

秦俑陶质彩绘原始工艺和剥落过程的探索性研究

何诗敏¹, 陈海栋¹, 容波³, 周铁³, 张晖¹, 张秉坚^{1,2}

(1. 浙江大学文博系, 浙江杭州 310028; 2. 浙江大学化学系, 浙江杭州 310027;

3. 秦始皇帝陵博物院, 陕西西安 710600)

摘要: 为了制作陶俑彩绘的仿真样品, 探索失传两千年的秦人制作陶质彩绘的原始工艺, 根据已知的各种信息, 探讨了秦俑彩绘制作的传统工艺, 包括生漆添加猪血的作用、生漆层的配方、颜料层的配方、生漆层和颜料层的制作方法、基底陶块的选择等。制作了陶俑彩绘的仿真样品: 生漆层厚度为 35 ~ 68 μm ; 颜料层厚度: 红色 20 ~ 50 μm , 白色 55 ~ 70 μm 、绿色 50 ~ 70 μm 、蓝色 55 ~ 65 μm , 与秦俑生漆层和彩绘层的真实厚度相近。生漆层中猪血的最适应比例为 4%, 颜料层中所用粘合剂适宜浓度: 明胶: 水为 1:32, 蛋清: 水为 1:2。仿真样品经过加速老化破坏循环后, 可以大体重现彩绘从陶块上起翘脱落的过程。研究结果为进一步研究病害机理, 开展彩绘加固或回贴实验等研究提供了基础方法。

关键词: 秦兵马俑; 彩绘; 生漆层; 颜料层; 配方; 传统工艺; 剥落

中图分类号: K879.21; K879.41 **文献标识码:** A

0 引言

秦始皇兵马俑是中国古代文化遗产的杰出代表, 融合了当时的雕塑艺术、烧陶技术、生漆工艺和彩绘工艺等等, 具有很高的历史价值、艺术价值、文化价值和科学价值。

由于受到地下埋藏环境的影响, 兵马俑的陶制俑身及其上彩绘遭到了严重破坏。出土之时, 陶俑上的彩绘就严重脱落。为了保留陶俑上的彩绘, 中外学者, 尤其是秦始皇帝陵博物院的保护工作者进行了大量研究, 其中使用保湿和粘结材料将起翘或脱落的彩绘层回贴到陶俑上成为抢救性保护的最现实可行的方法。一批修复的彩绘陶俑终于重现于人们的眼前, 使观众更真切地感受到文物的艺术魅力, 这一成果已成为中国最成功的文物保护案例之一。

作为国家文物保护科技的战略之一, 保护技术的科学性研究已经提上日程, 现有保护措施的持久性如何, 是否有更好的方法和材料等问题需要提前开展研究。科学试验需要大量样品, 而秦兵马俑的每一块残片都十分珍贵。为了制作陶俑彩绘的仿真样品, 探索失传两千年的秦人制作陶质彩绘的原始

工艺就成为必须探讨的课题之一。

目前已知的秦兵马俑彩绘的所有信息, 包括陶胎、彩绘底层物质和颜料层的各种资料, 如成分、厚度、表面状态、物理和化学性质等成为复原秦俑陶质彩绘原始工艺和制作仿真样品的重要依据。

1 秦俑陶质彩绘资料

秦俑彩绘保护技术研究课题组的工作表明^[1], 陶胎表面的彩绘主要由生漆底层和颜料层构成, 在生漆底层下先做腻子批灰层的很少, 有少数彩绘仅由单一生漆层构成。生漆层多为单层, 少数为两次涂刷的双底层, 单层厚 10 ~ 40 μm 。颜料层大多数为一层, 少数有两层, 颜色不同厚度也不同, 粉红色为 90 ~ 200 μm ; 红色为 10 ~ 40 μm ; 白色约为 70 μm ; 绿色为 50 ~ 80 μm ; 蓝色为 10 ~ 50 μm 。

1.1 陶质基底

秦俑彩绘依附于陶胎(陶质基底)之上, 在《秦始皇陵兵马俑坑一号坑发掘报告》^[2]中, 已对其陶片的信息有过较全面的叙述, 其化学成分为 SiO_2 63.24% ~ 66.36%; Al_2O_3 15.98% ~ 17.43%; Fe_2O_3 6.08% ~ 6.88%; CaO 2.06% ~ 2.96%, 其他氧化物 10% 左右。岩相主要为石英相, 其次为长石, 还有

收稿日期: 2013-08-09; 修回日期: 2013-12-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助(2012CB720902)、国家科技支撑计划资助(2012BAK14B05)

作者简介: 何诗敏(1991—), 女, 浙江大学文博系硕士研究生; E-mail: hesa880308@163.com

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

白云母、黑云母、赤铁矿等矿物,碳酸盐颗粒较小,气孔随陶片的差别各不相同。陶片抗压强度为224~465 kg/cm²之间,烧成温度为900~1050℃(青灰色俑衣为1000~1050℃之间,桔红色俑腹为900~950℃之间),体积密度为1.84 g/cm³。

2002年,单洁^[3]等对兵马俑三个坑二十多个残片样品分析,得到莫氏硬度为2~3,吸水率为16.26%。2003年^[4]又对秦俑残片岩相、稀有元素及烧成温度进行实验测定,结果表明秦俑物相组成为石英、微斜长石、斜长石云母和粘土等,秦俑陶片为夹砂陶,其粘土原料来源于骊山。秦俑二号坑的烧成温度比一号坑低,大部分低于800℃,且烧成温度变化范围较大,可能为开放式烧制。

