中国光学 Chinese Optics 核心期刊

古代纸质文物科学检测技术综述

阎春生 黄晨 韩松涛 韩秀丽 应超男 杜远东

Review on scientific detection technologies for ancient paper relics

YAN Chun-sheng, HUANG Chen, HAN Song-tao, HAN Xiu-li, YING Chao-nan, DU Yuan-dong

引用本文:
阎春生, 黄晨, 韩松涛, 韩秀丽, 应超男, 杜远东. 古代纸质文物科学检测技术综述[J]. 中国光学, 2020, 13(5): 936-964. doi: 10.37188/CO.2020-0010
YAN Chun-sheng, HUANG Chen, HAN Song-tao, HAN Xiu-li, YING Chao-nan, DU Yuan-dong. Review on scientific detection technologies for ancient paper relics[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(5): 936-964. doi: 10.37188/CO.2020-0010

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CO.2020-0010

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

近红外光谱法检测乙醇柴油主要性能指标
Detection of key performance indicators of ethanol diesel by the infrared spectroscopy method
中国光学. 2017, 10(3): 363 https://doi.org/10.3788/CO.20171003.0363

远程紫外拉曼光谱检测技术研究进展
Research progress of remote detection with ultraviolet Raman spectroscopy
中国光学. 2019, 12(6): 1249 https://doi.org/10.3788/CO.20191206.1249

采用五棱镜扫描法检测大口径平面镜的面形
Surface shape measurement of large flat mirrors using a scanning pentaprism method
中国光学. 2019, 12(4): 920 https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0920

应用最小偏向角法的液体折射率精密测试
Precision test technology of liquid refractive index using the method of minimum deviation angle
中国光学. 2019, 12(4): 826 https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0826

中红外光谱技术对乙醇汽油乙醇含量的检测
Determination of the content of ethanol in ethanol gasoline using mid-infrared spectroscopy
中国光学. 2017, 10(6): 752 https://doi.org/10.3788/CO.20171006.0752

眼科光学相干层析成像的图像处理方法
Image processing method for ophthalmic optical coherence tomography
中国光学. 2019, 12(4): 731 https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0731

文章编号 2095-1531(2020)05-0936-29

古代纸质文物科学检测技术综述

阎春生*,黄 晨,韩松涛,韩秀丽,应超男,杜远东
(浙江大学图书馆古籍特藏部, 浙江 杭州 310058)

摘要:全面论述了古代纸质文物包括纸张原料、墨、印泥和颜料等所涉及的各种现代科技检测技术与方法,主要分为成像法和波谱法两大类。成像法是包括透光、红外、紫外、X 射线、中子活化等展示样品表面或内部宏观信息的摄影法,X 射线、太赫兹、光相干等展示样品表面之下分层信息的层析成像方法,光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜等展示样品微观信息的显微成像方法。基于波与物质相互作用原理的具有指纹特征的波谱法则包括色谱、质谱、电子顺磁共振波谱、核磁共振波谱、X 射线光电子能谱、X 射线衍射谱、X 射线荧光光谱、分子荧光光谱、拉曼光谱、紫外-可见-近红外-中红外-太赫兹吸收光谱、高光谱等。研究表明,上述技术的综合应用、各取所长和相互印证是揭示纸质文物的制造过程、艺术特征、保存历史、病害情况、真迹与否及如何修复等重要问题的有力手段。

关 键 词:纸质文物;成像法;波谱法;光谱法;文物保护
中图分类号:O43; O65; G262 **文献标志码:**A **doi:**10.37188/CO.2020-0010

Review on scientific detection technologies for ancient paper relics

YAN Chun-sheng*, HUANG Chen, HAN Song-tao, HAN Xiu-li, YING Chao-nan, DU Yuan-dong
(*Library of Zhejiang University*, *Zhejiang University*, *Hangzhou* 310058, *China*)
* *Corresponding author*, *E-mail*: *yancs@zju.edu.cn*

Abstract: This paper comprehensively discusses all kinds of modern scientific and technological detection methods for paper raw materials, inks, inkpads, and pigments used in ancient paper cultural relics, including imaging and spectrometric technologies. Relevant imaging methods include photography, tomography and microscopic imaging methods. Photographic methods include light transmission, infrared, ultraviolet, X-ray and neutron activation photography to display macroscopic information on a sample's surface or inside. Tomography methods include X-ray, terahertz, and optical coherence tomographic methods to display layered information beneath the sample's surface. Microscopic imaging methods include optical, scanning electron, transmission electron and atomic force microscopic imaging methods to display the sample's microscopic information. Spectroscopy methods with fingerprint characteristics based on the principles of wave-matter interactions include chromatography, mass spectrometry, electron paramagnetic resonance spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray

收稿日期:2020-01-21;**修订日期:**2020-03-19
基金项目:国家自然科学基金(No. 61875172)
Supported by National Natural Science Foundtion of China (No. 61875172)

fluorescence spectrum, molecular fluorescence spectrum, Raman spectrum, UV-Vis-NIR-MID-THz absorption spectrum and hyperspectral methods. It shows that the comprehensive applications, complementary advantages and mutual confirmations of the above technologies are powerful means to reveal important traits of paper cultural relics, such as one's manufacturing process, artistic features, preservation history, disease status, authenticity, method of reparation, etc.

