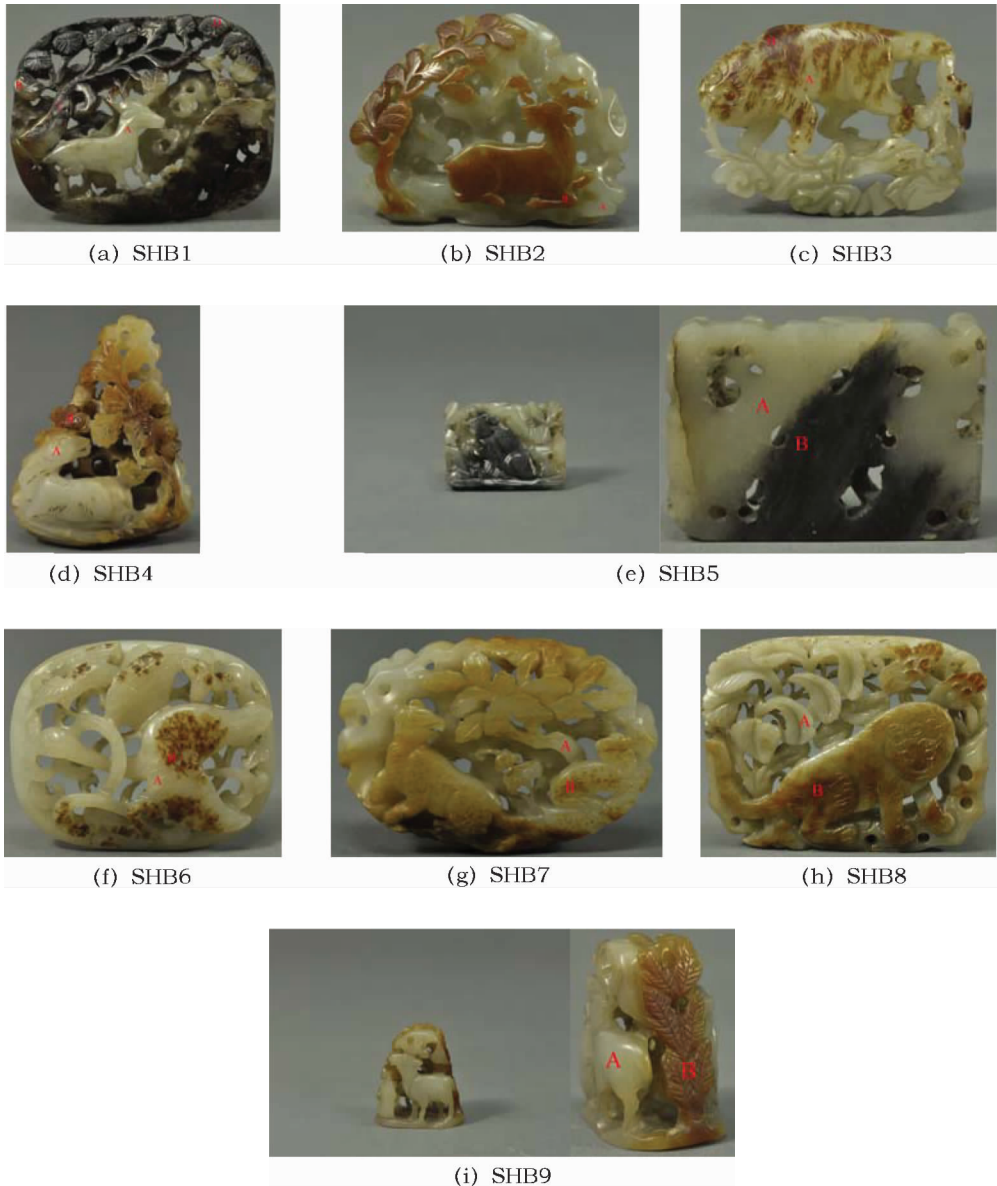


图1 上博馆藏俏色“春水”、“秋山”玉饰

Fig. 1 Jade ornaments carved with a scene of spring hunting or autumn hunting in color adaptation collected in the Shanghai Museum

表1 上博馆藏俏色“春水”、“秋山”玉饰的基本情况

Table 1 Condition of the jade samples

编号	名称	样品大小/cm	玉质主体	俏色描述
SHB1	俏色“秋山”玉饰	高4.4,宽5.5	白玉	柞树、山石、鹿身局部呈黑色,部分黑中偏红
SHB2	俏色“秋山”玉饰	长6.0,宽4.4	白玉	柞树、鹿身呈枣红色
SHB3	俏色“秋山”玉饰	长5.0,宽3.5	白玉	虎身有赭红色皮毛
SHB4	俏色“秋山”玉饰	高5.2,最宽4.2	白玉	柞树、鹿角、山石局部呈赭红色
SHB5	俏色“秋山”玉饰	长5.0,宽3.5	青花料	熊身呈黑色,夹杂少量白色
SHB6	俏色“春水”玉饰	高5.4,宽7.0	白玉	天鹅、海东青、慈姑叶、水草均局部呈赭红色
SHB7	俏色“秋山”玉饰	长8.0,宽5.8	白玉	赭黄色广泛分布,相对集中于虎身、柞树叶和灵芝
SHB8	俏色“秋山”玉饰	长7.0,宽5.3	白玉	虎身及灵芝局部呈赭红色
SHB9	俏色“秋山”玉饰	高3.3,最宽2.1	白玉	柞树呈枣红色