1.2 生漆底层

1988年,Schramm和Hering^[5]对底层物质进行溶解试验、微量化学实验(泡沫试验、碳水化合物实验等)后,发现秦俑彩绘底层物质不溶于水和大部分有机溶剂,稳定性高。1995年,Herm^[6]把底层物质样品和日本新制漆样同时做红外光谱分析,二者图谱相似,由此推断秦俑彩绘底层为生漆层。后来又对底层物质和新制漆样进行过核磁共振和气相色谱等分析,都发现两者结构相似,由此确证了底层物质为生漆^[7]。2006年,对山东青州香山汉墓出土陶鼎的底层物质进行红外光谱分析发现,其谱图与秦兵马俑底层物质类似^[8],由此说明秦汉时期在陶制品上先涂一层生漆再做彩绘的工艺是一脉相承的。

秦俑生漆中的添加物最早由两位德国学者^[9]开始关注,他们选择了一些常用添加剂,如淀粉浆糊、树胶、明胶、桐油、蛋清、猪血、樟脑等,根据漆膜外观特性、色泽、表面性质、弹性等,推测秦俑底层物质含有添加剂。2005年,秦俑彩绘保护技术研究课题组^[1]制作模拟样品,分别用生漆和兔胶、猪血制作对比样品,实验结果表明兵马俑漆底的情况和猪血混合样品类似,通过X射线衍射(XRD)和拉曼光纤放大(RFA)分析表明底层物质中不含任何结晶相,再经过微量化学实验推断底层物质可能含有动物胶或畜血类成分,不含任何水溶性的动物胶。

1.3 颜料层

秦俑彩绘颜料和粘结剂(调和剂)的成分一直是研究的重点。对颜料成分的分析采用过许多方法^[10~12]:使用XRD、X射线荧光(XRF)、能量弥散X射线荧光(EDX)和偏光显微镜(PLM)等方法检出的颜料成分有^[12]:磷灰石、骨白、铅白、铅丹、朱

砂、土红、石青、石绿、汉紫(BaCuSi₂O₆)等,大多为矿物颜料。

对于粘结剂的分析相对困难得多,由于彩绘粘结剂是溶于水或者可分散于水中的物质,两千多年地下环境的侵蚀使胶结物流失严重。早期用红外光谱就未检测出胶结物^[2]。1988年,Schramm和Hering^[5]经过对颜料层的微量化学分析认为颜料层既有动物胶的特征又有植物胶的特征,因秦俑底层物质为植物性的生漆,所以推断颜料层的粘结剂可能为动物类胶。2008年,Ilaria Bonaduce^[13]等人采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对秦俑彩绘样品中的氨基酸进行分析,测出其中十多种氨基酸及相对含量,推断颜料粘结剂为蛋清。另外,马清林等人也采用GC-MS分析了山东青州西汉陶制彩绘,认为其粘结剂为动物胶^[14]。可见秦汉时期蛋清和动物胶都有可能用作陶制彩绘颜料的粘结剂,因此在本研究中,摸索传统工艺的实验同时使用了蛋清和动物胶。

1.4 陶质彩绘原始工艺

秦崛起于陕西地区,该地区是我国古代产漆用漆最早的地区之一^[15]。虽然秦朝历史很短,但是漆的用量很大。据《史记·滑稽列传》记载,秦二世为了修建阿房宫,命人开“漆渠”运“南山之漆”,“欲漆其城”^[16~17]。足见秦朝生漆用量大,工艺成熟。我国古代漆器一般以木质为胎,兼用皮质和陶器等。秦朝的陶窑结构^[18]和彩绘技术也有相当高的水平。在这些客观条件的基础上,秦兵马俑的彩绘工艺应运而生,留给了后人丰富的文化遗产。但是,时间已过去两千多年,要根据以上资料重现当时的传统彩绘工艺仍然是极大的挑战。

2 实验样品和方法

为了使制作的陶质彩绘仿真样品更接近古代秦俑的工艺,根据已知生漆层、颜料层的成分和厚度,以及光泽度和平整性等外观状况,综合考虑当时施工的可行性(如干燥时间等),以此作为判断相应工艺是否合理的依据,分别对生漆层和颜料层进行了原始工艺的探索性研究。为了准确测量涂层厚度,实验首先选用铝片作为基底进行模拟,摸索古代涂布生漆和颜料的操作工艺,然后将工艺运用到陶块上,制作成陶质彩绘的模拟样品。

2.1 实验材料和仪器

1) 实验材料。天然生漆(西安生漆涂料研究所),猪血(农村土猪血),蛤白(A85,北京岩彩天雅),朱砂(A2,北京岩彩天雅),石绿(A22,北京岩

彩天雅), 石膏(A29, 北京岩彩天雅), 蛋清(农村土鸡蛋), 明胶(市售), 铝片(5×8cm 高纯铝片), 灰陶块(长), 灰陶块(短), 红陶块(上硅所), 氯化钠(分析纯), 无水硫酸钠(分析纯), 氧化钙(分析纯), 氢氧化钙(分析纯), 硫酸, 碱液, 研钵, 画笔毛刷, 纱布, 硬质塑料刮刀, 烧杯等。

2) 实验仪器。DT-156 型涂镀层测厚仪(深圳华盛昌机械实业有限公司), HDG60^o-IIA 型防水智能数字光泽度计(石家庄恒达光电科技开发中心), QL-120C 型马芝哈克精密陶瓷孔隙率体积密度测试仪(台湾群隆业有限公司, $d = 0.0001\text{g}/\text{cm}^3$), HH-2 型数显电子恒温水浴锅(常州国华电器有限公司), DUG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), BC/BD(W)-70 卧式冷藏冷冻转换柜(宁波辰佳电器有限公司)等。