Key words: paper cultural relics; imaging method; wave spectroscopy method; optical spectroscopy method; cultural relics protection

1　引　言

古代纸质文物是人类文明的传承载体, 即使在图书数字化飞速发展的今天仍具有不可替代的地位, 其历史与文化价值不言而喻并且与日俱增, 因此, 对古籍的保护、修复与防伪具有非常重要的意义。“修旧如旧”是古籍修复的优先法则, 用现代高科技手段全面了解古代纸质文物和现代手工修复用纸的详细信息对于研究文物的制造过程、艺术特征、保存历史、病害情况、真迹与否、修复方案等具有非常重要的意义。

2　古籍文物四大要素

纸张、墨、印泥与颜料是构成古籍文物的四大要素。

2.1　纸　张

中华手工造纸源远流长, 所用原料也种类繁多。汉代以来的传统造纸原料[1-5] 主要有麻类(大麻、苎麻)、皮类(构皮、桑皮、青檀皮)、竹类(毛竹)和草类(稻、麦草), 近现代又增加了原木浆和龙须草等, 不一而足。

纤维丰富、廉价易得是原料可用来造纸的首要条件, 而加工处理的难易决定了原料使用的早晚。比如, 由于麻是熟纤维且纤维含量极高故制造容易, 树皮是生鲜纤维需要加强沤制、碱煮和捣洗才能将原料中的木素、果胶和色素等去除, 加工较难, 而竹皮纤维坚硬则更需倍加功力。

造纸工艺[6] 的由简到繁、不断发展, 也赋予了纸张不同的物理特征和时代烙印。例如汉代麻纸纸面纤维束多, 白度低且制作工艺原始, 到了宋代, 皮纸则经过了加蜡和砑光, 表面平滑、有细帘纹。

不同用途和不同工艺也使纸张成分有所不同。例如: 为了提高纸的紧密度、强度、光滑度和亮度, 可以用淀粉、松香等植物胶或明胶等动物胶对纸进行表面和内部施胶, 而用铅白、石膏、石灰水、高岭土等对纸面进行涂布; 为了增加抗水性和透明度可在纸上涂以白蜡、冰油、桐油等; 为了美观和特殊用途, 将纸用黄檗、槐花染成黄色, 用红花、茜草染成红色, 用靛蓝染成蓝色, 用紫草染成紫色等等; 为了防蛀, 在纸中加入川椒、百部、白矾、茅香、藿香、皂角等; 更有甚者, 将金、银装饰在纸面上以显尊贵与艺术追求。

描述纸张物理化学性能的参数主要有: 返黄值(GB/T26459-2011)、抗张强度(GB/T 12914-2008)、撕裂度(GB/T 455-2002)、耐折度(GB/T 457-2008)、酸度或碱度(GB/T 1545-2008)、表示纸张添加碱性物质量的碱储量(GB/T 24998-2010)、表示纸浆硬度或纤维原料蒸煮过程中去木素程度的高锰酸钾值(GB/T 1547-2004)、表示纸浆中具有还原性物质(氧化及水解纤维素、木素、糖等)含量的铜价(GB/T 5400-1998)等, 其中括号内是测量该参数的国家标准。

2.2　墨

墨是古籍文字及书画的重要载体。始于汉代、利用松木烟炱制成的松烟墨是我国人工制墨最为重要的一种墨品[7], 其制作过程由烧烟取煤、掺胶加药及和药成形三大部分组成, 生长年代较久、含松脂较多的松材为上等原料, 其采取平面、立式、卧式、“竹棚窑”式等方法烧取。动物胶是制墨中最重要的因素, 具有使墨粘结成形、不易沉淀、增加书写润滑度和光泽的作用。

加药就是在墨中添加中药[8]，明代沈继孙的《墨法集要》就加药对纸张增光、助色、取香、助胶力、令墨色不退以及保存长久等功效进行了全面的科学论述。例如楮皮可以解胶益色，藤黄等可以令墨至坚，地榆等可以助色，皂角可以除湿气，仁青黛等可以去胶色，川乌头可以使胶力不尽，酸石榴皮可以使砚中迟散等。但加药过多会损坏墨色或使墨腐败。

和药成形主要包括和料、杵捣、压膜、晾墨、打磨、填字等步骤，其中的烟胶比例及加药种类一般都为各墨坊的不传之密。

除松烟墨外，中国历史上还出现过油烟墨、漆烟墨、松油墨、松脂墨、朱墨等。而国外还利用黑土、木材热解碳、结晶碳、焦炭、火焰碳等制作炭黑原料[9]。由于加工原料和工艺的不同，碳黑的主要成分除碳之外，还含有其他成分，碳黑的成分具有时代特征。现代制墨多用提炼石油后的重油烟。

2.3 印 泥[10-11]

古人封缄用泥，泥上盖印，故叫印泥，作为印章的载体在不同的历史时期，其材质、外观、用途、篆刻形式等各有不同。秦汉多用青泥封于简牍绳结处，东晋在纸张文献中出现了“朱印”和“骑缝印”，到了隋朝，扩大了印面、使用小篆阳文、开始凿有背款以纪时并用更加粘稠的蜂蜜代替白芨水调制印泥，唐代出现了书画鉴藏印并且书画收藏者开始自行研制印泥，宋代书画款印成为书画作品的有机部分、印谱普及其印风极具多样化，元代出现了蓖麻油调制的“油印”，而现代则使用由红粉和黄粉制成的仿朱砂印泥，上世纪80 年代美、日等国则研制出了“原子印油”。

从秦汉时期由黏土制成的印泥，到东晋由朱砂和白芨制成的“水印”，到元代由蓖麻油、胭脂、艾绒、红花、白芨、苍术、川附子、白矾等制成的“油印”，再到现代用红粉、黄粉、蓖麻油、陶土、艾绒、乙萘酚、石碳酸等制成的“仿朱砂印”以及西方用大红粉、金光粉、耐晒红、永固红、立索尔红、酞菁黑、酞菁蓝、蓖麻油等制成的“原子印油”，印泥的成分随时代的不同而各具特色。

2.4 颜料特性[12-14]