2 测试方法及结果

2.1 显微放大观察

显微放大观察及拍摄所用仪器为德国 KRÜSS 光学显微镜(配 Canon 相机)。显微镜最大放大倍数 45 倍。

样品 SHB5 为青花料,俏色部分非皮色,放大可见散点状黑色物质,有半金属光泽的解理闪光。对

其余样品的放大观察发现,大部分样品的俏色均分布于器表浅处,可见黄—赭—红色的自然过渡;阴刻线条内无颜色或比器表浅,符合自然玉皮的加工特征。样品 SHB2 的皮色饱和度最高,皮色层较厚。样品 SHB4 的俏色部分“石性”较强,与玉质本体有光泽差异(图 2)。样品 SHB1 与 SHB6 的俏色部分表现出与天然皮色不同的特征。

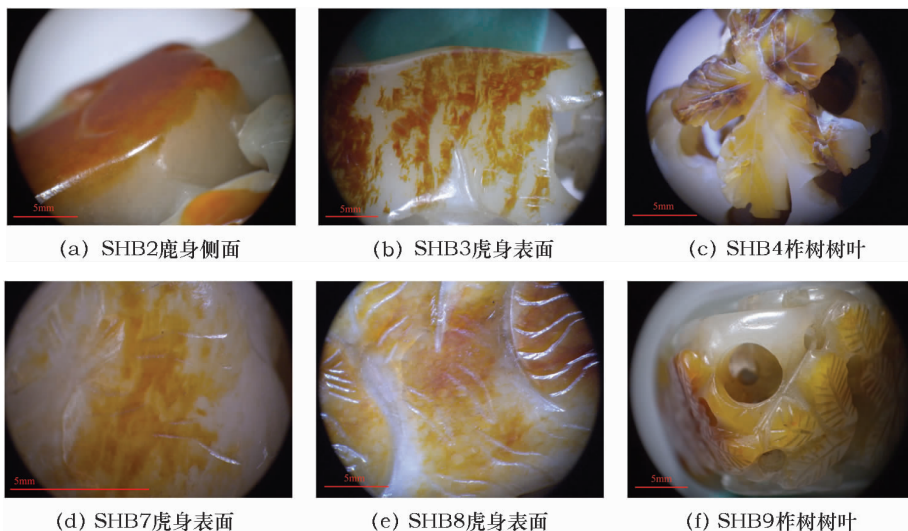


图 2 样品俏色处显微放大观察

Fig. 2 Microscopic photos of the color places of the jade samples

显微放大观察 SHB1 俏色处发现:颜色黑中泛红,不见石墨的解理面闪光,局部呈腐蚀状凹坑,坑内可见金属光泽(图 3);阴刻线条内颜色更为富集,

非自然皮色般由表及里(图 4);阴刻线、凹坑和打磨痕内富集黑色物质(图 5 和 6)。以上特征均与天然皮色截然不同。



图 3 SHB1 柞树树枝

Fig. 3 SHB1 - Branch of oak tree



图 4 SHB1 柞树叶

Fig. 4 SHB1 - Leaf of oak tree

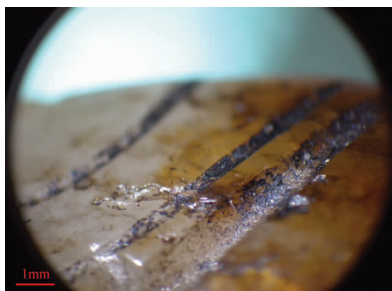


图 5 SHB1 阴刻线条

Fig. 5 SHB1 - Intaglio lines



图 6 SHB1 器背凹痕

Fig. 6 SHB1 - Pit in the back

显微放大观察 SHB6 俏色处发现:有色部分呈团块状,彼此之间相对独立;有色部分均可见线性裂隙,有的裂隙呈平行短直线,甚至有直角夹角;颜色沿裂隙分布(图 7 和 8)。与天然皮色截然不同。



图 7 SHB6 天鹅羽毛俏色处 1

Fig. 7 SHB6 - Color place of the swan feather

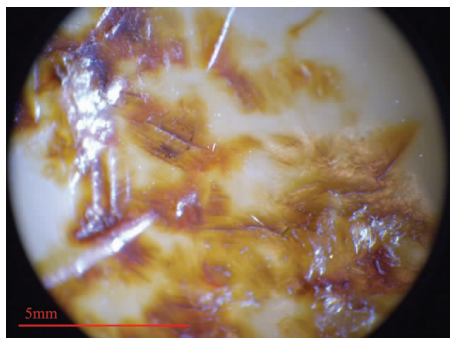


图 8 SHB6 天鹅羽毛俏色处 2

Fig. 8 SHB6 - Color place of the swan feather

2.2 激光拉曼光谱(LRS)

LRS 测试仪器包括必达泰克公司的 MiniRamIII 拉曼光谱仪(用于所有样品),室温及暗室条件,激发波长 785nm,激光输出功率 >300mW,积分时间可调,分辨率 10cm^{-1} ,聚焦光斑直径 $95\mu\text{m}$,光谱测试范围 $175\sim 3150\text{cm}^{-1}$ 。HORIBA 的 LabRam HR Evolution 显微拉曼光谱系统(用于 SHB5-B),室温及暗室条件,激发光源 532nm,输出功率 45mW,分辨率 0.6cm^{-1} ,放大倍数 50 倍,积分时间 30s,扫描次数 5,光谱测试范围 $1000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 。

测试结果显示,SHB1~SHB9 的拉曼谱峰较统一(图 9),主要可见 672cm^{-1} 附近最强谱峰, 928cm^{-1} 和 1058cm^{-1} 附近较强峰, 525cm^{-1} 和 1022cm^{-1} 附近弱峰, 390cm^{-1} 和 220cm^{-1} 附近较弱峰。与透闪石的特征拉曼谱峰相符,材质为透闪石质软玉。具体归属为:谱峰 1058cm^{-1} 和 1022cm^{-1} 位于高频区,为 $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}-\text{Si}$ 的对称伸缩振动所致;