2.2 铝片上生漆层制作工艺探索实验

铝片表面平整, 利用涡流原理可以用测厚仪非常准确地(误差 $\pm 1.5\mu\text{m}$)测量表面涂层的厚度, 避免了陶块上涂层厚度测不准的缺陷。铝片表面经过预处理以后, 表面氧化层均匀且摩擦力较大, 具有较好的涂层涂刷和粘结效果。

铝片预处理: 用99.9%以上3mm厚纯铝板, 裁切成8cm×5cm大小, 上端1cm×5cm区域作为样品标号区, 将下部7cm×5cm浸没在0.1mol/L NaOH溶液中, 待大量气泡产生, 取出铝片用清水淋洗, 放入稀硫酸液中浸泡15min后再用清水淋洗干净, 于阴暗处晾干备用, 预处理完毕的铝片见图1。



图1 表面经过处理的铝片

Fig. 1 The aluminum plates prepared

2.2.1 猪血以及环境对生漆干燥的作用实验 为了探讨猪血以及环境对生漆干燥的作用, 按照典型传统工艺的做法设计以下实验:

1) 猪血过滤。选取适量猪血置于纱布上, 用手用力挤压, 滤去猪血里的血筋、杂质等。

2) 猪血腻子制备。称取20g滤过的猪血, 加入

14g新配置的5%的石灰水, 搅拌均匀后置于30℃的水浴锅中加热, 加热过程中加入3.4g蒸馏水并搅拌, 加热3小时后取出并不断搅拌直至呈现为果冻状, 得到猪血腻子。

3) 铝片分组。取预处理过的铝片, 分为四组, 其中A组涂含猪血2%生漆, B组先涂一层猪血再涂一层生漆(图2), C组先涂一层猪血腻子再涂一层生漆(图3), D组只涂一层纯生漆, 每组四块。



图2 表面涂一层猪血的铝片

Fig. 2 The aluminum plates coated by the pig blood



图3 表面涂一层猪血腻子的铝片

Fig. 3 The aluminum plates coated by the pig blood putty

4) 记录测量数据。将上述涂好生漆的样块再分为两大组, 一组在温度15~20℃, 湿度30%~50%的室温环境下干燥, 编号A、B、C、D, 第二组为高温高湿下干燥(放于潮湿的毛巾上, 湿度大于80%, 置于35℃的烘箱中), 编号A'、B'、C'、D', 每组两块平行样。

5) 分别记录样块的干燥时间、测量干燥后漆层的厚度(每块测三个点, 取平均值)、光泽度(测三个数据, 取平均值), 观察平整度, 判断不同工艺和不同环境条件下, 猪血对生漆干燥的作用。

2.2.2 生漆层的配方与施工方式实验 生漆配方

中猪血的含量,以及施工方式是十分重要的工艺参数。考虑猪血的传统用法,其含量应在10%以内^[9](重量分数);生漆底层施工一般是两种方式,采用毛刷涂刷或用刮刀涂刮。

1) 配制猪血含量为1%、2%、4%、6%、8%的生漆,分别涂于编号为 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 、 c_1 、 c_2 、 d_1 、 d_2 、 e_1 、 e_2 的预处理过的铝片上,每组两块。每组的1号样品用软毛刷涂刷,2号样品用塑料刮刀涂刮(图4)。



图4 毛刷(左)和刮刀(右)涂抹的漆层

Fig. 4 The lacquer layers painted with the brush (left) and the plastic board (left)

2) 将涂好的样块于室温(温度 $15 \sim 20^\circ\text{C}$,湿度 $30\% \sim 50\%$)下干燥,记录干燥时间、测量干燥后漆层的厚度、光泽度,观察平整度,判断最适宜的猪血用量以及涂刷工具。

3) 配制猪血含量为4%的生漆,分别涂于编号为1~16号的预处理过的铝片上。其中1~8号用刷子涂刷两次(双层),9~16号用刷子涂刷一次(单层),于室温干燥后,测量漆层的厚度和光泽度(取8块的平均值)。

2.3 铝片生漆层上颜料层制作工艺探索实验

根据秦俑彩绘颜料成分的已知信息,实验选择石绿、石青、朱砂、蛤白为代表性颜料,选用明胶和蛋清作为颜料粘结剂。

粘结剂浓度和制备工艺实验如下:

1) 明胶/颜料配制:按照明胶和水的质量比为1:5、1:32、1:50、1:80分别加入蒸馏水,于 60°C 的水浴锅中加热使明胶溶解,将配好的明胶溶液慢慢加入颜料中,搅拌使其混合均匀且易涂刷,并且表现力好,明胶溶液与颜料的质量比大约为1:1。

2) 蛋清/颜料配制,取用新鲜的鸡蛋清,用玻璃棒搅拌至不再粘稠,按照蛋清和水的质量比为5:1、1:1、1:2、1:4、1:5分别加入蒸馏水,搅拌使其混合均匀。将配好的蛋清溶液慢慢加入颜料中,搅

拌使其混合均匀且易涂刷,并且表现力好,蛋清溶液和颜料的质量比大约为1:1。

3) 将已涂好生漆层(含4%猪血)的铝片分为两组,M组用毛刷涂刷明胶/颜料,D组用毛刷涂刷蛋清/颜料(图5),每种两块,全部于室温下干燥,待完全干燥后测量不同粘结剂、不同混合方式、不同颜色颜料层的厚度(取两块的平均值),并记录表面成膜状态。



图5 不同浓度的蛋清作粘结剂

(从左到右分别为5:1 1:1 1:5)

Fig. 5 The different concentrations of the albumen (from the left to the right: 5:1 1:1 1:5)