用于绘画的颜料多为色彩持久、原料丰富的天然矿物颜料。唐宋时期主流的中国画是用色考究的工笔画，唐代张彦远《历代名画记》中记载的颜料多达 72 种；宋朝以后，只用些许透明和矿物颜料的水墨画成为主流，元代王绎《写像秘诀》中记载当时的颜料仅有 30 余种。中国文物上常用的红色颜料有朱砂、红赭石、赤铁矿和铅丹等；黄色颜料有雌黄、雄黄和黄赭石等；蓝色颜料有石青、群青、青金石、钴玻璃粉、汉蓝、汉紫、靛蓝和普鲁士蓝等；绿色颜料有石绿、孔雀石、氯铜矿、巴黎绿和绿土等；白色原料有白铅矿、铅白、石膏和钡白等。

3 古代纸质文物检测技术

古代纸质文物特征除了本身的 4 大要素特征之外，还有在漫长保存过程中所经历的酸化、水解、老化、污染、霉变、虫蛀等变化特征[15]。纸质文物现代科技检测方法主要有成像法、波谱法和光谱法 3 大类。

3.1 摄影法

3.1.1 透光摄影法

对纸质文物进行正面光照摄影一般可以完美地展示文物表面的细节特征，而巧妙利用背面光照方式的透光摄影则可以在不借助于实验室高端仪器的情况下呈现薄胎瓷器、玻璃器、玉器、书画等文物内部被表面掩盖的修改信息和破损痕迹，如图 1 所示的故宫博物院藏《弘历书习字诗卷》的透光摄影[16]，可以清晰再现当时乾隆皇帝在珍贵的宋纸上刮去原来的书法重新再写的痕迹，原来的字迹清晰可辨。

(a)

(b)

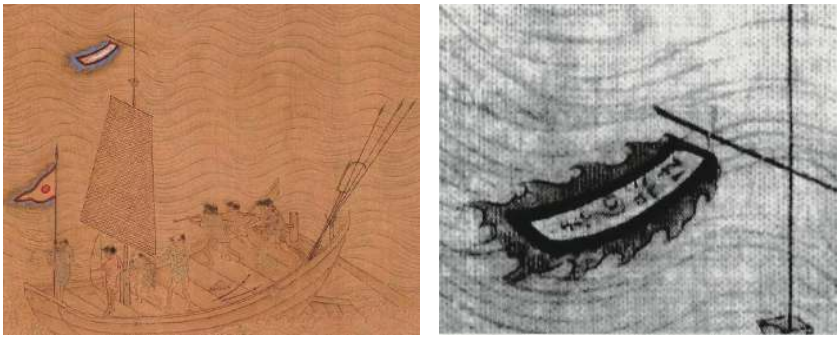
图 1　故宫博物院藏《弘历书习字诗卷》的直射光拍摄图(a)和透射光拍摄图(b)[16]

Fig. 1　Photographs of direct light (top) and transmitted light (bottom) of the "Hongli Shu Xizi Poems" in the Palace Museum[16]

3.1.2　红外线摄影法

包括透光摄影在内的普通摄影是文物检测中简单方便的入门级方法, 虽然能够展示文物表面和内部的诸多宏观细节, 但其局限性也非常明显, 由于普通摄影只使用了宽广电磁波谱中极为狭窄的可见光波段, 其感知信息的能力相当有限。扩展工作波段是改善摄影功能的重要举措, 比如向长波长的红外波段扩展。普通数码相机去除衰减红外光的低通滤光镜, 增加衰减可见光的高通滤光镜, 便具有了红外线摄影的功能。与可见光相比, 红外光对物体具有更好的穿透能力, 利用墨迹、颜料、印章等与纸质本底对红外线吸收的差异较大这一特点, 可以将书画表面模糊的或被覆盖的信息重现出来。

在图 2 所示的东京大学史料编撰所收藏的绢本《倭寇图卷》中, 旗幡上的“弘治四年”的墨迹被涂白。后来, 利用红外线摄影使白色涂覆物下面墨迹中碳的吸收增强而清晰显现出来, 这为该图卷鉴定为 16 世纪中期明军与倭寇交战的作品提供了重要的年代佐证[17]。另外, 红外线摄影还可以利用不同颜料的光吸收特性不同在一定程度上对颜色接近而成分不同的颜料进行定性的成像鉴别, 比如区分书画上的天然石绿(呈黑色)和人造合成石绿(呈白色)[18]。



(a)　　(b)

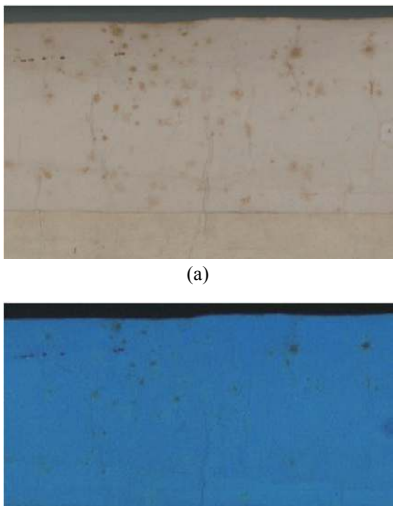
图 2　《倭寇图卷》局部(左)及其红外线摄影图(右)[17]

Fig. 2　Part of "Wako-zukan " (left) and its infrared photography (right)[17]

3.1.3　紫外线摄影法

红外线摄影法虽然可以再现很多普通摄影无法呈现的信息, 但红外光子能量低, 许多物质不足以被其激发而显现出来, 于是就有了向低波长波段扩展的紫外线摄影法。

紫外线摄影法分为紫外反射摄影和紫外荧光摄影两种。前者利用配置紫外滤光镜的紫外数码相机直接拍摄物体反射的紫外光; 后者利用普通数码相机拍摄紫外光源照射物体产生的荧光。两种方式都需要在暗室中进行长时间曝光微距手动拍摄。紫外线摄影广泛应用于刑侦中, 如鉴别复杂背景下的指纹等, 利用墨与印泥对紫外线因吸收不同而导致的呈色差异, 可以鉴别文件或书画中墨和章的先后次序, 另外紫外线摄影还可以识别由于保存环境潮湿而产生的肉眼不可见的霉菌。图 3 为张大千的《云山高士图》的局部正光摄影图, 紫外线摄影图由图 3 可见, 局部紫外线摄影中发现霉菌产生的荧光已布满整个画面[18], 需要尽早改善收藏环境。紫外线荧光摄影还可以展现书画或壁画残缺及修复的痕迹 [19]。



