

# 中国古墨与现代墨元素成分研究

承焕生 何文权 姚惠英 汤家镛 杨福家

(复旦大学,上海 200433)

马承源 单国霖 钟银兰 王维达

(上海博物馆,上海 2002311)

**摘要** 对中国古墨(汉墨、明墨与清墨)与不同产地的现代墨元素成分作了对比分析。用离子背散射测定墨中常量元素 C、N、O 的含量,用质子激发 X 荧光法测定微量元素 K、Ca、Ti、Cu、Fe 等 10 种元素的含量。实验结果表明,古墨中微量元素 K、Ca 的含量比现代徽墨、沪墨高 10 倍以上,而现代徽墨与沪墨中元素 N 和 Au 的含量也有明显的差别。

**关键词** 中国古墨 现代墨 元素成分

中华民族历史悠久,文化遗产极为丰富,大量的古代字画是其中的一个重要部分。可惜其中不乏后人(或现代人)模仿的赝品。到目前为止,对真迹与赝品的鉴定都是由专家凭经验来进行的,即通过字画的外形(称为“望气”)来加以判断;采用科技手段来判别古画的真伪在国内还很少见到。采用核技术方法有可能研究和辨别古代书画的真伪,而且这些方法是无损的。如美国加州大学 Davis 分校采用高能质子的 X 荧光法研究了世界上第一部活字印刷的圣经,研究其中是否有些章节已被人篡改过。这项工作得到了有意义的结果。在复旦大学自然科学基金、国家自然科学基金资助下,复旦大学与上海博物馆合作,采用核技术对中国古墨进行了研究,即采用荧光分析法或质子 X 荧光分析法测定中国古墨、现代墨的常量与微量元素种类和含量,以期得到系统的规律性,进而来判定古画的创作年代。

## 1 实验方法

### 1.1 实验样品

古墨样品为上海博物馆部分藏品,共 12 种,(见表 1)。现代墨为目前市场上可以买到的产品,主要是上海墨厂(原曹素功制墨厂)和安徽墨厂(原胡开文墨厂)的产品。

表 1 古墨样品说明

Table 1 Description of the analyzed Chinese ancient ink

编 号	古墨种类说明	编 号	古墨种类说明
A1	宣统甲寅(1914)九月,徽州老胡开文广白氏制	B1	汉 墨
A2	大清乾隆年制御用墨	B2	清嘉庆肖阮元款
A3	光绪丙子(1876)春	B3	嘉 庆
A4	清胡开文云华氏	B4	明天启元年(1621)程天约藏
A5	清曹素功制	B5	清乾隆三十年(1765)汪节庵选
		B6	清同治乙丑(1865)和甫选烟,承志堂藏墨
		B7	清程君房墨

## 1.2 实验方法

采用卢瑟福背散射技术定量测定墨中常量元素 C、N、O 的含量,用质子激发 X 荧光分析定量测定微量元素种类及其含量。实验是在复旦大学串列加速器 9SDH2 上进行的,背散射分析采用 2.0MeV 的  $^4\text{He}^+$  离子束作分析束,散射离子用金硅面垒探测器测量。质子 X 荧光分析采用能量为 2.5MeV 的质子作为分析束,实验时,取样约 1mg,在高频灰化炉中经灰化处理,并加入元素 Y 作为定量分析的“内标”,经处理后的样品均匀滴在衬底 Mylar 薄膜上。样品产生的 X 荧光用 Si(Li)探测器测量,探测系统对 5.9KeV X 射线的能量分辨率为 162eV。

## 2 实验结果和讨论

用背散射测定了现代几种墨的主要元素成分,也测定了从上海墨厂得到的制墨主要原料油烟灰粒(桐油烟灰)和胶(牛皮胶)的主要成分,作为防腐(臭)作用而加入的中药添加剂则因未得到样品而没有测量。典型的墨的背散射能谱如图 1 所示,每种元素均用箭头标出。元素含量在表 2 中给出,由表 2 可知油烟粒的主要成分是碳,而牛皮胶中的主要成分是 C、N、O,这与蛋白质的结构相符合,它们所含的其他次要元素成分在表中也给出,其详细数值将在质子荧光分析结果中列出。在表 2 的测量数据中,上海墨厂的“101 油烟”与徽墨相比,N 的成分明显减少,反映了上海墨厂的墨用胶较徽墨为轻。实际书写时过重的胶浓度,将产生书法家所说的“滞笔”;但墨中用胶太少,则在书写大楷时,毛笔会储墨汁过少而感不便。在上述墨块中 C、N、O 的测量时,曾研究了不同部位元素成分的均匀性,对 C 而言,均匀性很好,其变化量在 3% 以内;而 N、O 的变化稍大,在墨中的上、中、下各部,其变化范围可在  $\pm 20\%$  左右。

