

## 秦始皇兵马俑彩绘保护研究回顾

秦始皇兵马俑彩绘保护研究,是随俑坑的发掘而开始的,至今已近25年了。现逢彩绘保护国际研讨会召开之时,对秦兵马俑彩绘保护研究予以回顾,以便有助于文博工作者对其保护研究状况的了解。

秦始皇兵马俑三个坑内埋藏着真人真马般大小的兵马俑近8000件,这些兵马俑原来都通体绘有彩绘。由于俑坑在塌陷之前,曾遭受火焚和洪水的浸泡,以及塌陷以后,兵马俑被埋于潮湿的填土之中,受到地下有害介质的长期侵蚀,因而彩绘受到了很大的损害。出土时,附着在兵马俑体上的颜色残迹,也由于上述原因,已变得非常脆弱,暴露到自然空气环境下很快发生起翘、剥落(彩图1,1)。

为了妥善保护这些珍贵的彩绘残迹,在一号坑前五探方发掘期间,单炜、韩汝芬、李亚东等人就彩绘的物质成分分别进行了测试分析,单炜老师还对彩绘的加固保护进行了实验研究,并处理了一些俑头上残存的彩绘。在三号俑坑发掘期间,我和周铁对彩绘剥落原因进行了试验研究,采用研究出的综合保护工艺处理了一些俑上的彩绘残迹。1992年,陕西省文物局和巴伐利亚文物保护局开展了合作研究秦兵马俑彩绘保护的项目,中方人员先后有4次、9人次、累计16个月在巴伐利亚州文物保护局,与德方同事共同就兵马俑彩绘保护问题进行系统研究。下面就各阶段的保护研究情况予以回顾。

### 1. 一号坑前五探方发掘期间彩绘的研究和保护

这期间(1974年-约1982年)所做的工作,根据已发表的文献资料来看,有两个方面:一是对彩绘材料的调查;二是对彩绘加固的探索。在彩绘材料分析方面,除紫色和黄色颜料层以及底层物质未查明外,其它颜色层物质都已查明。在彩绘加固方面,最先采用大分子量的聚乙二醇(以下简称PEG)水溶液进行加固,效果欠佳,后来改用水溶或醇溶性聚丙烯酸酯类等加固剂进行加固处理,保护了一些俑头上的残存彩绘。综合来看,这时期做的工作还不够系统全面,尤其在彩绘的加固保护上,做的实验研究还不够充分,属于秦兵马俑彩绘保护研究的初期探索阶段。

### 2. 三号俑坑发掘期间彩绘的研究和保护

在三号俑坑发掘期间(1988年底-1989年9月),起初采用聚丙烯酸酯乳液对出土后的彩绘进行加固处理,但发现处理过的彩绘,在自然环境下,还会发生剥落。为了查明彩绘剥落的原因,对经过加固和未经过加固的一些彩绘陶残片进行了

跟踪调查,结果发现:环境湿度变化,引起彩绘陶片失水,与彩绘剥落有密切关系。为了证明这点,将一些未经处理的彩绘陶片分别放置于一系列相对湿度不同的恒湿器内进行干燥实验,结果表明:恒湿器内的相对湿度越低,彩绘剥落得就越快;在恒湿器内湿度高于93%R.H.的条件下,彩绘可较长期附着于陶基础上而不发生剥落。另外,调查发现,凡对环境湿度有影响的自然和人工因素都会加速彩绘的剥落。这时期,为了配合俑坑的展出,还探索出了潮湿状态下兵马俑的修复工艺。基于彩绘剥落原因的调查结果,结合潮湿状态下的陶俑修复工艺,提出了一套秦俑彩绘的综合保护措施,主要包括用水性加固剂加固、潮湿状态下仔细修复、稳定环境下缓慢干燥等,并对一些俑上的彩绘残迹进行了保护处理,取得了一定的成绩。但这阶段的工作,总的来看,还显得较粗糙,缺乏对彩绘保护问题的系统研究,也未能从根本上解决兵马俑彩绘的保护问题。

### 3. 中德合作以来彩绘的保护研究

自1992年中德合作以来,对兵马俑彩绘保护问题进行了全面深入的研究,取得了丰硕的成果:

#### 3.1 对彩绘构成和施彩工艺的研究

##### 3.1.1 彩绘构成

对彩绘构成的调查主要是通过显微镜技术进行的。调查结果表明:秦兵马俑彩绘在层次结构上很不统一:有的由一层生漆层和一层颜料层构成,这种结构类型的彩绘在秦俑彩绘中占绝大多数,并出现在除褐色涂层以外的各种颜色涂层当中;有的由两层生漆底层和一极薄颜料层组成,该类型主要出现在一些俑袍部的红色涂层上;有些由一层生漆底层和两层不同颜色的颜料层构成,这种类型主要涂在一些俑的脸、手或脚部;个别俑的局部涂层是由双生漆底层和双颜料层组成的;也有的彩绘仅由一或两层生漆层构成,这种纯生漆层涂层主要出现在甲俑的铠甲上以及某些俑的发髻和足履上。单层生漆层厚约0.03毫米;粉红颜料层最厚,0.09-0.20毫米;红色颜料层最薄,0.01-0.04毫米。