(a)

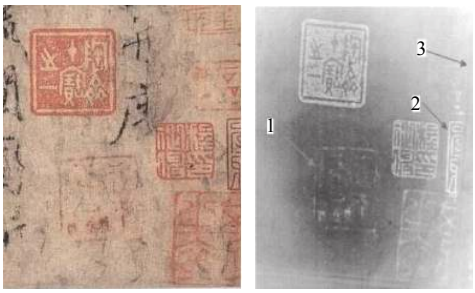
(b)

图 3 张大千《云山高士图》局部正光摄影图(上)和局部紫外线摄影图(下)[18]

Fig. 3 Zhang Daqian's partial orthophotograph of Yunshan Gaoshi Picture (top) and partial ultraviolet photograph (bottom)[18]

3.1.4 软 X 射线摄影法

与紫外光相比,X 射线是光子能量更高,波长更短的光,对物质具有极强的穿透性。X 射线在物质中的衰减系数$\mu \approx \lambda^3 Z^3 \rho$与 X 射线的波长$\lambda$、物质的原子序数 Z 和密度$\rho$有关,因此,很容易将书画上的墨迹、颜料、印章及污迹等与低密度的纸质本体区分开来,达到图像增强的目的。图 4 中唐代书法家虞世南所书的《汝南公主墓志铭》上的印章由于朱砂(HgS)与纸张纤维密度的差异而得到了图像增强(如 4(b)中标记 1 处)[20],标记 2 处显示该不完整印章被裁切了而非覆盖,标记 3 处显现了装裱线。



(a) (b)

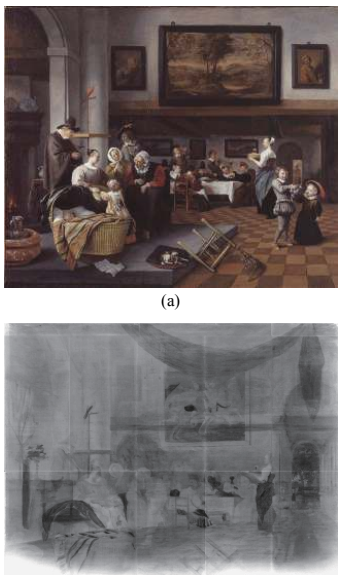
图 4 《汝南公主墓志铭》中印章局部原图(左)及 X 射线摄影图(右)[20]

Fig. 4 Partial original picture (left) and X-ray photography (right) of the seal in the epitaph of Princess Runan[20]

3.1.5 中子活化放射自显影法

与作为电磁波的不带电、无磁性且无静止质量的 X 射线相比,来自于原子核内部的不带电但有质量和磁矩的中子可以与同位素发生核反应,以进行中子活化分析。当核反应堆产生的中子被具有不同半衰期的样品中同位素的原子核所俘获形成激发态的复合核时,可以通过核反应退激发放射出特征 γ 射线,因此可以进行高灵敏度的元素分析。根据被测元素的半衰期选择适当的时间窗口便可以对该元素在样品中的分布进行成像,称为中子活化放射自显影。中子活化分析在考古中通过用于对陶瓷、金属器、土壤等微量或痕量元素的测定来进行源产地和断代分析。书画方面,国外主要用其进行油画上的微量元素测量以研究油画的颜料使用及分布、创作过程和修改痕迹等信息。

在荷兰艺术家扬·斯汀的油画“老人歌唱,年轻人歌唱”中(图 5 彩图见期刊电子版)[21],其琥珀色的颜料中含有半衰期为 2.6 个小时的^{56}Mn,蓝铜矿和孔雀石颜料中含有半衰期为 13 个小时的^{64}Cu 等同位素,对^{56}Mn 同位素进行了中子活化成像,结果如图 5(b)所示。由图 5(b)可清晰看出用 X 射线摄影法无法发现的大幅修改的痕迹。



(a)

(b)

图 5 荷兰艺术家扬·斯汀的油画“老人歌唱,年轻人歌唱”原图(a)及其中子活化放射自显影图(b)[21]

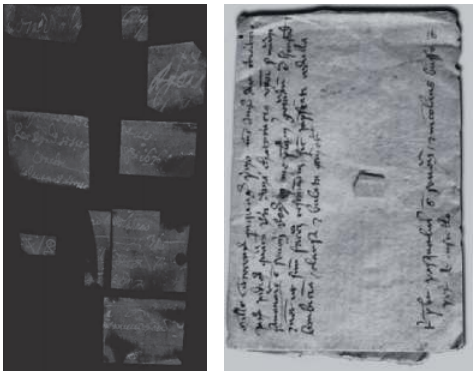
Fig. 5 Original picture of Dutch artist Jan Sting's oil painting " As the old ones sing, so the young ones pipe" (top) and his neutron activated radiography (bottom)[21]

3.2　计算机层析成像方法

上述的摄影技术只能得到样品的二维信息，而基于断层扫描原理的层析成像技术则可以重建样品的三维信息。层析成像的实质是先用一定的信息载体 (如光及各种射线等) 扫描并提取被测对象的相关信息，得到足够的投影数据，再反向求解这些数据，从而还原被测信息的过程[22]。

