

秦俑彩绘回贴影响因素的探索性研究

杜维莎^{1,2}, 容波², 张秉坚^{1,3}

(1. 浙江大学文物与博物馆学系, 浙江杭州 310028; 2. 秦始皇帝陵博物院, 陕西西安 710600; 3. 浙江大学化学系, 浙江杭州 310027)

摘要: 在历经两千年埋藏以后, 秦始皇兵马俑表面的漆皮彩绘在出土时, 大多会卷曲脱落。如何将漆皮彩绘回贴加固好一直是保护工作者研究的难点。本工作在秦帝陵博物院前期工作的基础上, 通过实验室模拟研究探索了黏结、回贴过程中陶本体含水率、PEG含量、可溶盐含量、陶块泥土粘附量、漆皮彩绘含水率、PEG含量、临时固型剂含量等对回贴、黏结效果的影响。结果表明将陶块含水率降至5%以下、减少PEG200溶液渗入陶本体、对陶本体进行脱盐处理、在黏结剂中添加极细小填料、逐渐增加PEG200浓度来润湿漆皮、清除残存的临时固型剂薄荷醇等措施都能不同程度地改善漆皮彩绘回贴的效果, 增加黏结强度, 提高其耐老化破坏循环的能力。以上应用基础研究可以为彩绘类文物现场保护工艺的改进提供借鉴。

关键词: 秦兵马俑; 彩绘陶器; 保护工艺; 影响因素

中图分类号: K879.4 **文献标识码:** A

0 引言

秦始皇兵马俑是20世纪以来世界考古史上最伟大的发现之一, 自出土以来就受到海内外学者的广泛关注, 具有极高的历史价值、艺术价值、文化价值以及科学价值, 被誉为“世界第八大奇迹”^[1]。然而历经千年埋藏, 秦兵马俑已相当脆弱。发掘中当残存在兵马俑表面上的漆皮彩绘暴露到空气中后, 会很快因温湿度的骤变而发生卷曲而脱落^[2]。因此对于秦俑漆皮彩绘的回贴及加固一直是保护工作者研究的重点与难点问题。

秦俑漆皮彩绘主要由底层物质和颜料层组成。对底层物质进行溶解试验和微量化学实验(泡沫试验、碳水化合物实验等), 发现除生漆外还可能含有猪血添加剂^[3]; 通过XRD、XRF、偏光显微镜(PLM)和能量弥散X射线荧光(EDX)等测出秦俑颜料层多为矿物颜料^[4-8], 如红色朱砂、蓝色石青, 绿色石绿等; 采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)等检测认为秦俑彩绘颜料黏结剂很可能为动物胶或者蛋清^[9-12]。

从秦俑博物馆成立开始, 对秦俑漆皮彩绘保护技术的探索就一直在进行中。例如使用PEG200与聚氨酯联用的黏结加固方法, 以及单体渗透、电子束辐

照固化的保护方法等^[12-17]。经过各方面的比较和多年的应用实践, 目前漆皮彩绘保护主要采用PEG200与聚丙烯酸酯乳液联合使用的方法^[18], 基本做法是利用30%、60%及80%的PEG200分别对漆皮彩绘进行贴敷或浸泡, 用5%左右聚丙烯酸酯乳液通过涂刷、喷涂、注射等方法对漆皮彩绘进行回贴、黏结和加固。以这套技术为基础的修复方法正在逐步推广到其他濒危陶质彩绘的抢救性保护中。漆皮彩绘的回贴、黏结和加固涉及出土清理、清洗、保湿、润湿、黏结、固定等一系列操作保护步骤, 其中各种环境条件和操作方式对回贴、黏结效果影响如何仍然鲜有系统研究。研究回贴、黏结的主要因素和相关作用机理属于秦俑漆皮彩绘保护技术的基础科学问题, 对于陶质彩绘文物的保护意义深远。本工作在秦帝陵博物院前期工作的基础上, 探讨了回贴、黏结过程中因陶本体因素, 如陶块含水率、PEG含量、可溶盐含量以及陶块泥土粘附量对漆皮彩绘回贴黏结效果的影响; 以及漆皮彩绘因素, 如漆皮彩绘含水率、PEG含量、临时固型剂含量等对回贴、黏结效果的影响。

1 实验样品和方法

1.1 材料和仪器

实验材料: 天然生漆(西安生漆涂料研究所)、

收稿日期: 2015-06-28; 修回日期: 2016-08-06

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助(2012CB720902), 国家文物局创新联盟课题资助(文博函[2012]878号)

作者简介: 杜维莎(1992—), 女, 2016年硕士毕业于浙江大学, 现就职于秦始皇帝陵博物院, E-mail: 1550672460@qq.com

通讯作者: 张秉坚, 教授, 博导, E-mail: zhangbj@zju.edu.cn

猪血、蛋清(农村土产品),蛤白(A85)、朱砂(A2)、石绿(A22)、石青(A29)(北京岩彩天雅)、明胶(市售)、铝片(5cm × 8cm 高纯铝片)、灰陶块(市售选购)、氯化钠、无水硫酸钠、氢氧化钠、PEG200、薄荷醇(分析纯)、硫酸(化学纯)、聚丙烯酸酯乳液黏结剂(牌号 1950)、兵马俑土样(秦始皇帝陵博物院提供)。