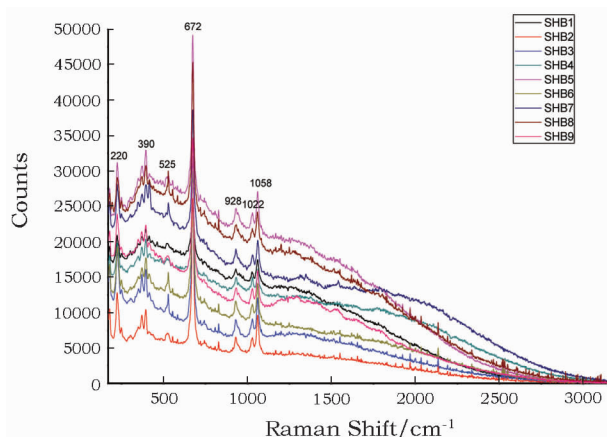


图 9 馆藏俏色“春水”、“秋山”玉饰的 LRS 谱图

Fig. 9 LRS spectra of all the jade samples

隙,有的裂隙呈平行短直线,甚至有直角夹角;颜色沿裂隙分布(图 7 和 8)。与天然皮色截然不同。

928cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$ 伸缩振动所致; 672cm^{-1} 谱峰为 $\text{Si}-\text{O}_{\text{br}}-\text{Si}$ 的伸缩振动所致,是硅氧四面体间连接性的一种表现; 525cm^{-1} 为 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动所致; 400cm^{-1} 以下的谱峰与金属和氧(即 $\text{M}-\text{O}$) 之间的振动以及晶格骨架间点阵振动模式相对应^[4]。

此外,选取 SHB5-B(俏色部分)露出表面的黑色点状物质进行了显微拉曼光谱测试(图 10),发现主要的拉曼谱峰位于 $1359, 1591, 2422, 2768\text{cm}^{-1}$ 附近,与石墨的特征峰相符。结晶质石墨的拉曼光谱主要是由散射比较强的位于 1582cm^{-1} 的单峰一级峰,以及成对出现的位于 $2695, 2735\text{cm}^{-1}$ 附近的 2 个较强峰和位于 $2440, 3250\text{cm}^{-1}$ 附近的 2 个弱峰组成的二级峰组成。无序的碳还有位于 $1360, 1620$ 以及 2960cm^{-1} 附近的 3 个一级峰^[5,6]。结合镜下观察结果得知,SHB5-B 的黑色为原生色,成因主要与石墨矿物有关,石墨结晶度较低。

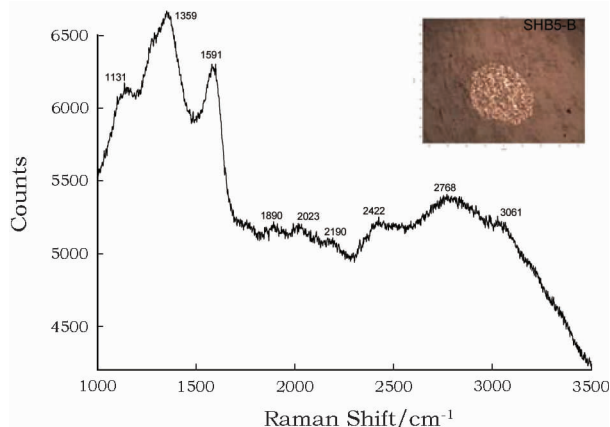


图 10 馆藏俏色“秋山”玉饰 SHB5 中黑色包体的显微拉曼测试结果

Fig. 10 Micro-Raman spectra of the black inclusion in sample SHB5

2.3 显微红外光谱 (FTIR)

FTIR 测试仪器为布鲁克 LUMOS 显微红外光谱仪, ATR 方法, 其他条件为: 扫描次数 32 次, MCT 检测器, 分辨率 4cm^{-1} , 波长范围 $4000 \sim 650\text{cm}^{-1}$ 。测试之前对所有检测点进行蒸馏水擦洗, 测试过程中每结束一个点的测试都要清洁探头。

测试结果显示, SHB1 ~ SHB9 白色玉质部分的红外光谱特征基本一致 (图 11), 均表现为透闪石

晶体结构中 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 和 $[\text{OH}]$ 振动致红外光谱特征^[7]: 在 $3600 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 高频区内的红外谱带与 $\nu_{(\text{OH})}$ 有关; $850 \sim 1150\text{cm}^{-1}$ 强吸收区内的红外谱带分别为 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ 所致, 990cm^{-1} 和 924cm^{-1} 附近的红外谱带为 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 所致; $600 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 弱吸收区内的红外谱带由 $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ 所致。具体的谱带位置归属见表 2。