3.2.1　X 射线层析成像法

X 射线层析成像是最早实现的 CT 技术，由于 X 射线具有很强的穿透力，在生物医疗及工业领域具有广泛的应用，但在书画中的应用还很少。利用由焦斑为 6 μm 的低功率微焦 X 射线管和像素尺寸为 127 μm、光敏面积为 25 cm×20 cm 的大动态范围 X 射线平板数字探测器组成的 X-CT 设备，对威尼斯国家历史档案馆的折叠很多次的单页手稿和装在信封中的 1351 年的一份遗嘱进行测量[23]，结果如图 6(彩图见期刊电子版)所示。可见，采用 X 射线层析成像法可以对其富含铁的字迹实现清晰的图像重建，但若折叠的层数太多，则无法重现。



(a)　(b)

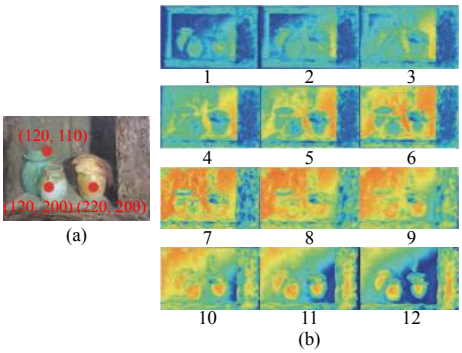
图 6　威尼斯国家历史档案馆折叠多次的单页手稿(a)和 1351 年装在信封中的遗嘱手稿(b)的 X 射线 CT 重建图像[23]

Fig. 6　X-ray CT reconstruction images of the folded single page manuscript (a) and the closed will manuscript dated 1351 (b) from the National Archives of history of Venice[23]

3.2.2　太赫兹层析成像法

虽然 X 射线层析成像具有很多优点，但其会产生对人体有害的电离辐射，而介于红外和微波之间的远红外光波段(0.1~10 THz)的太赫兹波，具有比红外光穿透性强、比微波空间精度高及不产生电离反应等诸多优点，在油画、壁画、多层手稿等文化遗产的物质分析、内部结构及保存状态的研究中得到越来越多的应用[24-25]。太赫兹成像从原理上可分为连续波调频及时域反射两种，分别利用扫频导致的参考波与信号波的频率差以及太赫兹脉冲的飞行时间确定其信号深度，结合二维平面扫描可重建样品的三维信息。

图 7 是用 90 GHz 频率调制的 0.23~0.32 THz 的太赫兹收发探头对故宫博物院收藏的现代油画的太赫兹层析成像图[26]。以等间隔(0.5 mm)从 0 到 6 mm 深度进行太赫兹层析成像，如图 7 中 1~12 所示。可以清晰地看到，该油画在 3 个星期的创作中，从整个帆布到中间区域再到壁橱，颜料在不同时间、不同位置逐渐累积的过程，每个阶段都在颜料上产生了微小的不规则的界面，使得太赫兹波的反射信号会发生变化。图 8 是利用了重复频率为 76 MHz、脉宽为 50 fs 的钛蓝宝石激光器激发 InAs 半导体产生的时域太赫兹波，重现了被颜料覆盖的铅笔素描图像[27]。该方法可以用来揭示油画的石膏和油漆下面的草图，以了解画家原始的构思与创作。



(a)　(b)

图 7　油画原图(a)及其太赫兹层析成像图，深度 0−6 mm，间隔 0.5 mm (b)[26]

Fig. 7　oil painting (a) and its terahertz tomography, depth 0−6 mm with an interval of 0.5 mm (b)[26]

(a)　(b)　(c)

图 8　(a)样品图(油漆层覆盖一个铅笔素描草图)；(b)透射太赫兹像；(c)反射太赫兹像[27]

Fig. 8　(a) Photograph of the sample (paint layers covering a pencil sketch); (b) transmission THz image; (c) reflection THz image.[27]

3.2.3 光学相干层析成像法

相比于太赫兹层析成像技术，光学相干层析成像技术（OCT）发展更早且更加成熟。OCT 基于白光干涉原理，利用迈克尔逊干涉仪对样品纵深方向进行扫描与图像重建。由于光源相干长度短使其纵向分辨率可达微米量级，成像深度在毫米之上，配合二维扫描可实现样品表面的三维图像重建。纵向逐点扫描的时域 OCT，其纵向分辨率不随深度增加而减小，而通过傅立叶变换实现的纵向信息并行获取的谱域和频域 OCT 则大大提高了成像的速度。OCT 技术在生物医疗领域，如眼睛视网膜、皮肤等生物表皮组织的二维及三维成像方面具有重要应用。书画方面，国外主要对油画表面清漆层、颜料层、底图等各层的分布、修改或破损信息进行成像研究[28]，

对严重损坏的 18 世纪板画的 OCT 成像（图 9 彩图见期刊电子版）发现[29]，画中 *A* 处上半部分覆盖有约 90 μm 的清漆，而在下半部分的漆则完全脱落了，由 *B* 处下面的画布可以看到清漆层并不是原来就有的，而是画表面颜料脱落后补上去的。国内，则用于对壁画进行检测，如对唐朝武惠妃墓壁画——《高髻持如意仕女图》的 OCT 检测[30]，清晰分辨出了壁画的层状结构、颜料层的厚度及平滑程度、颜料变形及脱落等病害信息以及修补的效果。

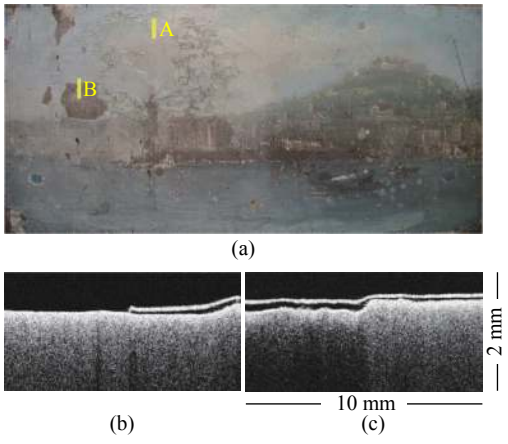


图 9 18 世纪板画原图（a）及其沿 A 线段（b）和 B 线段（c）的 OCT 重建图像[29]