实验仪器:DT-156 型涂镀层测厚仪(深圳华盛昌机械),HDC60°-IIA 数字光泽度计(石家庄恒达光电科技),DUG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏),BC/BD(W)-70 冷藏冷冻转换柜(宁波辰佳),温湿度仪(TESTO),恒温平台(深圳精良和),分析天平(梅特勒-托利多),KF-1 卡尔费休水分测定仪(上海精析)。

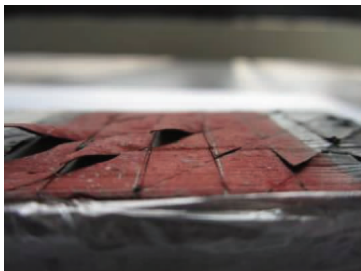


图 1 模拟起翘的漆皮彩绘

Fig. 1 Pictures of flaking pigment lacquer layers

1.3 回贴操作

1) 黏结。根据目前实际实施的秦俑漆皮彩绘回贴加固方法,将不同条件的模拟陶块置于 25℃ 恒温板上。用镊子夹取经过预处理的模拟漆皮彩绘置于脱脂棉上,将表面 PEG200 溶液吸干后平铺在陶块上。用注射器吸取 5% 的聚丙烯酸酯乳液黏结剂(牌号 1950)注射于漆皮层和陶表面之间,并用脱脂棉吸去多余的黏结剂,同时轻轻按压漆皮,限定每片漆皮每次使用 0.2mL 黏结剂。

2) 固化。在黏结好的漆皮彩绘表面铺上脱脂棉,用保鲜膜包裹后再用适当重物压实,于室温下放置,待黏结剂固化。24h 后观察黏结效果并记录现象。如若未黏结上则再次进行回贴、黏结操作,若顺利黏结则用黏结剂润湿漆皮边缘后压实加固。

1.4 回贴效果评估

根据漆皮彩绘黏结操作的难易程度、耐破坏循环次数和破坏循环后耐刮擦黏结强度来判别,步骤为:

1) 黏结操作难易程度。回贴时记录将漆皮彩绘黏结牢固所需的黏结次数(最多黏结三次),次数越少说明越容易黏结好。

2) 耐破坏循环次数。将回贴、黏结好的样品进行加速老化破坏循环实验,过程为:(1)在样品表

1.2 漆皮彩绘的模拟制作

考虑到文物样品的珍贵和不均匀性,按照可重现和类比的科学原则,采用性质最接近的材料和方法制作模拟样品。根据本课题组和秦始皇帝陵博物院前期所做性能检测和模拟实验,陶块选用定制长陶块(吸水率 16.8%,体积密度 $1.794\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,孔隙率 29.62%)切割成 $45\text{mm}\times 45\text{mm}\times 10\text{mm}$ 大小的标准样块,洗净并于清水中浸泡 24h 后,在 105℃ 烘箱中烘干备用;脱落的漆皮彩绘采用本实验室前期工作^[18]的方法制备,过程包括:陶块准备、生漆配制、生漆层涂刷、颜料配制、颜料层涂刷、老化破坏循环、漆皮彩绘起翘、脱落漆皮彩绘收集等。陶块表面漆皮彩绘起翘状况见图 1。

面喷去离子水后放入 -10℃ 冰箱中冰冻 12h;(2)将样块放入 38℃ 烘箱中干燥 12h,再按(1)的步骤进行,共计循环操作五次。根据漆皮彩绘起翘所需的破坏循环次数来评估黏结加固的效果。

3) 最后黏结强度。对于经过破坏循环实验后还未起翘的样品,再分别用毛刷、塑料刷和钢刷在漆皮彩绘边缘来回刮擦,判断漆皮的黏结强度。此前凡黏结不上的评分为 0,若毛刷可将陶块上漆皮彩绘刷掉则评分为 2,若毛刷刷不掉而塑料板可以刮掉则评分为 3,若塑料板刮不掉而钢刷可以刮擦掉则评分为 4,若钢刷也无法刮擦掉则评分为 5。

1.5 陶本体影响因素实验

从陶本体考虑,影响回贴效果的因素主要有四个,分别为陶块含水率、陶块 PEG 含量、陶块可溶盐含量以及陶块泥土粘附量,故按照上述四个方面制备陶块样品。

1) 陶块含水率。陶块含水率体现了陶本体的潮湿程度。秦俑出土时陶本体的含水率与土体的含水率呈平衡状态,通常比较潮湿。随着出土时间的延长,陶体内水分逐渐减少,最后与空气的湿度呈平衡状态。不同含水率样块制作方法是:取 5 块标准陶块,在清水中浸泡 24h 后,再置于 40℃ 烘箱中每

隔2h取出吸去表面水分分别称重,并绘制失水曲线。经计算,选择含水率分别为0%,3.74%,7.48%,11.22%和14.95%的陶块样品标记为 A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 作为第一组样品。

2) 陶块PEG含量。对漆皮彩绘进行回贴时须用PEG200溶液进行保湿,经验表明陶本体PEG200溶液的附着量会对回贴造成影响。通过向陶块上滴加PEG200,不断称重可以发现陶块PEG200的最大含量约为14.5%。采用滴管滴加的方法,分别制备四种不同PEG200含量的陶块作为实验样块。