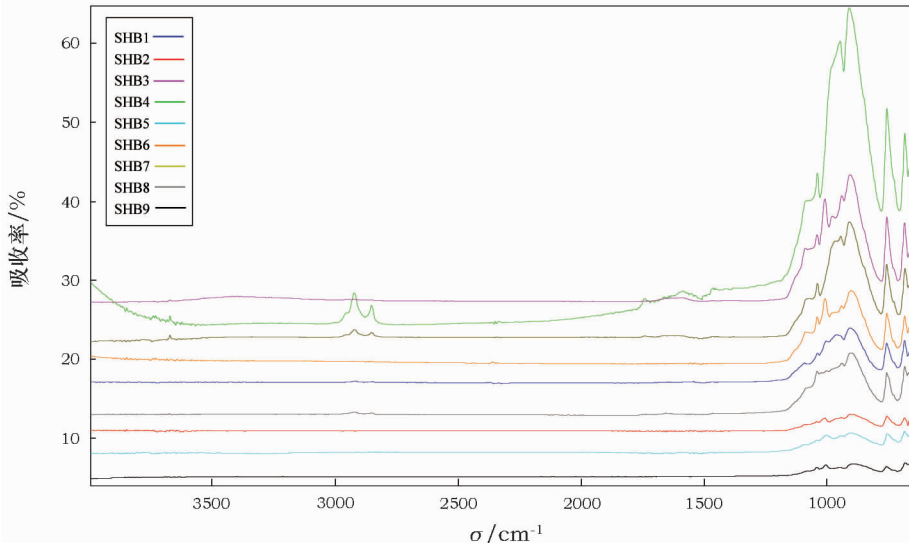


图 11 馆藏俏色“春水”、“秋山”玉饰白色玉质部分的 FTIR 谱图

Fig. 11 FTIR spectra of the white parts of all the jade samples

表 2 馆藏俏色“春水”、“秋山”玉饰白色玉质部分的 FTIR 谱带位置

Table 2 FTIR results of the white parts of all the jade samples

(cm^{-1})

项目	SHB1	SHB2	SHB3	SHB4	SHB5	SHB6	SHB7	SHB8	SHB9
(OH) 的反对称伸缩振动	—	3667	3673	3674	—	—	3673	—	—
	1091	1087	1087	1038	1039	1087	1038	1039	1040
	1038	1041	1040	946	1001	1039	943	1000	1004
(O-Si-O) 和 (Si-O-Si) 的反对称伸缩振动及 (O-Si-O) 对称伸缩	1002	1008	1007	908	942	1007	907	938	945
	958	941	977		904	939		900	890
	904	900	939			901			
			904						
	756	755	755	755	754	755	756	755	757
(Si-O-Si) 对称伸缩	683	683	683	681	683	682	681	682	681
	661	663	662	663	663	662	663	666	664

将 SHB1 ~ SHB9 俏色部分与白色玉质部分进行红外光谱比较, 发现样品 SHB2, SHB3, SHB4, SHB6, SHB7, SHB8, SHB9 基本一致。仅部分谱带的位置稍有偏移或谱峰的相对强弱存在差异, 而样品 SHB1, SHB5 俏色部分与白色玉质的光谱特征明显不同 (图 12)。

SHB1 - B (俏色部分) 可见主要红外吸收峰有: $2916, 2848\text{cm}^{-1}$ 的强吸收; $3736, 1732, 1464, 1175, 719\text{cm}^{-1}$ 的较强吸收; $1575, 1540, 1416, 1019, 955, 920, 671\text{cm}^{-1}$ 的弱吸收。其中, 2916 和 2848cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 基团中 C-H 伸缩振动吸收峰; 1732cm^{-1} 处出现较强吸收, 表明有酯羰基存

在^[8]; 1464cm^{-1} 为甲基的面内弯曲振动吸收峰^[9]; 1175cm^{-1} 处为C-O伸缩振动吸收峰,表明为长链脂肪酸酯^[10]; 1019cm^{-1} 为C-O-C的反对称伸缩振动; 719cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 基团的平面摇摆振动吸收峰; $955, 920, 671\text{cm}^{-1}$ 处的弱吸收可能为玉质本底透闪石的特征峰。分析表明,样品中含有大量的

饱和脂肪酸酯(RCOOR')。类似的光谱可见于一件春秋时期嵌绿松石铜剑的绿松石背面胶粘材料,被认为主要成分为蜂蜡^[11]。布鲁克红外光谱数据库检索中也可见样品谱图与巴西棕榈蜡十分类似(图13)。棕榈蜡是现代工业中的一种蜂蜡替代品。