4) 考虑到古代矿物颜料粒度不匀,与蛋清等胶料的混合很难用单一的搅拌使其均匀,与目前遗存的一些古代工艺(如唐卡)类似,很可能需要在涂刷前经过研磨混合。在合适粘结剂/颜料配比情况下,采用研钵进行研磨混合,制作样品,编号分别为m组和d组,试探不同研磨次数的效果,最终确定瓷研钵研磨次数为10~11。

2.4 陶质彩绘仿真样块制作

2.4.1 陶块的选择和彩绘的涂刷实验 陶质彩绘需要绘制在陶块上。经过初筛选取了三种陶块:TA:上海硅酸盐所烧制的红陶块,TB:市售浙江产 $4.5\text{cm} \times 20\text{cm}$ 灰陶块,TC:市售河南产 $5\text{cm} \times 10\text{cm}$ 灰陶块。

1) 从三种陶块中分别随机选两块,编号洗净后在水中浸泡24h,记录重量,再在 100°C 的烘箱中烘至恒重,记录重量。

2) 在烘干后的样块上取一小块,用精密陶瓷孔隙率体积密度测试仪测量含水率、孔隙率和密度,然后根据秦兵马俑残片的测量数据选择陶块的种类。

3) 配制含猪血4%生漆,混合均匀,按照统一

的力度和方向用毛刷涂于陶块表面,置于室温下干燥(图6)。



图6 涂刷生漆的灰陶块

Fig.6 The pottery coated by the lacquer

4) 配制明胶:水为1:32和蛋清:水为1:2的粘结剂溶液,分别与石绿、石青、朱砂、蛤白按1:1混合,在研钵中研磨均匀后,用画笔涂抹于干燥的生漆层上,室温下凉干。

2.4.2 陶质彩绘样块的老化和起翘剥落过程的模拟 秦俑彩绘已埋于地下两千多年,在出土的几分钟内就起翘脱落,许多呈现为小于 1cm^2 的小块。两千年的老化过程很难模拟,但是出土时的起翘过程是一个物理过程,可以重现。另外,为了后续加固回贴实验,也需要获得彩绘起翘脱落的样品。秦俑出土前,土壤环境湿度为90%,温度为 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 之间^[19],秦俑土壤中的可溶盐主要为 NaCl 和 Na_2SO_4 ,且含量较少^[20]。秦俑发掘后,俑坑一年内最高温度为 42°C ,最低温度为 -3°C ;相对湿度最高为88%,最低为24%^[21]。为加速样块的老化,本实验设置了比实际稍微苛刻的破坏条件。具体破坏循环过程如下:

1) 用物理破坏代替化学破坏,在样块彩绘层表面用刀刻出夹角为 60° ,边长为 1cm 的菱形小块(图7);

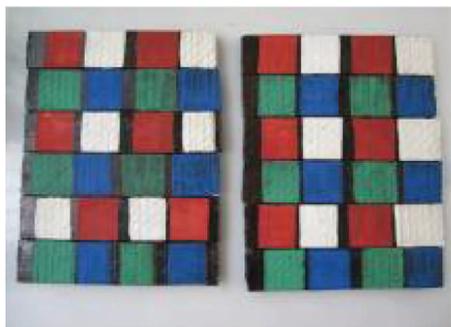


图7 经过刻划的彩绘陶块

Fig.7 The polychrome pottery which the lacquer films had been cut

2) 为模拟土壤的润湿效果并避免土壤的污染,采用纱布将样块包好(图8);



图8 盐水润湿的彩绘陶块

Fig.8 The polychrome pottery in the saline water

3) 为模拟秦俑土壤中的可溶盐影响,配制质量分数分别为0.1%的 NaCl 、 Na_2SO_4 混合溶液,放入浅底盘中,溶液高度 $1\sim 2\text{mm}$;

4) 将包好纱布的样块放入装有混合盐溶液的浅底盘中,通过纱布和陶块自身的毛细作用吸收盐水溶液,维持4h(图8);

5) 将样块放入 -10°C 冰箱8h;

6) 将冷冻后的样块放入 38°C 烘箱中,干燥12h;

7) 重复(4)~(6)的实验步骤,每天观察和记录彩绘层起翘的情况。当彩绘层边沿开始起翘时,将包裹的纱布去掉,放入固定湿度的干燥瓶中,观察记录彩绘层的起翘过程。

3 结果与讨论

3.1 猪血以及环境对生漆干燥的作用

按照2.2.1的实验方法,不同工艺和不同环境条件下,猪血对生漆干燥作用的实验结果见表1。

表1 不同工艺和不同环境条件下猪血对生漆的干燥作用

Table 1 The function of pig blood in the drying of lacquer films painted with different crafts and dried in different environment

样品编号	配方与工艺	干燥温度/℃	干燥时间/d	漆层厚/ μm	光泽度/Gs	平整情况
A	涂含2%猪血的生漆	15~20	2	33±4	45±12	平整
B	先涂猪血再涂生漆	15~20	2	89±11	21±7	较平整
C	先涂猪血腻子再涂生漆	15~20	3	346±9	26±10	较平整
D	只涂一层纯生漆	15~20	7	121±26	54±8	平整
A'	涂含2%猪血的生漆	35	0.5	110±5	1±0.5	褶皱明显
B'	先涂猪血再涂生漆	35	0.5	68±1	1±0.5	褶皱明显
C'	先涂猪血腻子再涂生漆	35	1	401±40	3±0.5	较平整
D'	只涂一层纯生漆	35	2	21±10	25±15	平整

通过表1实验数据的分析,可以看出:

1) 只要添加了猪血或者周边有猪血存在,生漆的干燥速度就会明显加快(加快了3到4倍)。生漆的固化主要依靠一种叫做漆酶的成分,在其催化作用下漆内的漆酚才能常温固化,影响其活性的因素主要有Cu离子含量、温度、湿度等^[22~23]。猪血如何加速生漆固化,其具体微观机理是值得进一步研究的课题;

2) 在温度为35℃和湿度较大的环境条件下,生漆干燥速度较快,但漆层表面褶皱较为明显,光泽度低(图9),不符合古代审美观;

3) 在室温干燥的样块中,先涂一层猪血再涂一层生漆的表面平整度较差,厚度也不符合秦俑漆层厚度。

所以,推测当时秦俑生漆层的猪血与生漆应该是直接混合后涂刷,在室温下干燥成膜的。



图9 室温下干燥的生漆层(a)和35℃烘箱中干燥的生漆层(b)

Fig.9 Group B: the lacquer layers dried at room temperature(a)
Group B': the lacquer layers dried in the drying oven(b)

3.2 生漆层的配方与施工方式

方式的实验结果见表2。

按照2.2.2的实验方法,生漆/猪血配方与施工

表2 不同猪血浓度以及不同施工方式对生漆层的影响

Table 2 The impacts different concentrations of pig blood and different crafts have on the lacquer films

样品编号	猪血含量	涂刷方法	干燥时间/d	漆层厚度/ μm	光泽度/Gs	平整度
a ₁	1%	毛刷	7	91±12	63±1	均匀、无褶皱
a ₂	1%	刮刀	7	83±5	47±9	不均匀、无褶皱
b ₁	2%	毛刷	5	95±7	76±2	平整、无褶皱
b ₂	2%	刮刀	5	99±5	49±2	不均匀、无褶皱
c ₁	4%	毛刷	5	44±4	79±6	较平整、无褶皱
c ₂	4%	刮刀	5	91±6	49±4	比较均匀、无褶皱
d ₁	6%	毛刷	5	95±13	48±2	均匀、有褶皱
d ₂	6%	刮刀	5	102±15	48±3	比较均匀、无褶皱
e ₁	8%	毛刷	4	134±13	44±1	均匀、有褶皱
e ₂	8%	刮刀	4	102±16	49±1	比较均匀、有褶皱

由表2实验数据可以发现:

- 1) 猪血浓度越高,生漆层干燥的时间越短;
- 2) 猪血浓度4%时,用毛刷可得到 $44\mu\text{m}$ 的生漆层厚度;
- 3) 不同猪血浓度对生漆层光泽度的影响不明显,79为最高值;
- 4) 当猪血浓度大于6%时,干燥后漆膜的褶皱越严重;
- 5) 在施工方式上,采用刮刀得到的漆层表面不均匀(图10),况且秦俑表面凹凸曲面很多,因此当时采用毛刷施工比用刮刀更合理;

6) 综合漆层干燥时间、光泽度、平整度,当猪血浓度为4%且由毛刷涂刷时的表面效果最佳,所得漆膜厚度也基本符合秦俑漆膜的厚度。

按照2.2.2实验方法(3),通过对干燥后生漆厚度的测量,涂刷两遍生漆的八块样品的漆层厚度范围为 $80\sim 110\mu\text{m}$,平均为 $90.8\pm 15\mu\text{m}$,不符合秦俑的实际情况;涂刷一遍生漆的八块样品的漆层厚度范围为 $35\sim 68\mu\text{m}$,平均为 $51\pm 16\mu\text{m}$,比较接近秦俑上生漆层的真实厚度,因此,在仿真样品制作时



图10 干燥后的猪血/生漆膜
左:毛刷涂刷,右:塑料刮刀涂刷

Fig.10 Dried lacquer film mixed with pig blood
left: painted with the brush, right:
painted with the plastic board

用毛刷涂刷一遍生漆是比较合乎实际的。

3.3 彩绘胶结物浓度和制备工艺

按照2.3.1的实验方法,测得的不同粘结剂、不同混合方式、不同颜料所得颜料层的厚度数据见表3。

表3 不同粘结剂、不同混合方式所得四种颜料层的厚度

Table 3 The thickness of the four kinds of pigment layers mixed with different kinds of binder in different way

样品编号	胶结物种类	胶结物:水	混合方式	绿色颜料层 厚度/ μm	蓝色颜料层 厚度/ μm	红色颜料层 厚度/ μm	白色颜料层 厚度/ μm
M ₁	明胶	1:5	搅拌	170 ± 12	167 ± 15	113 ± 11	123 ± 15
M ₂	明胶	1:32	搅拌	98 ± 13	89 ± 5	38 ± 7	94 ± 16
m ₂	明胶	1:32	研磨	38 ± 12	65 ± 17	18 ± 5	53 ± 19
M ₃	明胶	1:50	搅拌	72 ± 15	51 ± 9	43 ± 13	33.3 ± 9
M ₄	明胶	1:80	搅拌	30 ± 10	48 ± 14	12 ± 8	23 ± 3
D ₁	蛋清	5:1	搅拌	147 ± 20	86 ± 20	70 ± 8	148 ± 5
D ₂	蛋清	1:1	搅拌	138 ± 3	70 ± 10	64 ± 5	94 ± 20
D ₃	蛋清	1:2	搅拌	67 ± 7	53 ± 12	50 ± 9	63 ± 14
d ₃	蛋清	1:2	研磨	50 ± 3	64 ± 7	20 ± 5	55 ± 5
D ₄	蛋清	1:4	搅拌	43 ± 8	43 ± 10	48 ± 10	33 ± 5
D ₅	蛋清	1:5	搅拌	62 ± 12	32 ± 15	13 ± 2	38 ± 7