3) 陶块盐含量。秦俑埋藏土壤中的可溶盐主要为NaCl和 Na_2SO_4 ^[19]。取4块经过预处理的陶块,称重后分别浸泡于质量分数为2.5%、5%、7.5%、10% (编号为 C_1, C_2, C_3, C_4)的NaCl、 Na_2SO_4 的等摩尔混合溶液中,1h后取出于80℃烘干称重,得到不同盐含量的实验陶块。

4) 陶块泥土含量。秦俑出土时附着有大量泥土,为探讨残留泥土对漆皮彩绘回贴效果的影响,取秦兵马俑泥土与水以1:20混合并加入少量陶砖灰制成稀泥浆,分别在预处理后称量过的陶块上涂刷0、1、2、3遍(编号为 D_0, D_1, D_2, D_3),然后于80℃烘干称重,得到不同泥土含量的实验陶块。

1.6 漆皮彩绘影响因素实验

1) 漆皮PEG200含量。PEG200是目前漆皮彩绘回贴工艺中的最常使用的润湿材料。在PEG200水溶液中浸泡一定时间后,漆皮彩绘中的孔隙就会被PEG200填充从而不会因为失水而发生卷翘,易

于回贴。选取漆皮彩绘20片分为五组,每4片为一组,分别浸泡于去离子水和30%、60%、80%、100%的PEG200溶液中,记录漆皮彩绘浸泡前后的质量并使用卡尔费休水分测量仪来测量漆皮中的微量水分,进而计算出漆皮彩绘中PEG200的含量。利用同样方法选取另20片漆皮彩绘进行预处理得到PEG含量不同的漆皮彩绘。

2) 临时固型剂含量。临时固型剂是考古发掘现场用于脆弱文物的临时加固,薄荷醇及其衍生物因其无毒无害、使用方便而获得专利并在秦俑保护中得到应用。若有微量薄荷醇残留于漆皮表面,就可能影响回贴效果。将已制备好的漆皮彩绘12片,分为3组,分别蘸取融化后的薄荷醇,通过挥发时间的不同得到不同临时固型剂含量的漆皮彩绘样品。

2 结果与讨论

2.1 陶本体因素对回贴效果的影响

1) 陶块含水率的影响。按照1.2所述的方法模拟制备陶块和脱落的漆皮彩绘;按照1.5的方法得到含水率分别为0%、3.74%、7.48%、11.22%、14.95%的陶块作为实验样块,编号分别为 A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 。按照1.3的操作方法将脱落的漆皮彩绘回贴到不同含水率的陶块上。按照1.4所述方法进行回贴效果评估,分别记录样块 A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 的回贴黏结次数、加速老化破坏循环次数、不同工具刮动的黏结强度分值,评估记录和分值见表1。加速老化破坏循环前后各样块的表面状态见图2。

表1 不同含水率陶块样品对漆皮彩绘回贴效果影响

Table 1 Records of results of reattachment of terracotta in different water uptake

陶块编号	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
吸水率/%	0	3.74	7.48	11.22	14.95
粘结次数	1	2	3	3	未粘结
耐破坏循环次数	5	>5	4	1	未粘结
耐刮擦黏结强度分值	5	5	2	2	0

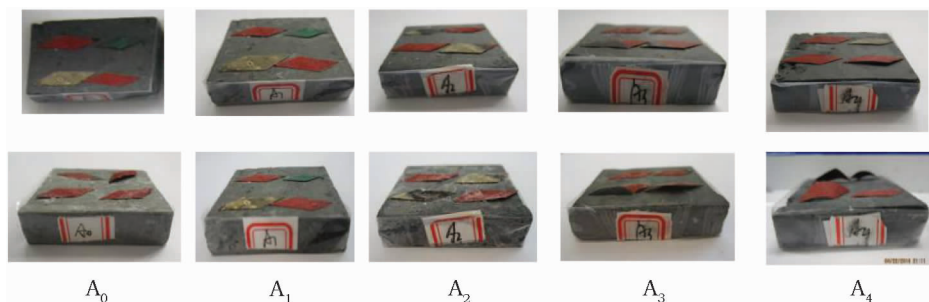


图2 不同含水率陶块样品加速老化破坏循环前(上排)后(下排)的表面状态

Fig.2 Terracotta samples with different water uptake before (up) and after (bottom) aging test

从表1数据可以发现:

(1) 从黏结操作难易程度看,经过三次黏结后, A_4 未黏结上,说明当陶块为饱和含水率时难以进行回贴黏结。

(2) 从耐破坏循环次数看,黏结加固好的 A_0 、 A_2 、 A_3 分别在经受破坏循环5次、4次和1次后发生起翘, A_1 始终未起翘。说明 A_0 、 A_1 、 A_2 耐破坏循环效果较好。

(3) 从不同器具刮动所得黏结强度分值看, A_0 和 A_1 经钢刷刮动也未刮掉,说明黏结强度较好。

综合以上三项评估结果,可以看到陶块含水率处于3.74%左右时回贴效果较好。总体看,陶块含

水率偏少为好,当陶块含水率大于10%以上时会明显影响回贴效果,尤其是陶块趋于饱水状态时不宜进行黏结操作。原因是水分的饱和填充会影响黏接加固剂的浸润、渗透和结合,从而影响漆皮彩绘的回贴效果。