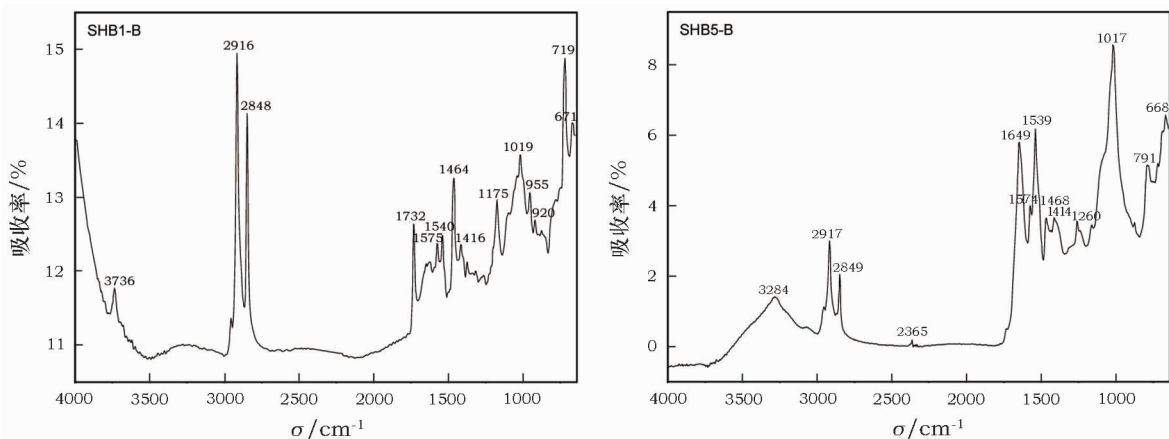


图 12 馆藏俏色“秋山”玉饰 SHB1, SHB5 俏色部分的 FTIR 谱图

Fig. 12 FTIR spectrum of the color parts of sample SHB1 and sample SHB5

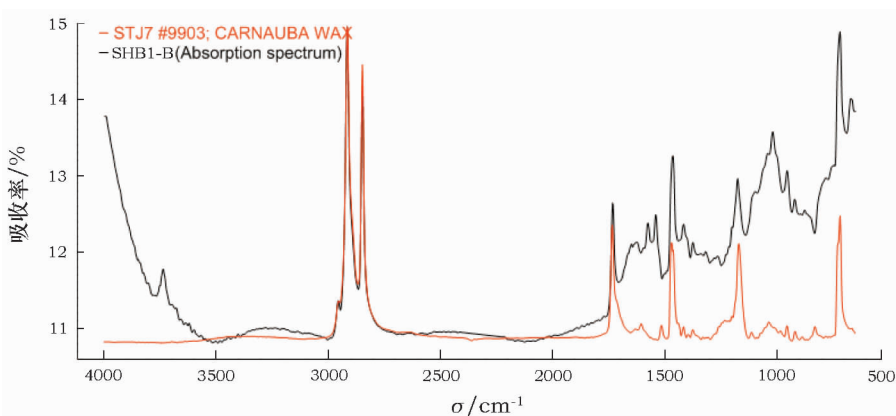


图 13 样品 SHB1 - B(俏色部分)的 FTIR 数据库检索结果图

Fig. 13 FTIR database - searching result of test position SHB1 - B(color part)

SHB5 - B(俏色部分)可见主要红外吸收峰有: $1649, 1539, 1017\text{cm}^{-1}$ 的强吸收; $3284, 2917, 2849\text{cm}^{-1}$ 的较强吸收; $1574, 1468, 1414, 1260, 791, 668\text{cm}^{-1}$ 的弱吸收。其中,最重要的 $3284, 1649, 1539\text{cm}^{-1}$ 吸收峰表明有酰胺存在,以 1649cm^{-1} 为特征,是酰胺 I 带的伸缩振动所致,由基团 $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ 产生^[12-13]。其他部分谱带位置与 SHB1 - B 类似,表明有少量机质存在,如 CH_2 的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$ 、 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$ 所致 $2917, 2849\text{cm}^{-1}$ 吸收、 CH_3 的面内弯曲振动所致 1468cm^{-1} 吸收等。

除 SHB5 - B(俏色部分)之外,SHB3 - A(白色

玉质部分)也检测出少量酰胺。一般认为酰胺指示蛋白质的存在,这也是首次在透闪石质软玉中检测到蛋白质成分。古玉器传世过程中最主要的经历是人体盘磨,而一般接触可能带来的汗液及油脂并不含蛋白质。蛋白质的可能来源只有土壤环境,具体赋存原因还有待更多的深入研究,或可作为传世玉器是否经过埋藏的一种检测依据。此外,SHB1, SHB3, SHB4, SHB7, SHB8 的白色玉质部分可见 $2920, 2850\text{cm}^{-1}$ 附近的弱吸收,对于它们的出现原因,推测有四种可能:第一,来自空气中甲基、亚甲基的干扰;第二,来自器物俏色部位的有机物沾染;第三,古玉器埋藏过程中土壤里有机质(腐殖质)的渗

入;第四,古玉器传世过程中人体盘磨的有机质渗入。

2.4 X 射线荧光光谱(XRF)

XRF 测试仪器为 EDAX 公司的 Eagle III 型能量色散荧光光谱仪,大样品室,铈靶激发,束斑直径 2mm。元素 Na~P 在真空状态下测试,可定量。元素 K~U 在低真空状态下测试,未定量。

测试得知研究样品的矿物组成以 MgO、SiO₂、CaO 为主,20 个测试点的化学成分分布范围(质量分数)为: MgO 19.8% ~ 25.36%; SiO₂ 48.33% ~ 65.53%, CaO 8.62% ~ 18.35%, 与透闪石(化学结构式为 Ca₂Mg₅(Si₄O₁₁)₂(OH)₂)的化学成分理论值 MgO 24.8%、SiO₂ 59.12%、CaO 13.8% 比较一致。透闪石的化学结构式为 Ca₂(Mg,Fe)₅(Si₄O₁₁)₂(OH)₂, 其中的 Mg—Fe 可以完全类质同象替代。当样品中 Fe 的含量增加,透闪石会转变为阳起石。其名称由 R 值决定, $R = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$, 当 $R \geq 0.9$ 时称为透闪石。测试点 SHB4-B 的 R 值仅为 0.75, 表现出透闪石向阳起石的明显过渡, 与肉眼观察的材质明显变化相符。其余测试点的 R 值均 ≥ 0.9 , 确定为透闪石矿物。

除样品 SHB1 及 SHB6 之外,其余样品的俏色部分相对玉质本体均有明显的 Fe 含量的增加(SHB1 仅测试点 C 有 Fe 的明显增加)。其中,俏色较浅的 SHB7 的 Fe 含量增加得相对较少。与前人研究所得天然和田玉红褐皮主要由铁的氧化物致色的成果相符^[14-16]。此外,元素组成方面,SHB1 及 SHB6 的俏色部分与玉质本体不同,前者的俏色部分新出现元素 Zn, 后者的俏色部分新出现了元素 Cu 和 Zn。其余样品的俏色部分与玉质本体无元素组成不同。

3 俏色“春水”、“秋山”玉的年代问题

出土“春水”、“秋山”玉均最早可见于金代。吉林舒兰县小城子金代完颜希尹墓出土了一对鹞啄鹅玉绦环^[17], 黑龙江奥里米古城金代墓群出土了一件双鹿纹玉佩^[18], 常见于引用。《金史·舆服志》载:“吐鹞(束带),玉为上,金次之,犀象骨角又次之。跨周鞞,小者间置于前,大者施于后,左右有双铤尾,纳方束中,其刻琢多如春水秋山之饰”。这是目前可见的将春、秋捺钵活动以图案形式表现于玉器的最早记载。结合考古发现的出土实物,学界基本同意将“春水”、“秋山”玉的年代上限定为金代。此外,“捺钵”始于辽,金代加以继承,属于政治活动,具备重要的政治意义^[3]。笔者推测,尽管宋代玉器