Fig. 9 18th century panel painting (a) and its OCT reconstruction images along line A (b) and B (c)[29]

3.3 显微成像方法

无论摄影法还是层析成像技术一般只能再现样品表面或内部的宏观信息，如果要进一步提高其空间分辨率，则需要借助于各种显微技术了。

3.3.1 光学显微镜

基于光学放大成像原理的光学显微镜，是最基本的光学检测仪器，其放大率最高可达 1500 倍左右，广泛应用于各种文物的显微观察中，是观察文物表面细节特征的有力工具。纸质文物和修复用手工纸的造纸原材料可以通过显微观察纤维特征来进行辨别[31]，但需要取样并染色。最常用的赫氏染色剂（碘染色剂）与不同纤维作用呈现不同的颜色，如：麻、棉浆呈酒红色；树皮浆呈暗酒红色；生料竹浆呈黄色；熟料竹浆呈蓝紫色；草浆呈蓝紫色等。另外，不同纤维具有不同的形态特征，如草浆中含有大量锯齿状表皮细胞，树皮纤维中常含有生草酸钙晶体等，以此而建立数据图库可判断纤维的种类[32]。图 10 为康熙 24 年武英殿版《古文渊鉴》残片的染色显微图，由图 10 可知，其可以清晰分辨出造纸纤维、纤维胶质膜以及草酸钙晶体等结构[33]。

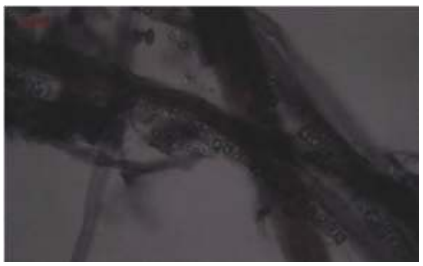


图 10 武英殿版《古文渊鉴》残片的染色显微图[33]

Fig. 10 Stained micrograph of the fragments of Wu Yingdian's "Gu Wenyuan Jian" [33]

3.3.2 偏光显微镜

与普通显微镜相比，偏光显微镜增加了一个使入射光成为线偏振光的起偏器和一个检验出射光偏振态的检偏器，可以进行单偏光（光路仅有起偏器）和十字偏光（起偏器与检偏器偏振方向正交）观察，前者可以观察各向异性物质的双折射，后者的检偏器使双折射光线变成 4 条，还可以观察物质的消光及干涉现象。偏光显微镜可以对具有双折射性的矿物、植物如书画颜料等各向异性物质进行研究和鉴别[34]，可以不需要染色即对纸张纤维细节进行直接观察，这是普通光学显微镜无法做到的。

图 11（彩图见期刊电子版）是西夏塔龛千佛图唐卡颜料的偏光显微镜图[35]。由图 11 可知：根据朱砂在正交偏光下呈深红色且呈四次平行消

光, 而铅丹在正交偏光下呈蓝绿消光, 由此可判断边框红色是朱砂和铅丹混合颜料, 背景红色为朱砂颜料; 根据靛蓝在单偏光下呈淡蓝色, 而在正交偏光下有较弱淡绿色消光, 可判断蓝黑和蓝绿颜料是靛蓝; 根据铅白在正交偏光下呈淡黄色, 有消光现象, 可判断白色颜料是铅白; 根据炭黑在单偏光下呈黑色, 正交偏光下全消光, 判断黑色为炭黑颜料, 与拉曼光谱测试的结果完全符合。

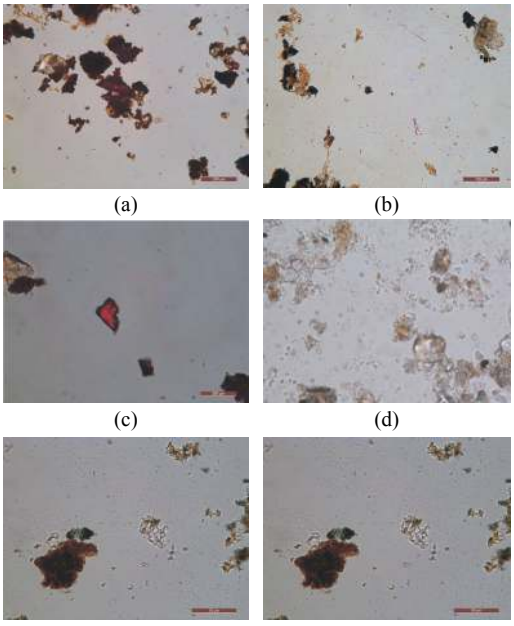


图 11　西夏塔龛千佛图唐卡颜料偏光显微图[35]: (a)边框红; (b) 蓝绿; (c)背景红; (d)白色; (e)蓝黑; (f)黑色

Fig. 11　Polarized light micrograph for Thousands Buddha Tangka of Xixia Pagoda Niches[35]: (a) red on border; (b) blue green; (c) red on the background; (d) white; (e) blue black; (f) black