2) 陶块 PEG 含量的影响。按照 1.5 的方法制备不同 PEG200 含量的陶块样品,数据见表 2。PEG 含量分别为 0%、3.6%、7.2%、10.9%、14.5% 的陶块(编号分别为 B_0 、 B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4)作为实验样块。按照 1.3 的方法将模拟的漆皮彩绘回贴到不同 PEG200 含量的陶块上。按照 1.5 的方法进行回贴效果评估,评估结果也见表 2。加速老化破坏循环前后各样块的状态见图 3。

表2 不同 PEG200 含量陶块样品对漆皮彩绘回贴效果影响

Table 2 Results of reattachment of terracotta in different PEG200 uptake

陶块编号	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
PEG 含量/%	0	3.6	7.2	10.9	14.5
漆皮黏结操作次数	1	3	3	3	未粘结
耐破坏循环次数	4	2	1	1	未粘结
耐刮擦黏结强度分值	5	2	2	2	0

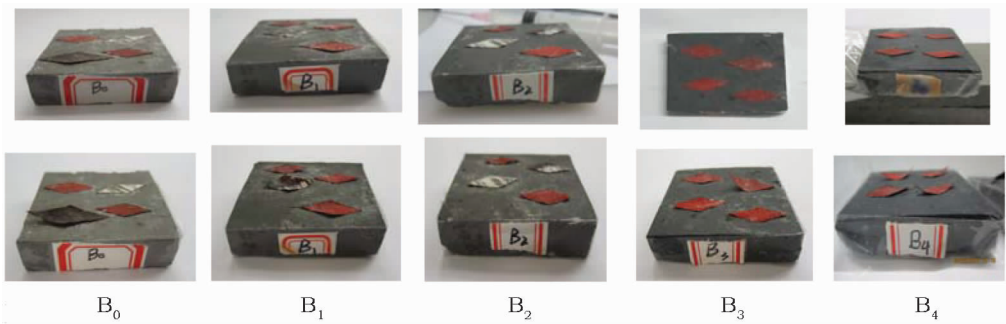


图3 不同 PEG200 含量陶块样品加速老化破坏循环前(上排)后(下排)的状态

Fig. 3 Terracotta samples with different PEG 200 uptake before (up) and after (bottom) aging test

从表2数据可以发现:

(1) 从黏结操作难易程度看,经过三次黏结后,PEG 含量较大的陶块 B_4 未黏结上;

(2) 从耐破坏循环次数看, B_0 的耐破坏循环次数最多, B_1 次之; B_3 、 B_4 较差,说明陶块的 PEG 含量越少,耐破坏循环的效果越好;

(3) 从刮擦黏结强度看, B_1 、 B_1 、 B_2 经受不了毛刷的刮擦,而 B_0 能够经受钢刷的刮擦,同样也是 PEG 含量越少越好。

综合以上三项评估结果,都说明在漆皮彩绘黏结回贴的过程中,陶块上遗留的 PEG 含量越少,回贴、黏结的效果越好。分析原因即陶块上没有 PEG

为最佳条件。经分析 PEG200 会填充陶本体孔隙从而会影响加固剂的渗透,同时过多的 PEG 会使得陶本体颜色加深影响文物外观。

3) 陶块含盐量的影响。按照 1.5 的方法制备得含盐率分别为 0%、0.28%、0.55%、0.88%、1.38% 的陶块作为实验样块,编号分别为 C_0 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 ,数据见表 3。按照 1.3 的操作方法将脱落的漆皮彩绘回贴到不同含盐率的陶块上。按照 1.5 所述方法进行回贴效果评估,分别记录回贴黏结次数、老化破坏循环次数、刮擦黏结强度分。老化破坏循环前后各样块的状态见图 4。

表 3 不同含盐率陶块样品对漆皮彩绘回贴效果影响

Table 3 Records of results of reattachment of terracotta in different salts uptake

陶块编号	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
含盐率/%	0	0.28	0.55	0.88	1.38
漆皮黏结操作次数	1	1	1	1	1
耐破坏循环次数	>5	5	4	1	1
耐刮擦黏结强度分值	5	3	2	2	2

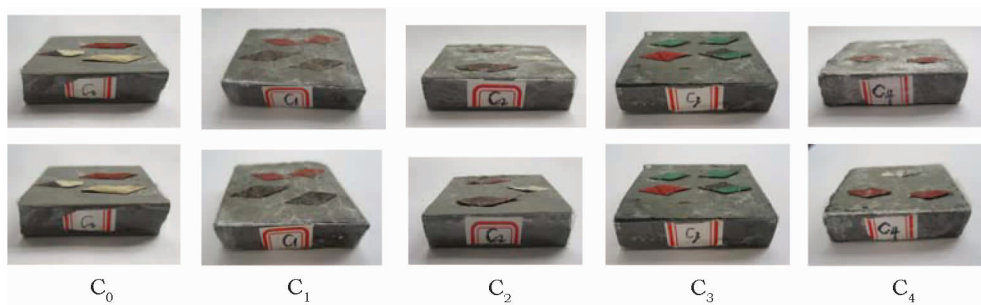


图 4 不同含盐率陶块样品加速老化破坏循环前(上排)后(下排)的状态

Fig. 4 Terracotta samples with different salts uptake before (up) and after (bottom) aging test