商品化、世俗化,但是不会涉猎占据国土的少数民族政权的政治活动内容。故而,传世的早期“春水”、“秋山”玉可保守限定在金、元两代加以抉择。

有意思的是,出土“春水”、“秋山”玉虽然数量较多,却不见俏色作品。据目前的考古资料,辽代可见的出土俏色玉器仅一件,即白音汉窖藏出土的白玉熊^[19],由带黄褐色玉皮的白色子玉制成,保留了子料的基本形状,皮色被巧妙地设计雕刻为熊的鬃毛和尾毛。金代未见俏色玉器出土。元代出土的俏色玉器可见如陕西西安户县贺氏墓出土的玉鸳鸯纹盒^[20],利用表层黄色玉皮巧雕鸳鸯。元代传世的俏色玉器较多,大多由黑白分明的和田玉青花料巧作,历来此特征色也是断定元代的一个重要依据。由此可见,同为少数民族,相对而言元代蒙古族对俏色玉器更为青睐。

宋代金石学盛行,仿古玉出现,清陈性《玉纪》中记载宋宣政年间有玉商用虹光草汁染玉,其色深透似鸡血。辽金文献缺乏,但可见玉器均为时作玉,未见仿古做旧。元代朱德润所著《古玉图》是目前所见较早的提及古玉次生色的文献,说玉制成后产生的颜色包括古色如红枣、古色红粉等。可见宋元之时,玉色已是鉴赏古玉器的一大要点。至明清,文献中对于玉色的记载举不胜举,其中也多有提及“伪造”。考虑到从工艺产生到有文字记载的自然发展过程,笔者推测宋元两代都有作伪玉色的可能。

综上所述,传世的早期“春水”、“秋山”玉限定在金、元两代加以抉择较为妥当;金代不见俏色玉出土,元代俏色玉较多;金、元两代都有可能对玉器做人工染色处理。换句话说,俏色“春水”、“秋山”玉的断代可限于金、元,在综合考虑形制、纹饰、刀工之时,需重点考虑元代的可能性,尤其是发现作伪皮色时。当然,明、清两代对传世的“春水”、“秋山”玉进行后期染色处理的情况也不能完全排除。但是其一,“春水”、“秋山”题材至明代已没落,且从可见资料来看,游牧民族更加偏爱俏色玉器。其二,明、清多见作旧仿色,多使用石性较大的斑驳玉材仿古,或大面积处理仿作沁色深厚^[21]。所以,笔者推测明清特意染作俏色“春水”、“秋山”玉的极少,在遇到染色“春水”、“秋山”玉时,断代仍应重点考虑元代可能。

4 讨论

结合以上研究,对以下 3 个问题略作讨论:

1) 俏色真伪的显微观察判断。天然皮色与人

工染色虽同属次生色,但结合研究样品的颜色特征,笔者认为古玉器俏色的真伪可通过显微放大观察做初步判断。首先,天然和田玉子料的皮色多为红褐色系,如黄色、红色、褐色等,常见同一颜色的深浅渐变或黄、红、褐多色的自然过渡,而人工染色的颜色大多较为浓艳,不见渐变和过渡。天然和田玉中青花料的黑色处则常见石墨,与透闪石矿物有明显界限并伴金刚光泽。另外,俗话说和田玉“十子九裂”,天然皮色常常表现出在裂隙处最浓,但是颜色逐渐向两侧扩展,不似染色皮色,颜色仅于裂隙内富集,扩散十分有限;其次,和田玉子料大多块度较小,近卵圆状,皮色分布于表层,通常很薄,呈脉状、星点状、云朵状等多样形态。雕刻后较深的阴线及凹入部分的颜色应较周边淡,或无皮色。人工做色的俏色玉器常于雕琢完成后上色,无法躲避雕刻线条,使得线条内颜色与周边无异,甚至更深;再有,古代俏色玉器都是因材施艺,难得巧合,颜色较厚部位常常由俗称的石化皮雕刻,质地相对疏松,油脂感较弱。而人工做色仿俏色往往求好心切,颜色刚好出现在特定部位,且皮色较厚,哪怕不符合子料的基本形状和皮色分布特征。黑色俏色古玉器多使用青花料,放大观察黑色部位常可见石墨的解理面闪光,人工做色仿黑色俏色则无此特征。

2) 人工做色材料及方法。FTIR 检测发现样品 SHB1 俏色部分含有大量饱和脂肪酸酯,与蜂蜡的谱峰特征相符。蜂蜡是自然界中常见的高分子材料,在古代中国常有应用,包括失蜡法铸造、字画装裱及蜡染等^[22]。其因含有蜂胶,具粘结性,常理上可以附着于玉器。XRF 检测发现样品 SHB1 及 SHB6 的俏色部位比玉质本体多出金属元素,推测 SHB1 及 SHB6 的做色材料中含无机物。可惜的是,由于古玉器样品不可损坏,受现有测试仪器及方法的限制,尚无法对做色材料做更具体的分析。至于做色方法,笔者根据实物观察经验,认为古玉器存在烧色作伪色,但对于这九件样品来说不可能,原因有二。首先,俏色存于局部,高温处理难度较大。其次,模拟实验发现软玉需要加热到 800℃ 以上才会发生颜色变化,900℃ 时呈现红褐色,1100℃ 时呈现桔红色^[23]。但研究认为此时 LRS 测试可反映出氧化脱氢现象^[24],FTIR 测试可反映出新物相的生成^[25,26]。本实验样品的检测结果未发现高温烧色证据。虽不可排除人工做色中采取加温辅助,但具体做色方法有待进一步深入研究。