##### 3.1.2 施彩工艺

关于施彩工艺的调查是基于发掘现场的实际观察和对一些彩绘残片的显微调查得出的。观察结果表明:兵马俑彩绘是用涂刷法实施的(彩图1,2)。彩绘工艺过程是:第一步,用腻子对陶基础表面进行抹光处理(彩图1,3)。这一处理步骤具有部分性,并不是所有兵马俑都经过这一处理步骤。所有兵马俑在制作泥胎时,表面都经过抹光、压光处理,出窑后



绝大多数兵马俑表面细腻光滑,彩绘时就直接在陶表面进行,而对表面凹凸不平的,才采用这一处理步骤。第二步,在陶体或腻子表面通体涂刷1-2层生漆。第三步,配好与对象要求色调基本相符的颜料,用稀胶水调和均匀,平涂于生漆底层之上。有些部位,如表现皮肤和指甲盖等部位,一些俑涂了两层不同颜色的颜料层。第四步,对细部进行描画或晕染。例如,眉毛、胡须等。

### 3.2 彩绘物质成分研究

#### 3.2.1 底层物质成分研究

关于底层材料的构成物质,在中德合作项目开始之前,曾进行了一些分析、推测,结论不一:有人通过分析,判定为金合欢胶;有的认为是用明胶打底;有人根据我国的绘画传统,将其认为是我国古代特有的一种处理绘画材料的方法—施用胶矾水的痕迹;也有人提到过生漆材料,但缺乏科学检测依据。

中德合作项目开始以后,对底层的物质成分进行了多种科学分析。起初,将底层的红外谱图与新制漆膜以及可能用到的动植物胶的图谱进行比较,发现底层与新制漆膜的红外图谱非常相似。然而,由于底层在地下埋藏了两千余年,已经老化,老化过程的氧化作用会引起漆膜的红外光谱发生变化。鉴于这个原因,对底层又进行了更加细致的对比分析研究。选定的参考样品是与底层的时间相近、老化程度相当、具有确切出土时间和地点的徐州汉代楚王墓出土的漆棺上掉落下来的漆层。分析结果显示:它们的红外谱图几乎完全一致;热解气相色谱也显示出高度的相似性。结合底层对溶剂表现出的极强的抵抗能力以及底层与新制漆膜固态核磁共振波谱的相似性,从而证明底层是用生漆材料制作的。

同时,还对生漆成膜机理及其特性,以及生漆使用的历史进行了文献研究,认为用生漆涂饰兵马俑是完全可能的。

#### 3.2.2 颜料层物质成分分析

颜料物质成分分析主要是采用X-射线粉末衍射法和发射光谱分析法进行的。经过多次分析已明确了彩绘颜料的成分,归纳如表1。

表1. 彩绘颜料成分

颜 色	成 分
粉 红	磷灰石+朱砂*或铅白+朱砂或磷灰石+铅白+朱砂或铅白+朱砂+铅丹
红 色	朱砂*或铅丹
绿 色	石绿
蓝 色	石青
紫 色	朱砂+硅酸铜钡*或朱砂+硅酸铜钡+铅白(白垩)
黄 色	雌黄+磷灰石
白 色	磷灰石*或铅白
黑 色	炭黑

\*: 表示在兵马俑彩绘颜色成分分析中出现频率较大的成分。

从表1中可以看出,除紫色硅酸铜钡颜料外,其它颜料在我国古代绘画中普遍使用,并出现也很早。其中铅白和铅丹被认为是用化学方法制造的以外,其它颜料都是天然矿物颜料。

#### 3.2.3 颜料调和剂的分析

对于秦俑彩绘颜料调和时,可能使用何种调和剂,采用了微量化学分析法对其进行了试验研究。由于古代使用的颜料调和剂都是溶于水的有机质材料,并长期处于潮湿的地下,受地下水等因素的长期侵蚀和传输,调和剂已经分解并严重流失,加之受生漆底层的影响以及分析方法的局限性,该项分析未能得出具体结果,仅给出有动物胶和植物胶存在的初步结论。

### 3.3 彩绘损坏原因研究

彩绘损坏原因是基于对彩绘层损坏形式和在不同状况下(彩绘自身状况和环境状况)的损坏行为的观察得出的。其主要原因是老化的生漆底层在失水干燥过程中发生严重收缩,继而破裂、起翘或卷曲造成的。其次由于原有颜料调和剂老化或流失,颜料层结构变得松散,干燥时易于碎化、剥落。