从表 3 数据可以发现:

(1) 从黏结操作难易程度看,不同含盐率陶块都只需要黏结一次即可完成漆皮回贴,几乎看不出差别;

(2) 从耐破坏循环次数看,C₀ 经过五次破坏循环仍未起翘,其他样品随着陶块含盐率增加,耐破坏循环次数明显降低;

(3) 从刮擦黏结强度看,C₀ 能够经受钢刷的刮擦,C₁ 能经受毛刷的刮擦,C₂、C₃、C₄ 经受不了毛刷的刮擦,同样也是陶块含盐率越少越好。

综合以上三项评估结果说明,陶块含盐率对于初始的回贴黏结影响不明显,甚至更容易黏结操作。然而经过老化破坏循环后,陶块含盐率开始明显影响黏结效果,陶块含盐率越高黏结加固效果越差。探求其原因,很可能是在老化破坏循环过程中随着陶块温度高低和干湿的变化,盐分逐渐向陶块表面迁移,并在陶块和漆皮之间不断结晶和溶解,导致漆皮黏结不牢而容易脱落。陶块表面盐结晶视频显微镜照片见图 5。因此,在漆皮彩绘回贴时,陶块的含盐率越低越好。

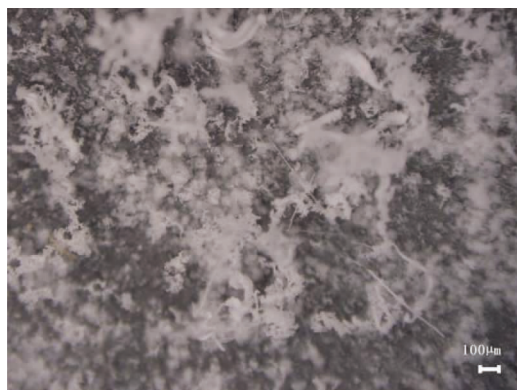


图 5 陶块表面盐结晶视频显微镜照片

Fig. 5 Salts on terracotta surface under the video microscopy

4) 陶块表面泥土的影响。按照 1.5 的方法制得陶块表面土含量不同的 4 种实验样块,编号分别为 D₀、D₁、D₂、D₃。按照 1.3 的操作方法将脱落的漆皮彩绘回贴到不同土含量的陶块上。按照 1.5 所述方法进行回贴效果评估,分别记录回贴黏结次数、老化破坏循环次数、刮擦黏结强度分(表 4)。老化破坏循环前后各样块的表面状态见图 6。

表 4 不同土含量陶块样品对漆皮彩绘回贴效果影响

Table 4 Result of reattachment of pottery pieces in different clay uptake

陶块编号	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃
泥土含量/%	0	0.32	0.48	0.83
漆皮黏结操作次数	1	1	2	2
耐破坏循环次数	>5	>5	>5	>5
耐刮擦黏结强度分值	5	5	5	5

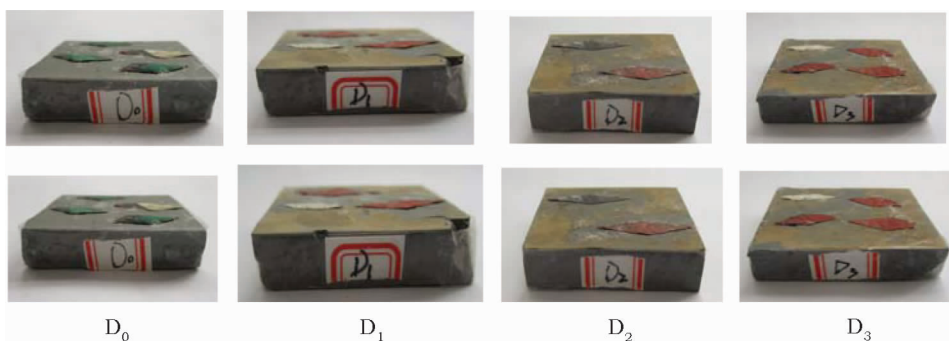


图 6 不同土含量陶块样品加速老化破坏循环前(上排)后(下排)的状态

Fig. 6 Terracotta samples with different soil uptake before (up) and after (bottom) aging test

从表 4 数据可以发现:

(1) 从黏结操作看, D_0 、 D_1 只需黏结 1 次, D_2 、 D_3 只需黏结 2 次, 漆皮彩绘可回贴黏结到陶块表面, 总体看黏结比较容易;

(2) 从耐破坏循环看, D_0 、 D_1 、 D_2 、 D_3 经过 6 次破坏循环, 除 D_3 的 1 片脱落外, 漆皮彩绘均未发生起翘, 说明陶块表面土含量影响不大;

(3) 从刮擦黏结强度看, 不同土含量陶块样品均能经受钢刷的刮擦。

综合以上评估结果说明, 附着少量泥土的陶块更易进行回贴黏结操作, 且经过老化破坏循环后漆皮彩绘也不容易起翘。分析原因: 少量泥土很可能

起到了胶黏剂中固体颗粒填料的作用, 可降低因温湿度变化引起的收缩膨胀的应力。

2.2 漆皮因素对回贴效果的影响

1) 漆皮上 PEG 含量的影响。按照 1.2 所述的方法模拟制备陶块, 按照 1.6 的方法制备不同 PEG 含量的漆皮彩绘。用卡尔费休法测得漆皮彩绘的含水量以及 PEG200 含量如表 5 所示。按照 1.3 的方法将不同 PEG 含量的漆皮彩绘回贴到陶块上。因 PEG200 填充于漆皮彩绘内部目的在于阻止其因失水而起翘, 从而使得回贴操作较为容易。故对于该组样品着重比较其回贴难易程度。