3.3.3　扫描电子显微镜

光学显微镜[36] 由于受到衍射极限的限制, 成像分辨率最高在亚微米左右, 最常用的提高分辨率的工具为扫描电子显微镜(SEM)。

SEM 利用一束极细的电磁透镜系统聚焦的高能电子束轰击真空中的样品表面, 使原子核外层价电子受激而脱离原子变成距样品表面 5~10 nm 的自由电子(二次电子), 能够有效显示纸质文物纤维、颜料、涂料、病害等样品表面的微观形貌[37]。SEM 法得到的是样品表面的立体三维图像, 其视场深度为几百纳米, 工作距离为 5~10 nm, 分辨率可达亚纳米量级。图 12(彩图见期刊电子版)中莫高窟 107 窟壁画的疱疹[38](图 12(a)中的小颗粒)以及 1588 年西班牙书[39] 纤维结构的电子显微三维立体图像清晰可见。SEM 的另一个优点是具有自带的能谱仪 EDS, 通过检测电子轰击样品后产生的特征 X 射线(不同元素其波长不同)来进行样品微区的元素分析和成分识别。

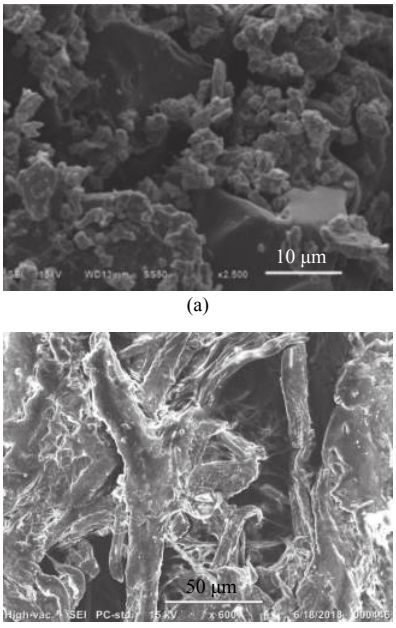


图 12　扫描电子显微镜图: (a)莫高窟 107 窟疱疹平面图显微图[38]; (b) 1588 年西班牙书封面显微图[39]。

Fig. 12　Scanning electron microscopy: (a) micrograph of herpes on the 107th hole in Mogao Grottoes[38]; (b) micrograph of the cover of Spanish books in 1588[39]

图 13(彩图见期刊电子版)是用库赛姆(COXEM)EM-30 Plus 台式扫描电镜扫描的棕色手工封皮纸的 SEM 图和能谱分布图, 其中的 C(红色)和 O(绿色)元素是纤维素的主要成分, 其分布比较均匀, 而 Ca(洋红色)元素有两块比较集中, 可能是沤制过程中石灰水 $Ca(OH)_2$ 的残留。

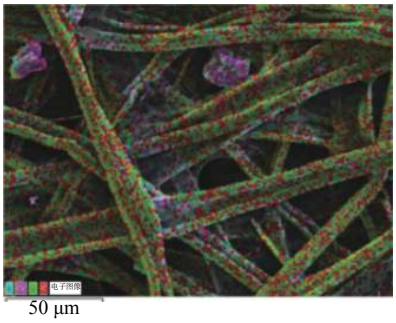


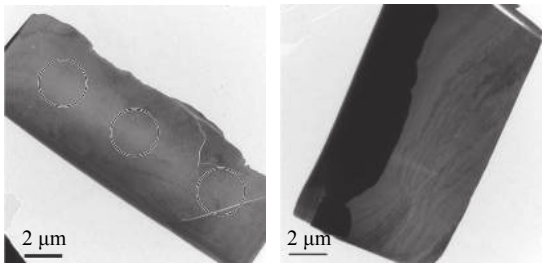
图 13　手工封皮纸扫描电子显微镜图像

Fig. 13　Scanning electron micrograph of manual cover paper

3.3.4 透射电子显微镜

透射电子显微镜(TEM)比 SEM 具有更高的成像分辨率和微区微量元素分辨能力。与普通光学显微镜的原理相似, TEM 用电磁透镜聚焦电子(加速电压为 2000 kV 时电子的德布罗意波长约 0.002 nm)。为了减小球差, TEM 的孔径角是普通显微镜的 1%, 其分辨率仍可达 0.2 nm 量级, 景深较大, 可以观察纸质文物样品中颜料、墨等物质的内部纳米结构。

图 14 是用聚焦离子束(FIB)制样的法国时期梵高画的 TEM 图[40], 其中 14(a) 中 3 个圆形区域的成分是重晶石单晶(白色颜料), 图 14(b) 则可见条纹状的内部纳米结构。作者发现梵高不同作品中硫酸钡(天然重晶石提纯物)的形态和组分以及锶的含量差别很大, 证明其重晶石原料的产地不同, 这是作者采用 SEM 所检测不到的。

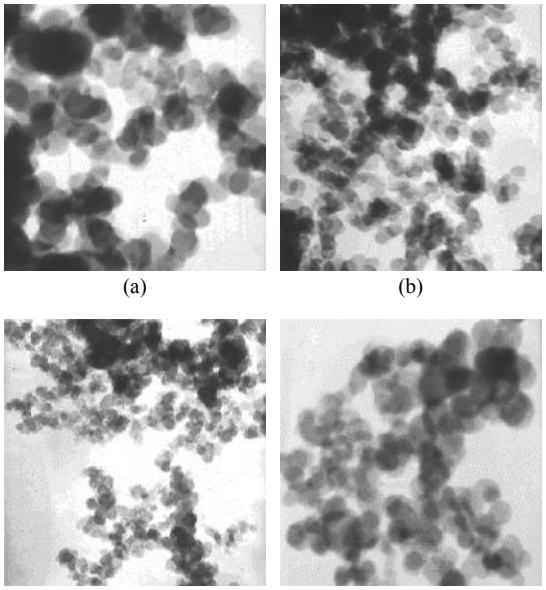


(a) (b)

图 14 法国时期的梵高画: (a) 244/4“三色紫罗兰的篮子”; (b)546/9“高更的肖像”的透射电镜图像[40]。

Fig. 14 Van Gogh's paintings in the French period: (a) 244/4 "Basket of Pansy Violet"; (b) transmission electron micrograph of 546/9 "Portrait of Gauguin"[40].