### 3.4 彩绘加固保护的实验研究

寻找适当的保护措施,阻止彩绘剥落一直是秦兵马俑彩绘保护当中重点探讨的问题,尤其中德合作以来,对这一问题进行了大量的试验研究,使实验一步步地向成功逼近。中德合作彩绘加固问题方面的研究可分为下列四个阶段:

#### 第一阶段(1992年/1993年)

这阶段首先试验了各种加固剂加固彩绘的有效性和适用性。试验结果表明:仅通过涂刷加固剂的方法,只能防止具有较厚颜料层的彩绘的剥落,而对纯生漆层彩绘和生漆层上带有很薄颜料层类型的彩绘,这种只通过涂刷加固剂的方法,是达不到防止彩绘剥落目标的,彩绘在干燥期间,仍会产生较严重的剥落。鉴于彩绘剥落是在彩绘陶片失水干燥时才发生的,特别是当把彩绘陶片从高湿度环境中移到较干燥的环境下时,生漆底层快速失水,引起底层起翘、卷曲,从而连同其上的颜料层一起从陶基础上剥落下来。于是,采用了下列不同的失水方式进行了对比试验:

(1) 把经过加固处理的彩绘陶片,逐次置于由不同盐溶液控制的湿度系列恒湿器内,让其在环境湿度逐步微小降低的条件下缓慢失水,以减小彩绘层失水时的表面张力和生漆底层的收缩、变形应力。

(2) 将经过处理和未经过处理的彩绘陶片,先于-20℃以下进行预冻,然后置于冻干机的干燥室中进行冻干,以便彩绘陶片的内含水分通过升华方式扩散出去,防止底层变形、剥落。

(3) 为了使彩绘陶片的内含水分从表面蒸发变为其它覆盖物表面进行蒸发,以减慢彩绘陶片的干燥速率和避免内含水分从彩绘层表面蒸发时对脆弱的彩绘造成破坏作用,试验了包扎干燥法和沙浴去湿法。

以上这些试验结果均未能阻止生漆底层的起翘、剥落问



题。对其原因调查发现：1) 加固剂难于渗透生漆底层而进入到陶表面，只能通过底层边缘渗入少量加固剂，加固强度不足；2) 生漆底层干燥时产生严重收缩。在渗入加固剂的部分，产生许多裂纹，甚至出现起翘现象；在未加固住的部分，便发生严重起翘或卷曲。

实验结果还表明：非水溶性加固剂不适宜秦俑彩绘的加固，因其不能使起翘或卷曲的底层恢复原位或展平，并防障二次加固处理；比较好的加固剂是水性的鱼膘胶和聚丙烯酸酯乳液。

#### 第二阶段(1995年)

基于第一阶段的实验研究结果，这阶段的加固试验工作主要集中在探讨各种预处理剂对底层性能改善效果的研究上。该项工作分两种情况进行了试验研究。首先选用一系列试剂在生漆底层碎片上进行了试验。选用的试剂被认为可能具有下列某一性能：(1) 挥发时在彩绘层表面产生的张力远比水小；(2) 渗入底层后，将在其内部形成网状结构，起到固定和填充底层，减小底层干燥时的运动；(3) 具有影响底层内含水分扩散或保湿的性能，达到减缓干燥的作用；(4) 具有增塑的作用。方法是：将底层碎片直接浸入稀释或未稀释的试剂中，数天之后，取出展平在玻璃片上，通过视频全息摄影技术测量、记录处理试剂对底层性能的作用情况，并进行外观检查。结果表明：未处理的底层对湿度变化(94.5%-95.5%R.H.)产生的变形量是13微米，而用叔丁醇处理过的底层碎片的变形量是8微米；用甲基三甲氧基硅烷处理过的变形量是3微米；用PEG处理过的变形量为1-3微米等等。由此得出，对底层进行适当处理能够提供较好的保护效果。

为了使该项实验更接近实际情况，又在彩绘陶片上进行了试验。方法是先用试剂进行预处理，然后再进行加固，或是在加固剂中加入一定量的试剂。结果表明：用加有少量PEG200的加固剂处理过的彩绘陶片，其彩绘层可以保持稳定更长的时间。从而表明PEG200具有改善底层在干燥期间行为的作用。