表 2 用背散射测得的现代墨的主要元素含量, Wt%

Table 2 The main element contents of modern Chinese ink determined by Rutherford Backscattering (RBS)

样 品	C	N	O	总量	其他元素
油烟灰	97.46	0.51	1.95	99.90	Si, S, Ca, Fe
牛皮胶	66.37	22.10	7.58	99.06	Si, S, Ca, Fe, Zn
101 油烟 上海墨厂	89.70	5.70	3.30	98.80	Si, S, Ca, Fe, Zn
安徽胡开文 龙翔凤舞	86.64	7.65	4.28	98.64	Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn
安徽胡开文 茶墨	81.67	9.33	6.08	97.10	Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn
安徽胡开文 一生知己	66.67	10.94	10.84	88.40	Si, Na, P, S, K, Ca, Fe, Zn

用 PIXE 法测量古墨和某些现代墨中痕量元素的浓度,典型的墨的 PIXE 能谱如图 2 所示,图 2 中元素 Y 是作为“内标”而引入样品中的,原来的墨样均不含元素 Y,表 3 列出了 10 个微量元素的结果,除此之外,每种样品都有不同浓度的 Si、S、P、Cl 等元素,但实验发现,浓度值不够稳定,因而实际应用中较难用作分析标准,故未在表中列出。由表 3 可以看出,所有古墨中的 K、Ca 浓度都很高,约为现代墨的 10 倍;另外,元素 Sr 的浓度也大于现代墨,这些元素的浓度的不同可以作为辨认古代墨与现代墨的一个判据。上海墨厂生产的墨与安徽胡开文产品在元素 Au 的含量上也有很大的差别;上海墨厂为了提高字迹的反光效果,特意在墨中掺入了金(用金膜混入墨料中),因而在分析上海墨的墨迹中都测得了相当含量的 Au;但安徽墨则很少采用这一方法,墨中很少有元素 Au 出现。如果要分析古代字画,需要解决纸张本身的元素对墨迹的影响,因为纸张都用纤维素制成,都有元素 Si、K、Ca、Fe 等,即需要将墨迹中的元素信息分离出来,通常的纸不会含有 Au、Pb 元素,而 Au、Pb 等元素在不同的墨样中的含量变化较大,因此用它们来进行判别是比较理想的。