3) 两件伪色样品的器物学断代。从器物学特征的鉴定角度来看,SHB1 和 SHB6 均为椭圆造型,

椭圆托常见于元代,以钱裕墓出土的“春水”玉缘环为代表;SHB1 背面钻孔痕明显,符合元代常不对器物背面做精细加工的特征。且从传世及出土实物来看,黑白俏色更具元代特征;SHB6 的主体纹饰为一天鹅钻于水草之下,其上一海东青呈俯冲状,与天鹅头尚有一定距离。通常认为海东青与天鹅的距离越远,年代越晚。

5 结 论

根据馆藏 9 件俏色“春水”、“秋山”玉的无损检测结果,结合器物特征观察,得出以下结论:

1) 根据 LRS、FTIR 及 XRF 分析结果,确知 9 件样品的玉料主要由透闪石矿物组成,俗称软玉或和田玉。

2) 结合显微观察及 FTIR 分析结果,推断样品 SHB1 和 SHB6 曾经人工做色仿俏色,样品 SHB5 为天然青花料巧雕而成,青花部分的黑色包体为矿物石墨,样品 SHB2 ~ SHB4 和 SHB7 ~ SHB9 为天然皮色做俏色;样品 SHB1 的俏色部分含有大量饱和脂肪酸酯,与蜂蜡的谱峰特征相符,推测人工做色材料中可能含有蜂蜡;样品 SHB5 的青花部分及 SHB1 的白色玉质部分含有酰胺物质,可能与土壤中的蛋白质成分有关。

3) XRF 分析得知,SHB1 及 SHB6 的俏色部分与玉质本体的元素组成不同。前者的俏色部分新出现元素 Zn,后者的俏色部分新出现了元素 Cu 和 Zn。推测人工做色材料中包含无机物。

4) 结合考古发现、传世实物、文献记载、科学分析及器物学特征观察结果,认为 SHB1 及 SHB6 两件人工做色的俏色“春水”、“秋山”玉可定为元代。

近年理学方法跨界古玉器的研究成果丰富,但真正文理结合帮助文博机构解决鉴定、断代问题的却不多见,本工作仅算是一次尝试。宋、辽、金、元玉器的断代一直是学界难题,“春水”、“秋山”玉出土较少,又不见俏色者,其年代问题必然存有争论,期待更多相关的考古发现。

致 谢:感谢上海布鲁克仪器有限公司的仪器支持。感谢中山大学丘志力教授、同济大学元利剑教授、上博张尉研究员的指导。感谢上博保管部杨莉玲、奚喆、郁华良的协助。

参考文献:

[1] 杨伯达. 女真族“春水”、“秋山”玉考[J]. 故宫博物院院刊,

- 1983(2):9-16.
- YANG Bo-da. Research of jades carved with a scene of spring hunting or autumn hunting of Jurchen people[J]. *Palace Mus J*, 1983(2):9-16.
- [2] 田华,刘滨祥. 黑龙江地区金代玉器研究[C]//中国隋唐至清代玉器学术研讨会论文集. 上海:上海古籍出版社,2001:255-265.
- TIAN Hua, LIU Bin-xiang. Study on the jades of Jin dynasty of Heilongjiang province [C]//Academic symposium proceedings of jades from Sui and Tang dynasties to Qing dynasty of China. Shanghai: Shanghai Ancient Books Publishing House,2001:255-265.
- [3] 张润平. 中国国家博物馆藏辽金元春水、秋山玉器初探[J]. 中国国家博物馆馆刊,2012(10):64-82.
- ZHANG Run-ping. A preliminary study of spring water/autumn mountain jades from Liao, Jin and Yuan Dynasties in the National Museum of China collection[J]. *J Nat Mus China*, 2012(10):64-82.
- [4] 王晨,喻学惠,潘峰,等. 透闪石结构的 Raman 光谱[J]. 硅酸盐学报,2006,34(12):1508-1513.
- WANG Chen, YU Xue-hui, PAN Feng, *et al.* Raman spectra for structure of tremolite [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(12):1508-1513.
- [5] Beyssac O, Goffe B, Petitet J P, *et al.* On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials using Raman spectroscopy[J]. *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2003, 59(10):2267-2276.
- [6] 何谋春,吕新彪,姚书振,等. 沉积岩中残留有机质的拉曼光谱特征[J]. 地质科技情报,2005,24(3):67-69.
- HE Mou-chun, LYU Xin-biao, YAO Shu-zhen, *et al.* Raman spectrum of residual organic matter from sedimentary rocks [J]. *Geol Sci Technol Inf*,2005, 24(3):67-69.
- [7] 闻轶. 矿物红外光谱学[M]. 重庆:重庆大学出版社,1989:81-89.
- WEN Lu. Infrared spectrum of mineral[M]. Chongqing: Chongqing University Press,1989:81-89.
- [8] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京:科学技术文献出版社,1994:618.
- WU Jin-guang. Modern Fourier translation infrared spectroscopy technology and its application, Vol. 1 [M]. Beijing: Science and Technology Literature Press,1994:618.
- [9] 轻工院校《有机化学》编写组. 有机化学[M]. 北京:北京师范大学出版社,1992:105-115.
- Organic Chemistry Editorial of Light Industry College. Organic chemistry [M]. Beijing: Beijing Normal University Press,1992:105-115.
- [10] 卢涌泉,邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京:电子工业出版社,1989:21,99-149.
- LU Yong-quan, DENG Zhen-hua. Practical infrared spectral resolution [M]. Beijing: Electronic Industry Press,1989:21,99-149.
- [11] 罗武干. 古麋地出土青铜器初步研究[D]. 中国科学技术大学,2008:113-115.
- LUO Wu-gan. A preliminary study of bronze unearthed from ancient Mi prefecture [D]. USTC,2008:113-115.
- [12] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(下卷)[M]. 北京:科学技术文献出版社,1994:621-624.
- WU Jin-guang. Modern Fourier translation infrared spectroscopy technology and its application, Vol. 2 [M]. Beijing: Science and Technology Literature Press,1994:621-624.
- [13] 周永国,侯文龙,杨越冬,等. 傅里叶变换红外光谱法同时测定奶粉中蛋白质和脂肪含量[J]. 理化检验(化学分册),2009(1):66-69.
- ZHOU Yong-guo, HOU Wen-long, YANG Yue-dong, *et al.* Simultaneous determination of protein and fat in milk powder by FTIR [J]. *Phys Test Chem Anal, Part B: Chem Anal*, 2009(1):66-69.
- [14] 李平,李凌丽. 软玉子料的形状规律及其应用[J]. 岩砂测试,2008,27(5):399-400.
- LI Ping, LI Ling-li. The shape of nephrite gravels and its application [J]. *Rock Miner Anal*, 2008, 27(5):399-400.
- [15] 李平,沈崇辉. 软玉子料黑皮和褐皮的致色物测试[J]. 岩砂测试,2009,28(2):194-196.
- LI Ping, SHEN Chong-hui. Testing of color-causing materials of black cuticle and tawny cuticle in nephrite gravels [J]. *Rock Mineral Anal*, 2009, 28(2):194-196.
- [16] 张攀,陈美华. 新疆、青海和俄罗斯三地白玉的皮壳类型及识别特征(上)[J]. 超硬材料工程,2010(6):49-54.
- ZHANG Pan, CHEN Mei-hua. Classification and characteristics of the white nephrite's hull from Xinjiang, Qinghai and Russia [J]. *Superhard Mater Eng*,2010(6):49-54.
- [17] 陈相伟. 完颜希尹家族墓地的调查和发掘[J]. 博物馆研究,1990(3):78-83.
- CHEN Xiang-wei. Investigation and excavation of the Wanyan Xi-yin graveyard [J]. *Mus Stud*,1990(3):78-83.
- [18] 黑龙江省文物考古研究所. 松花江下游奥里米古城及其周围的金代墓群[J]. 文物,1977(4):56-62.
- Archaeological Institute of Heilongjiang Province. Olimi city of the lower reaches of Songhua River and the tombs of Jin dynasty surround it [J]. *Relics*,1977(4):56-62.
- [19] 许晓东. 辽代玉器研究[M]. 北京:紫禁城出版社,2003:79.
- XU Xiao-dong. Research of jades of Liao dynasty [M]. Beijing: The Forbidden City, 2003:79.
- [20] 古方. 中国出土玉器全集,卷13[M]. 北京:科学出版社,2005:225.
- GU Fang. The complete collection of jades unearthed in China, Vol. 13 [M]. Beijing: Science Press,2005:225.
- [21] (清)吴大澂. 论古杂识[M]. 江苏省立苏州图书馆,1940:1.
- WU Da-cheng (Qing dynasty). *Lun Gu Za Shi* [M]. Su Zhou Library of Jiangsu Province,1940:1.
- [22] 周长江,李亚亭. 蜂蜡及其应用[J]. 化工之友,2001(1):38-39.
- ZHOU Chang-jiang, LI Ya-ting. Beewax and its application [J]. *Friend Chem Ind*,2001(1):38-39.
- [23] Casadio F, Douglas J G, Faber K T. Noninvasive methods for the investigation of ancient Chinese jades: an integrated analytical approach[J]. *Anal Bioanal Chem*,2007,387(3):791-801.

- [24] Tung – Ho Chen. T. A Raman spectroscopic study of heat – treated nephrite[J]. Phase Transit, 2008, **81**(2): 205 – 216.
- [25] 王春云, 张惠芬. 软玉的热谱特征与热转变机制[J]. 矿物学报, 1991, **11**(3): 251 – 257.
WANG Chun – yun, ZHANG Hui – fen. Characteristic thermal spectra and mechanisms of thermal transformation of nephrites[J]. Acta Miner Sin, 1991, **11**(3): 251 – 257.
- [26] 卢保奇, 夏义本, 亓利剑. 软玉猫眼的红外吸收光谱及热相变机制研究[J]. 硅酸盐学报, 2005, **33**(2): 186 – 190.
LU Bao – qi, XIA Yi – ben, QI Li – jian. Infrared spectra of nephrite cat’ s eye and its thermal transformation mechanism [J]. J Chin Ceram Soc, 2005, **33**(2): 186 – 190.

Study on the material, color and age of the jade ornaments carved with a scene of spring or autumn hunting collected in the Shanghai Museum

GU Xian – zi, XIONG Ying – fei, GONG Yu – wu, LU Ting – ting

(Shanghai Museum, Shanghai 200003, China)

Abstract: The materials, colors and ages of nine handed – down jade ornaments carved with a scene of spring or autumn hunting in collected in the Shanghai Museum were studied by optical microscopy, laser Raman spectroscopy (LRS), micro – infrared spectroscopy (FTIR) and X – ray fluorescence spectroscopy (XRF) to analyze the distribution of colors, chemical compositions and mineralogical characteristics. The results show that the main mineral component of nine jade samples was tremolite; two of the samples had been artificially dyed, with the dyeing materials being related to beeswax. Based on these results combined with archaeological findings and literature, it is suggested that these handed – down jade ornaments carved with a scene of spring or autumn hunting could be dated from Jin to Yuan Dynasty. Furthermore, considering the shapes, decorative patterns, technical characteristics and colors, it is concluded that two of the jade samples with faked colors belonged to Yuan Dynasty. This is an attempt to use both liberal arts and science for the identification and dating of handed – down jades.

Key words: Color adaptation; Jade ornaments carved with a scene of spring hunting; Jade ornaments carved with a scene of autumn hunting; Artificial color; Nondestructive analysis

(责任编辑 马江丽)