#### 第三阶段(1996年/1997年)

由于在前阶段的实验中，在加固剂中加入少量PEG200获得了较好的保护结果，所以，这阶段的工作继续集中在寻找适当的防止底层收缩的方法上。考虑到在木材保护处理上施用的逐步处理法，以及通过浸渍渗透方式可以使加固剂更深更多地渗入到彩绘层和陶基础物中，本期实验采用PEG200和一些保护效果较好的加固材料进行了多种试验。实验结果表明：用PEG200作防收缩剂，聚氨酯乳液或聚丙烯酸酯乳液作为加固剂，通过逐步晋升PEG200浓度，并于第一步时加入加固剂溶液的分步处理法，具有钝化底层对环境湿度变化的敏感性和稳定底层的显著作用，可避免底层在自然环境下很快变形、剥落的问题。经过这种方法处理过的一些彩绘陶片，在室内环境下已放置了两年多时间，彩绘层仍较完好(彩图1, 4)。但陶片长时间处于潮湿状态，并且颜色加深。据研究，这主要是由于PEG200具有强烈的吸湿性和很低的蒸气压，从而降低了彩绘陶片内含水分朝外扩散的速率，使陶片在相当长时间内有较多水分的缘

故。推测经过长期缓慢干燥以后，陶和彩绘层的颜色将会恢复到自然状态。

#### 第四阶段(1998年)

鉴于经过PEG200处理过的彩绘陶片长期处于潮湿状态，推测可能将对兵马俑的修复和长期贮存构成影响。另外，由于生漆层的难渗透性，如何在达到有效加固强度的情况下，避免加固剂在彩绘表面的积累，保持其自然的外观状态。这些问题是本阶段研究工作探讨的重点。该阶段首先对经过PEG200处理过的彩绘陶片进行了环境湿度变化时其反应情况的实验。实验表明：用PEG200溶液通过浸入法处理过的彩绘陶片，在处于相对湿度约75%以上的环境下，强烈吸收空气中的水分，表面出现含PEG200的水滴。推测这主要是由于陶片结构内渗入了大量PEG200的原因。于是，采用了不同配方、不同步骤的敷渍渗透法进行了一系列的实验，取得了下列实验结果：

(1) 直接用纯PEG200试剂进行敷渍处理，会导致生漆底层发生严重起翘、卷曲。推测这是由于具有强烈吸湿性的PEG200很快吸收了生漆层结构内部的水分，导致其迅速脱水的原因。

(2) 在PEG200处理液中不可加入较大量的加固剂组分，否则加固剂会在彩绘表面成膜而发亮。适当的加入量为加固剂的固体含量在2%以下，并需在第一步处理中加入。

(3) 一般采取下列三步敷渍处理较好：第一步：聚氨酯乳液：PEG200:水=5:30:65；第二步：PEG200:水=60:40；第三步：纯PEG200。每步处理时间1-2天。并需在陶片潮湿状态下进行处理，当陶片较干燥时，处理前应先用喷水喷湿，否则，加固剂会在表面成膜，影响外观。

另外，为了检验陶片经过PEG200处理以后，是否会影响其粘接修复性能，用模拟陶片进行了试验。结果表明：处理过的陶片仍可实施粘接技术，对初始粘接强度也基本没有影响。

这期间，还积极探讨，以寻找其它更好的加固方法。采用易渗透的小分子量单体材料(PLEX6803-10)，通过晋升浓度的三步敷渍方式，使单体渗入彩绘层和陶表层，然后利用电子束引发内部聚合，取得了加固强度和外观状态均很好的保护效果(彩图1, 4)。

## 4. 结论

秦兵马俑彩绘保护课题，经过大量分析、实验，明确了彩绘颜色的成分、彩绘的有机底层是由生漆制作的；搞清了彩绘的剥落机理；基本找到了防止俑上残存彩绘剥落的加固方法。这为以后进行兵马俑彩绘的保护工作奠定了良好的技术基础。然而，兵马俑彩绘保护是一项系统工程，不仅仅是把彩绘稳定在残片上，还需要将处理过的残片恢复成完整的彩绘俑，并使其得到长久妥善保存。另外，发掘期间，防止脆弱的彩绘层剥离陶基础而粘于填土上，以及如何将一些粘于填土上的彩绘恢复到原来陶的位置上，等等。这些问题都需要今后给予认真关注，并进行积极探讨。

## Review of the Conservation of the Polychromy of the Terracotta Army

The polychromy on the 8000 terra-cotta warriors, which were originally coloured from head to toe has largely fallen off due to artificial and natural causes. The remains of the paint layers are very sensitive and react extensively when excavation takes place. Extensive research and work have been done in China and Germany to protect the valuable pigments that remain. Much headway has been made in this respect. This paper gives, from a

technological angle, a stage-by-stage review of the colour preservation and the progress made on the research of the polychromy of the warriors since their excavation. It includes components of their colouring, coating technology, causes of the damage and techniques for the protection from the environment. It also mentions some problems, which need further investigation. *See colour plate I.*