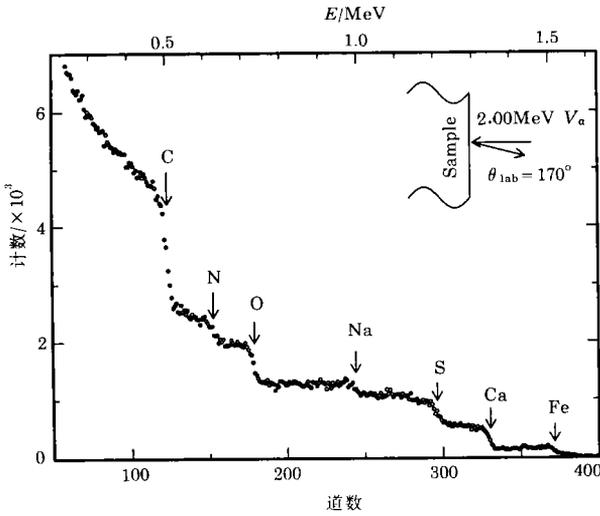


图 1 墨的氦离子背散射能谱

Fig. 1 A energy spectrum of He ions backscattered from Chinese ink

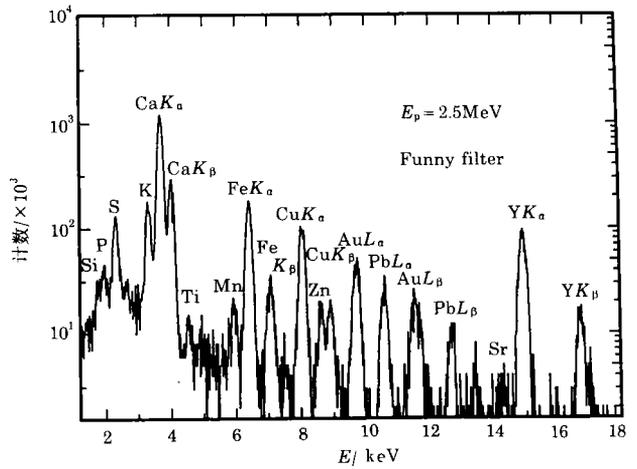


图 2 古墨样品的 PIXE 能谱

Fig. 2 A PIXE spectrum from an ancient Chinese ink

表 3 PIXE 法测得古墨和某些现代墨中痕量元素浓度,  $\mu\text{g/g}$

Table 3 The trace element contents of ancient and modern Chinese ink determined by PIXE,  $\mu\text{g/g}$

样品	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Sr
A1	690	9067	18	9	183	16	6	138	10	42
A2	1599	10346	31	16	210	105	42	0	259	11
A3	516	9302	12	6	134	3	3	0	0	17
A4	417	10688	20	6	162	42	14	0	6	26
A5	2163	13339	18	15	164	110	19	229	169	13
B1	2739	29162	803	90	4676	20898	274	57	812	101
B2	1626	13609	19	20	329	51	109	0	138	17
B3	834	11820	12	12	127	12	5	17	12	34
B4	2703	14501	25	20	261	525	35	0	39	52
B5	1938	11468	29	32	332	22	13	0	25	90
B6	1454	12543	16	12	123	5	5	5	0	50
B7	1294	9168	27	2	210	122	130	0	5	125
现代墨 上海 101	0	909	2	2	79	5	15	75	0	5
上海 国花第一	18	1261	4	3	83	12	29	66	57	4
胡开文百龙汇海	115	159	7	7	205	8	416	0	34	2
胡开文苍佩仿古	41	166	8	7	264	12	436	0	21	1
胡开文 壬午年	11	243	22	9	416	165	268	0	447	3
胡开文 青 墨	20	356	21	38	1968	19	223	0	24	8
胡开文 茶 墨	0	144	39	163	8001	13	379	25	628	
安徽 黄山松烟	20	126	9	10	394	3	302	0	13	0
安徽 一生知己	44	289	18	29	1673	24	143	0	66	3
安徽 龙翔凤舞	13	98	8	21	775	34	382	0	79	3

### 3 结 论

用背散射和 PIXE 方法定量测定了某些古墨与现代墨的主要元素与痕量元素成分与含

量,实验结果表明古墨与现代墨的某些元素(如 K、Ca)含量有很大的差异;徽墨与上海墨在某些元素含量上(N、Au)也有明显的差别。这些结果对于鉴别字画的年代将有一定的价值。

致谢:感谢上海墨厂在提供某些墨样及材料上的热心帮助。

### 参 考 文 献

- 1 汪森茂. 书法. 1987(3):35
- 2 杨福家,赵国庆. 离子束分析. 上海:复旦大学出版社,1985:25-53
- 3 Joseph Needam. Science and Civilization in China. V5 233-252
- 4 承焕生,何文权,汤家镛等. 中国古陶瓷的 PIXE 研究. Nucl. Instr. and Meth. B118(1996):377-381

## A study on the elemental compositions of ancient and modern Chinese inks

Cheng Huansheng He Wenquan Yao Huiying Tang Jiayong Yang Fujia

(Fudan University, Shanghai 200433)

Ma Chengyuan Shan Guolin Zhong Yinlan Wang Weida

(Shanghai Museum, Shanghai 200003)

### Abstract

This paper report the results of study on the elemental Compositions of ancient and modern Chinese inks. The ancient Chinese inks samples were made in Han dynasty, Ming dynasty and Ching dynasty. The modern Chinese inks samples were made in Shanghai and Anhui province. The main element composition of C、N and O are determined by Rutherford Backscattering (RBS) and the trace element concentration of K、Ca、Zn、Pb、Au、Ti、Fe are measured by proton induced X-ray emission (PIXE). Experiment results show that the trace element concentrations of K、Ca for ancient inks are as high as 10 times that for modern inks. The concentrations of N and Au for modern Chinese inks produced in Shanghai are apparently different from that of produced in Anhui province. These results are useful to the dating of Chinese painting.

**Key words** Chinese ancient ink Modern ink Elemental composition

---

1996-04-01 收到