从表3实验数据可以发现:

- 1) 胶结物浓度越大,颜料层的厚度越厚。
- 2) 明胶作为粘结剂时,明胶与水质量比为1:5时,颜料层干燥后出现明显龟裂起翘现象,当质量比为1:32、1:50、1:80时,颜料层表面状况较好。根据秦俑各种颜料层的厚度,取质量比为1:32最合适,尤其是采用研磨方法制备的颜料不仅厚度恰当,其表面状况也好,因此可取明胶与水质量比为1:32,

并使用研磨法混合来制备仿真样品。

- 3) 以蛋清为粘结剂时,蛋清与水质量比为5:1时,颜料层出现龟裂现象(图11);质量比为1:1时,颜料层也有轻微龟裂现象;当蛋清与水质量比为1:4、1:5时,由于粘结剂浓度过小,干燥后颜料易脱落。所以,取蛋清与水质量比为1:2较合适,同样也是采用研磨方法制备的颜料,其厚度和表面状况比较符合秦俑的情况(图12)。

4) 经过反复涂刷实验,以蛋清-水质量比为1:2的颜料层为代表,其基本厚度为:红色 20 ~ 50 μm 、

白色 55 ~ 70 μm 、绿色 50 ~ 70 μm 、蓝色 55 ~ 65 μm ,接近秦俑彩绘层的真实厚度。



图 11 蛋清浓度为 5:1 时,颜料层出现龟裂现象(a)
蛋清浓度为 1:5 时,颜料层出现脱落现象(b)
Fig. 11 When the albumen to water ratio is 5:1, the pigment layers chapped(a)
When the albumen to water ratio is 1:5, the pigments shed(b)

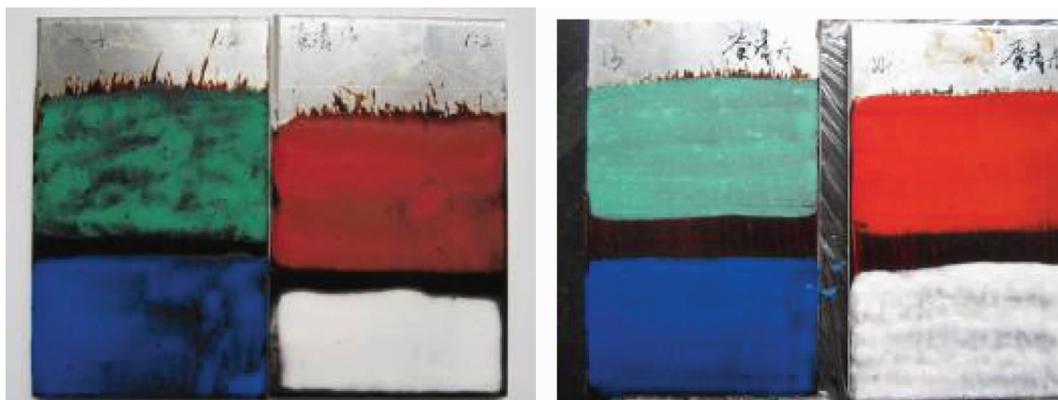


图 12 用研钵研磨前(左)后(右)的以蛋清作粘结剂的颜料层涂刷效果
Fig. 12 The condition of the pigment layers mixed with albumen
left: before pestling, right: after pestling

3.4 陶块选择和彩绘涂刷工艺

性能见表 4,秦俑残片的物理性能见表 5。

按照 2.4.1 的实验方法测得的三种陶块的物理

表 4 实验测量三种陶块的物理性能

Table 4 The physical properties of different pottery

陶块	编号	吸水后重量/g	烘干后重量/g	吸水率/%	体积密度/g · cm ⁻³	孔隙率/%
陶块(长)	TC1	213.63	187.20	14.1	-	-
	TC2	222.22	191.81	15.9	-	-
	仪器测量	-	-	16.5	1.794	29.62
陶块(短)	TB1	125.06	109.86	13.8	-	-
	TB2	119.47	105.21	13.6	-	-
	仪器测量	-	-	12.9	1.863	23.94
红陶块	TA1	423.10	362.03	16.9	-	-
	TA2	441.92	379.86	16.3	-	-
	仪器测量	-	-	16.6	1.826	29.99

表 5 秦俑残片的物理性能

Table 5 The physical properties of the Terracotta Warriors fragments

编号	吸水率/%	体积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	孔隙率/%
1	17.3	1.81	32
2	17.1	1.86	32
3	14.6	1.91	28
4	18.0	1.81	33
5	17.2	1.79	31
6	17.8	1.82	32
平均	17.0 ± 2	1.83 ± 0.07	31.3 ± 3

从三种陶块的吸水率、密度和孔隙率的检测结果看,红陶块和长陶块的实验数据更加接近秦俑残片的情况,但是秦俑陶片的颜色大多为灰色,是在还原气氛中烧制而成,而红陶块为氧化气氛中烧成,另外从陶块批量供应的稳定性看,选用长陶块作为今后实验仿真样块的材料更方便可行。