表 5 漆皮含水量对漆皮彩绘回贴效果影响

Table 5 Results of reattachment of pigment lacquer layers in different water uptake

	a	b	c	d	e
漆皮干重/mg	73.7	74.8	73.8	67.1	65.3
浸泡后含水/mg	7.00	3.23	1.38	2.06	2.50
PEG 含量 /mg	0.00	3.44	3.05	2.88	2.16
漆皮 PEG 含量/%	0.00	4.60	4.30	4.10	3.30
漆皮黏结操作次数	3	1	1	1	1
耐刮擦黏结强度分值	5	5	5	2	4

从表 5 数据可以发现:

(1) 从 a、b、c、d、e 样品的 PEG200 含量可以看出, 漆皮中 PEG200 并不随着 PEG200 溶液浓度的升高而增大, 反而 30% 的溶液中 PEG200 容易渗入到漆皮内部, 100% 的 PEG200 溶液渗透性最差。

(2) 从黏结操作难易程度看, 经过去离子水浸泡过的漆皮彩绘(样品 a)比经过 PEG200 溶液浸泡过的漆皮彩绘(样品 b、c、d、e)的脆性大, 故不易回贴。对样品 a、b、c、d、e 回贴黏结操作难易程度看, 由于漆皮质量较轻, 其 PEG200 含量差异较小, 从宏观上难以区分。

(3) 从粘结强度上看, a、b、c 组漆皮彩绘可以

承受住 5 次破坏循环, 且可以耐住钢刷的刮擦, 而 d、e 组漆皮经过两次破坏循环后发生起翘。

综合以上评估结果说明: 第一, PEG200 具有明显的舒展漆皮, 使得漆皮易于回贴的作用; 第二, 在用 PEG200 对漆皮彩绘进行预处理时需要逐渐增加溶液浓度而不能直接用最大浓度, 这样会使得 PEG200 在漆皮表面富集, 从而对粘结效果造成影响。

2) 漆皮上临时固型剂含量的影响。按照 1.6 的方法, 采用秦俑坑提取土遗址表面粘附漆皮彩绘使用过的临时固型剂薄荷醇, 将已制备好的漆皮彩绘 12 片, 分为 3 组, 分别蘸取不同量的融化后的薄

荷醇,得到不同薄荷醇含量(编号为 f、g、h)的漆皮彩绘样品,并按照 1.3 的方法将漆皮彩绘回贴到陶

块上。按照 1.4 的方法进行回贴,效果评估结果见表 6;加速破坏循环前后各样块的表面状态见图 7。

表 6 漆皮表面附着薄荷醇对漆皮彩绘回贴效果的影响

Table 6 Results of reattachment of pigment lacquer layer samples in different menthol uptake

陶块编号	f	g	h
漆皮表面薄荷醇量/%	0	0.30	0.49
漆皮黏结操作次数	1	1	>3
耐破坏循环次数	>5	2	未粘结
耐刮擦黏结强度分值	5	4	0

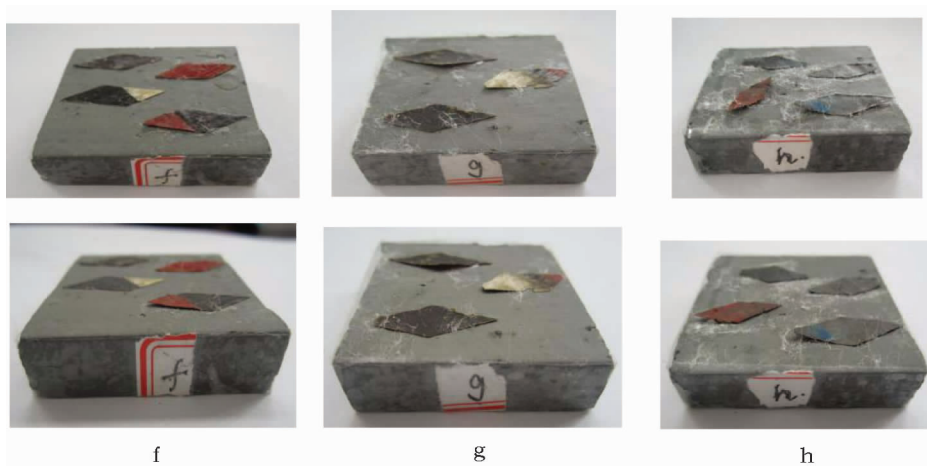


图 7 漆皮彩绘表面附着薄荷醇回贴后老化破坏循环前(上排)后(下排)的状态

Fig. 7 Pictures of lacquer layer samples with different menthol uptake before(up) and after(bottom) aging

从表 6 数据可以发现:

(1) 从黏结操作难易程度看, f、g 组漆皮彩绘经过一次黏结可回贴至陶体表面, h 组经过三次黏结仍然无法回贴至陶体;