3.5 陶质彩绘样块起翘剥落过程模拟

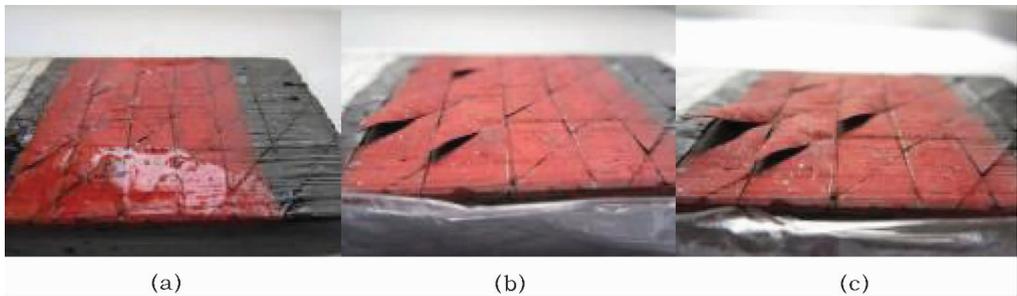


图 13 实验样块彩绘层的起翘过程

a: 揭开 1 分钟后, b: 揭开 7 小时后, c: 揭开三天后

Fig. 13 The process of flaking of lacquer films

a: after 1 minute, b: after 7 hours, c: after 3 days

4 结论

本工作根据已知的秦兵马俑的各种信息,包括陶胎、彩绘底层和颜料层的各种资料,如成分、厚度、表面状态、物理和化学性质等,比较系统地探讨了秦俑彩绘制作的传统工艺,较好地制作出秦俑彩绘的仿真样品,为进一步的实验研究奠定了基础。主要结论如下:

1) 通过实验证明猪血确有加速生漆干燥的作用,可使漆膜干燥时间从十天左右缩短到两、三天,同时确定了生漆层中猪血占生漆的最适宜比例为 4% 左右,其干燥速度快,平整,有光泽。且毛刷为最适宜的涂刷工具,而秦俑彩绘上也存在毛刷的痕迹。

2) 探明了颜料层所用粘合剂的适宜浓度,明

按照 2.4.2 的实验方法,老化破坏循环 17 次以后,彩绘层开始出现起翘现象(图 13a)。于是去掉纱布,平放,置于室内干燥瓶中(湿度 40% ~ 60%),观察起翘发展过程,拍照记录。仿真样块上的彩绘层(包括生漆层)在 1 到 3 天内逐渐失水,起翘剥落(图 13),大体重现了秦俑彩绘出土时的起翘剥落过程。若老化破坏循环的次数更多,其起翘剥落速度会更快。

胶:水为 1:32,蛋清:水为 1:2,同时发现颜料与粘合剂在涂刷前需要经过适当研磨。

3) 根据秦俑陶片的孔隙率和吸水率选定了适合做模拟样品的陶块。

4) 用本工艺制作的仿真样品,生漆层厚度为 35 ~ 68 μm ,颜料层厚度为:红色 20 ~ 50 μm 、白色 55 ~ 70 μm 、绿色 50 ~ 70 μm 、蓝色 55 ~ 65 μm 、与秦俑生漆层和彩绘层的真实厚度相近。

5) 仿真样品经过加速老化破坏循环后,可以大体重现彩绘从陶块上起翘脱落的过程。为进一步研究病害机理和开展回贴保护实验等研究提供了基础方法。

参考文献:

[1] 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): 7-16.
The Preservation and Research Group for the Polychrome Terracotta Warriors. The research on the preservation technology of the priming coat of the Terracotta Warriors [J]. J Chin Lacq, 2005, **24**(1): 7-16.
- [2] 陕西省考古研究所, 始皇陵秦俑坑考古发掘队. 秦始皇兵马俑坑一号坑发掘报告(1974-1984) [M]. 北京: 文物出版社, 1988: 313-340.
Institute of Archaeology of Shaanxi Province, Archaeological team of Qin Shihuang mausoleum. Excavation dissertation of No. 1 pit of Terracotta army of Qin Shihuang mausoleum (1974-1984) [M]. Beijing: Cultural Relics Publishing House, 1988: 313-340.
- [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] 单洁, 周娟作, 王昌燧, 等. 秦陵兵马俑矿料来源及烧结方式的初步研究[J]. 核技术, 2003, **26**(4): 299-305.
SHAN Jie, ZHOU Juan-zuo, WANG Chang-sui, et al. Preliminary study of provenance and firing style of Terracotta from Qin Shihuang Mausoleum [J]. Nucl Tech, 2003, **26**(4): 299-305.
- [5] Schramm, Hering. Historische malmaterialien und ihre identifizierung [M]. Graz: Akademische Verlagsanstalt, 1988.
- [6] Herm, Chtistoph, Thieme, et al. Analysis of painting materials of the polychrome terracotta army of the first Emperor Qin Shi Huang [M]. The Ceramics Cultural Heritage, Techna - Monogtaph in Materials and Society, 1995.
- [7] 西蒙, 张志军, 周铁, 等. 秦俑底层的自然科学研究 [C] // 秦始皇陵兵马俑. 德国 LIPP 出版社, 2001: 494-521.
Simon, ZHANG Zhi-jun, ZHOU Tie, et al. The natural science research on the priming coat of the Terracotta Warriors [C] // Qin Shihuang—The Terracotta Army of the First Chinese Emperor. Germany LIPP Press, 2001: 494-521.
- [8] 周麟麟, 兰德省, 容波. 彩绘陶器保护修复规范化操作初步研究——以山东青州汉墓出土彩绘陶马为例 [J]. 文博, 2009, (6): 325-331.
ZHOU Lin-lin, LAN De-sheng, RONG Bo. The research on standardized procedure of conservation and restoration on polychrome pottery—conservation and restoration on the polychrome pottery excavated in a Han dynasty tomb at Qinzhou, Shangdong Province [J]. Relics Museol, 2009, (6): 325-331.
- [9] 蒂美. 东亚漆——兵马俑彩绘的底色材料 [C] // 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 [C] // Qin Shihuang—The Terracotta Army of the First Chinese Emperor. Germany LIPP Press, 2001.
- [10] 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.
- [11] 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. 南宁, 2008.
LAN De-sheng. The exploration on standardized procedure of conservation and restoration on polychrome pottery—take the 04T21G18—Lin002 for example [C] // The 10th National Archaeology and Preservation of Culture Relics Symposium, Nanning, 2008.
- [12] 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 Warriors [J]. Relics Museol, 2009, (6): 12-14.
- [13] Ilaria Bonaduce, Catharina Blaensdorf. The binding mesa of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army [J]. J Cult Herit, 2008: 103-108.
- [14] Shuya WEI, Qinglin MA, Manfred Schreiner. Scientific investigation of the paint and adhesive materials used in the Western Han dynasty polychromy terracotta army, Qingzhou, China [J]. J Archaeol Sci, 2012, **39**(5): 1628-1633.
- [15] 周云庵. 陕西古代森林资源管见 [J]. 西北林学院学报, 1990, **5**(1): 96-104.
ZHOU Yun-an. The forest resource in ancient Shaanxi [J]. J Northwestern Coll Forest, 1990, **5**(1): 96-104.
- [16] 王尚林, 曹金柱. 中国漆文化发展简史 [J]. 中国生漆, 2002, (2): 16-22.
WANG Shang-lin, CAO Jin-zhu. The brief history of Chinese lacquer culture [J]. J Chin Lacq, 2002, (2): 16-22.
- [17] 马青梅, 拉玛杰. 浅谈先秦两汉时期我国的漆器工艺 [J]. 青海师范大学民族师范学院学报, 2003, **14**(1): 14-15.
MA Qing-mei, LA Ma-jie. The lacquerware craft in Qin and Han dynasty [J]. J Minorities Teach Coll Qinghai Teach Univ, 2003, **14**(1): 14-15.
- [18] 朱君孝, 宋远茹. 试论秦始皇兵马俑的工艺技术渊源 [J]. 考古与文物, 2005, (2): 83-91.
ZHU Jun-xiao, SONG Yuan-ru. The origin of Qin Shihuang Terracotta Warriors craft technology [J]. Archaeol Cult Relics, 2005, (2): 83-91.
- [19] 启明, 许文昆. 兵马俑色彩保护密档 [J]. 文明, 2009, (12): 115-125.
QI Ming, XU Wen-kun. Secret archives of the Terracotta Warriors color protection [J]. Civilization, 2009, (12): 115-125.
- [20] 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, (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, (11): 37-47.
- [21] 张志军. 温湿度对秦俑影响情况的实验研究 [J]. 文博, 1988, (6): 76-78.
ZHANG Zhi-jun. Study on the influence the temperature and humidity on the Terracotta Warriors [J]. Relics Museol, 1988, (6): 76-78.
- [22] 廉鹏. 生漆的化学组成及成膜机理 [J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2004, **32**: 99-101.

LIAN Peng. Chemical composition and filming mechanism of the oriental lacquer[J]. J Shaanxi Normal Univ (Nat Sci Ed), 2004, 32:99-101.

2004:51-53.

QIAO Shi-guang. Complete works of Chinese traditional crafts—lacquer art[M]. Zhengzhou: Daxiang Press, 2004:51-53.

[23] 乔十光. 中国传统工艺全集——漆艺[M]. 郑州:大象出版社,

An exploratory study on the traditional craftsmanship of polychrome Terracotta Warriors and their flaking process

HE Shi-min¹, CHEN Hai-dong¹, RONG Bo³, ZHOU Tie³, ZHANG Hui¹, ZHANG Bing-jian^{1, 2}

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

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

3. Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site Museum, Xi'an 710600, China)

Abstract: The traditional crafts used for the polychrome terracotta warriors of the Qin Dynasty were investigated based on information currently available on these objects. Traditional craftsmanship information includes the use of pig blood in the lacquer layer, the lacquer formula, the pigment layer formula, the manufacture of lacquer and pigment and the selection of pottery. Based on this information, a simulated model is made to have a lacquer layer (35~68 μm thick), and pigment layers (red pigment, 20~50 μm ; white pigment, 55~70 μm ; green pigment, 50~70 μm ; and blue pigment, 55~65 μm). All these layers are about the same thickness as on the real terracotta warriors. The best pig blood concentration in the lacquer is 4%. Some glues are also used to apply the pigment layers: gelatin in water (1:32,) and egg white in water (1:2). The process of flaking of the pigment layers and the lacquer layer are simulated in the lab. The prepared samples provide a basic object to simulate the the process of damage, and can be used for further study of the decay mechanism and for conservation studies.

Key words: Qin Terracotta Warriors; Colored painting; Lacquer layer; Pigment layer; Formula; Traditional craftsmanship; Flaking

(责任编辑 谢 燕)

· 通 讯 ·

中国文物保护技术协会第八次学术年会在湖北宜昌召开

由中国文物保护技术协会主办,湖北省博物馆、宜昌市文化局承办,宜昌博物馆协办的中国文物保护技术协会第八次学术年会,2014年10月15日~17日在宜昌三峡工程大酒店召开。来自全国各地博物馆、高校及文保机构等150余名代表参会。国家文物局博物馆与社会文物司副司长罗静,中国文物保护技术协会理事长李化元,湖北省文物局副局长王凤竹,宜昌市政府副秘书长覃照等领导出席会议并分别致辞。

此次会议以“文物科技事业现状与展望”为主题,3天时间内组织了30余场学术报告。内容涉及古建筑摩崖石刻等不可移动文物和丝织品、纸张、漆木器等可移动文物科技保护,以及实验室考古、保护材料、检测技术、预防性保护等多方面。与会代表围绕年会主题,就各自在文物保护科技领域最新研究成果及思路进行了交流。

(徐方圆 潘小伦)