(2) 从耐破坏循环看, f 组经过六次破坏循环陶块上的漆皮彩绘未发生起翘, 而 g 组漆皮彩绘经两次破坏循环后开始起翘;

(3) 从刮擦黏结强度看, 钢刷的刮擦也无法使 f 组漆皮彩绘掉落; g 组使用塑料板可以刮擦掉落。

综合以上评估结果说明, 当薄荷醇在陶体表面粘附时, 残存薄荷醇会隔离粘结剂和漆皮彩绘; 另外, 薄荷醇的挥发作用使得漆皮彩绘极易容易脱落。因此在进行回贴操作前要将残存的薄荷醇清理干净。

3 结论

本研究通过实验室模拟研究, 探讨了秦兵马俑漆皮彩绘回贴、黏结过程中陶本体因素, 包括陶块含水率、PEG 含量、可溶盐含量以及陶块泥土粘附量对漆皮彩绘回贴黏结效果的影响; 以及漆皮因素, 包括漆皮彩绘 PEG 含量、临时固型剂含量对回贴黏结

效果的影响。结果发现:

1) 陶块含水率小于 5% 时, 漆皮彩绘回贴黏结效果较好。当陶块含水率大于 10% 以上时会明显影响回贴效果, 尤其是陶块趋于饱水状态时难以进行回贴、黏结操作。考虑到出土陶器多处于饱水状态, 因此, 回贴操作前陶块应当进行脱水处理。

2) 陶体 PEG200 含量会对回贴效果产生影响, 因此回贴保湿操作时应尽量减少 PEG200 溶液在陶本体表面的遗留。另外, 陶块吸附 PEG200 后会使其表面颜色加深, 改变文物的原貌。

3) 当陶体表面有析出的盐颗粒时, 初始黏结较为容易, 但是耐干湿破坏循环的能力明显降低。因此回贴操作前应对陶本体进行脱盐处理, 否则会给予陶质彩绘文物留下严重隐患。

4) 实验发现陶体表面附着少量细粘土能使回贴黏结更为牢固, 不容易起翘。这里泥土起到了胶黏剂中填料的作用, 可降低因温湿度变化引起的收缩膨胀应力。但是陶体表面附着过多粘土也会影响文物的外观。通过添加极细小填料来改善漆皮彩绘回贴、黏结效果是值得进一步研究的课题。

5) 使用 PEG200 能够使曲卷的漆皮舒展, 易于

回贴。在使用 PEG200 对漆皮彩绘进行处理时,最好逐渐增加溶液浓度,直接用最大浓度会使 PEG200 在漆皮表面富集从而影响粘结效果。

6) 漆皮彩绘表面附着临时固型剂薄荷醇时,会使黏贴好的漆皮彩绘容易脱落,因此回贴操作前需要将残存的薄荷醇清理干净,以免破坏回贴效果。

参考文献:

- [1] 刘占成,马灵芝. 彩绘兵马俑的魅力[J]. 东南文化,2000(4): 16-17.
LIU Zhan-cheng, MA Ling-zhi. The charm of painted clay warriors and horses[J]. Southeast Cult,2000(4):16-17.
- [2] 张志军. 秦始皇帝陵兵马俑文物保护研究[M]. 西安:陕西人民出版社,1998:76-79.
ZHANG Zhi-jun. Study on protection of emperor Qin terracotta warriors and horses[M]. Xi'an: Shaanxi People's Education Press, 1998:76-79.
- [3] 单洁,朱君孝,王昌燧. 秦岭文官俑矿料来源研究[J]. 中国科学技术大学学报,2002,32(6):757-760.
SHAN Jie, ZHU Jun-xiao, WANG Chang-sui. Preliminary study on provenance of terracotta officer figures from the mausoleum of the first Qin emperor[J]. J Univ Sci Technol China, 2002, 32(6): 757-760.
- [4] 容波,兰德省,李华,等. 秦俑二号坑紫袍跪射俑的保护与修复[J]. 考古与文物,2005,(5):86-92.
RONG Bo, LAN De-sheng, LI Hua, et al. The preservation and repair of the kneeling figurines in purple in the pit 2 of the terracotta warriors[J]. Archaeol Cult Relics, 2005,(5):86-92.
- [5] 兰德省. 彩绘秦俑保护修复规范化探索——以 04T21G18—临 002 为例[C]//全国第十届考古与文物保护化学学术研讨会论文集. 北京:文物出版社,2008.
LAN De-sheng. The exploration on standardized procedure of conservation and restoration on polychrome pottery—take the 04T21G18—Lin 002 for example[C]// The 10th National Archaeology and Preservation of Culture Relics Symposium. Beijing: Cultural Relics Press, 2008.
- [6] 周铁. 秦俑彩绘保护研究综述[J]. 文博,2009(6):12-14.
ZHOU Tie. The literature review of the preservation of the Polychrome Terracotta Horses and Warriors[J]. Relics Museol, 2009(6):12-14.
- [7] 黄金金,赵葆常,田少文,等. 光照与彩陶俑表面色变关系的实验研究[J]. 光子学报,1997,26(2):178-188.
HUANG Jin-yu, ZHAO Bao-chang, TIAN Shao-wen, et al. Experiment research on illumination-discolouration relation on surface of the Qin Shi Huang pottery warrior and horse[J]. Acta Phot Sin, 1997,26(2):178-188.
- [8] 蒂美. 东亚漆——兵马俑彩绘的底色材料[M]//ICOMOS 研究文集 II 卷,秦始皇陵兵马俑. 德国 LIPP 出版社,2001.
Thieme. Oriental lacquer—the material of the priming coat of the Terracotta Warriors and Horses[M]//Qin Shihuang—The Terracotta Army of the First Chinese Emperor. Germany LIPP Press,2001.
- [9] Ilaria B, Catharina B. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army[J]. J Cult Herit,2008, 9(1):103-108.
- [10] HU Wen-jing, ZHANG Kun, ZHANG Hui, et al. Analysis of polychromy binder on Qin Shihuang's Terracotta Warriors by immunofluorescence microscopy[J]. J Cult Herit, 2015, 16(2), 244-248.
- [11] 安晶晶. MALDI-TOF-MS 分析表征彩绘文物颜料胶结材料的研究[D]. 西安:西北大学,2012.
AN Jing-jing. Analysis and characterization of the binding media of ancient polychrome artworks by MALDI-TOF-MS[D]. Xi'an: Northwest University,2012.
- [12] HU Wen-jing, ZHANG Hui, ZHANG Bing-jian. Identification of organic binders in ancient Chinese paintings by immunological techniques[J]. Microsc Microanal,2015, 21(5):1278-1287.
- [13] 秦俑彩绘保护技术研究课题组. 秦始皇兵马俑漆底彩绘保护技术研究[J]. 中国生漆, 2005,24(1):716.
Study Group of the Painting Layer Protection of Qin Terracotta. Study on protection techniques of Qin terracotta warriors and horses painting layer[J]. J Chin Lacq, 2005,24(1):7-16.
- [14] 容波,张志军,周铁,等. 用电子束辐照加固秦俑彩绘[J]. 文物保护与考古科学, 2002,14(2):18.
RONG Bo, ZHANG Zhi-jun, ZHOU Tie, et al. Consolidation of painting layers on Qin Terracotta by electron beam radiation[J]. Sci Conserv Archaeol,2002,14(2):1-8.
- [15] 李晓溪. 脆弱陶质文物加固材料的筛选与改性研究[D]. 西安:西北大学,2012.
LI Xiao-xi. The selected and modified research on materials of damaged painted pottery protection[D]. Xi'an: Northwest University, 2012.
- [16] 周铁,容波. 陶质彩绘文物保护用加固剂研究进展[J]. 文物保护与考古科学,2008,20(增刊):68-72.
ZHOU Tie, RONG Bo. Research progress of consolidation for the painting layers of ancient polychrome pottery arts[J]. Sci Conserv Archaeol, 2008,20(suppl):68-72.
- [17] 容波,周铁. 陶质彩绘文物保护材料研究新进展[J]. 中国材料进展,2012,31(11):16-21.
Rong Bo, Zhou Tie. Research Development of Ancient Polychrome Pottery Conservation Material[J]. Mat China,2012,31(11):16-21.
- [18] 何诗敏. 秦俑陶质彩绘原始工艺和剥落过程的探索性研究[J]. 文物保护与考古科学,2014,26(4):14-24.
HE Shi-min. An exploratory study on the traditional craft of polychrome terracotta warriors and their flaking process[J]. Sci Conserv Archaeol,2014,26(4):14-24.
- [19] 胡红岩,夏寅,靳治良,等. 秦始皇帝陵及汉阳陵遗址成盐元素及类型研究[J]. 中国材料进展,2012,31(11):37-47.
HU Hong-yan, XIA Yin, JIN Zhi-liang, et al. Study on the salt species and types in the Emperor Qin's Mausoleum and Hanyang Mausoleum Earthen Sites[J]. Mat China,2012,31(11):37-47.

An exploratory study on factors influencing the reattachment of paints on the pottery of Qin Terracotta Warriors and Horses

DU Wei – sha^{1,2}, RONG Bo², ZHANG Bing – jian^{1,3}

(1. *Department of Cultural Heritage and Museology, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;*

2. *Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site Museum, Xi'an 710600, China;*

3. *Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)*

Abstract: After burial for over two thousand years, the lacquered paint layer on the surfaces of poly – chrome potteries of Qin Terracotta Warriors and Horses always curve and peel off. The problem of reattaching these paint layers has been a focus as well as a challenge for art conservators. Based on observations from previous work done at the Mausoleum Site Museum on the subject, several key parameters that may affect the reattachment process were noted. These parameters include pottery body water content, PEG200 uptake rate, soluble salts content, clay attachment rate, painted layer water and PED content and temporary reattachment reagent composition. It is found that optimal reattachment results were obtained when 1) the pottery water content is below 5% and there was little PEG200 solution penetration; 2) the pottery itself is desalinated; 3) micro – level filler is mixed with the glue; 4) PEG200 content is gradually increased during the process; 5) the contemporary attachment agent is removed. All these treatments help the reattachment process, increase the attachment strength and protect against aging. This research provides information regarding in – situ conservation of poly – chrome relics.

Key words: Qin Terra cotta Warriors and Horses; Painted pottery; Protection craft; Influencing factors

(责任编辑 谢 燕)