TEM 超高的分辨率还可以用于对纳米颗粒进行直接成像以通过其形态鉴别墨的种类。图 15 为标准松烟(a)、油烟(b)、炭黑(c)颗粒和江西南昌雷鋆墓出土的墨锭颗粒(d)放大十万倍的 TEM 对照图[41]。可以看出: 松烟颗粒边缘较光滑、近球体、尺寸不均一; 油烟和炭黑颗粒粒度较小、尺寸较均一, 前者近球体与松烟颗粒相似, 而后者为较不规则的圆形和椭圆形, 颗粒边缘有棱角, 由此可判断此古墨锭为松烟墨制成。另外, TEM 还用来分析古书画中氧化锌纳米颗粒添加剂对抑制霉菌生长的作用[42]。



(a) (b) (c) (d)

图 15 透射电镜照片(×10 万)[41]: (a)松烟颗粒; (b)油烟颗粒; (c)炭黑颗粒; (d)古墨颗粒

Fig. 15 Transmission Electron Microscopy Photo (×100 thousand)[41]: (a) turpentine soot; (b) oil soot; (c) carbon black; (d) ancient ink.

3.3.5 原子力显微镜

SEM 和 TEM 一般需要真空环境, 而原子力显微镜(AFM)则可以实现现场无损测量。AFM 利用亚微米的针尖对样品进行近场扫描, 探针受到的原子力与逼近距离有一定的数学关系, 可以对样品表面进行显微成像。AFM 有接触和轻敲两种工作模式, 分辨率可达 1 nm 量级。AFM 可提供反映样品表面结构及粗糙度的形貌图和反映样品表面化学组成、粘附力及弹性的相图, 在造纸行业中常被用来测量造纸纤维的表面形貌和力学特征[43-44]。AFM 可以对油画和纸张纤维的老化状态进行评估。

图 16(彩图见期刊电子版)利用 AFM 对艺术颜料中常用的亚麻籽油的降解与老化进行了研究[45], 可以看到, 经过室温干燥后储存在暗室的含有无涂层锐钛矿的亚麻籽油颜料表面平整光滑, 而经过紫外光照射加速老化后的颜料表面则比较粗糙。AFM 对在 80 ℃、65% 湿度环境下经过 49 天加速老化的纯纤维纸的显微成像结果表明[46]: 随着老化天数的增加, 纸张表面纤维素越来越多地被非均匀分解成纤维束。

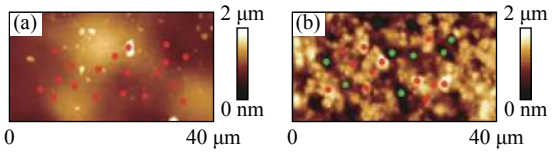


图 16　含无涂层锐钛矿的亚麻籽油颜料的原子力显微图: (a)室温干燥 14 天, 暗室储存; (b)室温干燥 14 天, 然后紫外光照[45]

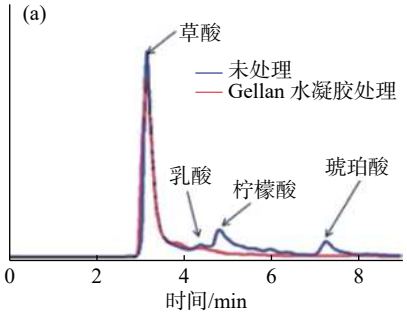
Fig. 16　Atomic force micrograph of linseed oil pigmented with uncoated anatase after (a) drying under ambient conditions for 14 days and dark storage; (b) drying under ambient conditions for 14 days followed by exposure to UV[45].

3.4　波谱技术

和成像法给出样品直观图像不同的是, 波谱法给出的是基于物质与波相互作用原理的具有精确鉴别物质成分能力的指纹曲线。

3.4.1　色　谱

色谱法又称为层析法, 是指被测样品作为溶质随流动相(液体或气体)在固定相(如柱、纸、薄层等固体)中流动的过程中。不同溶质由于和两相的亲和力不同, 而具有不同的移动速度, 从而可在空间上分离, 形成色谱图。一般和质谱联用, 广泛用于文化遗产的材料分析中, 如分析绘画中的蜡和树脂等有机粘合剂、天然及合成染料等[47-48]。图 17(彩图见期刊电子版)是用具有特殊流变性和成膜性的 Gellan 水凝胶对 16 世纪和 18 世纪古纸清洁处理前后的高效液相色谱图[49]。由图 17 可知, Gellan 水凝胶有效去除了古纸纤维素降解产生的乳酸、柠檬酸、琥珀酸等有害酸性物质, 同时避免了由于用水进行浸泡清洁产生的纸质纤维润胀、干燥后变形以及明胶等施胶剂局部流失等不足。



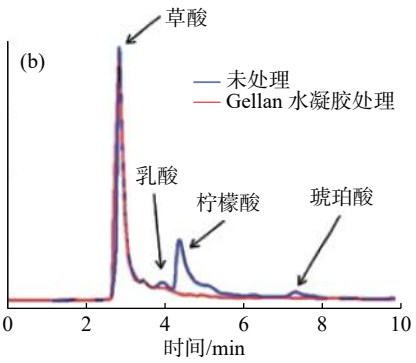


图 17　16 和 18 世纪纸样清洁处理前后的高效液相色谱图[49]

Fig. 17　HPLC chromatograms of papers in the 16th and 18th centuries before and after cleaning[49]

3.4.2　质　谱

质谱分析[50-51]是在高真空下将样品电离并加速, 形成不同荷质比的离子流, 在电场和磁场中使其偏转分离聚焦在不同的空间点上形成质谱图, 进而进行样品化合物分子量、化学式及化学结构鉴定的方法。质谱法常与具有分离纯化功能的色谱法联用。由于质谱分析具有高灵敏度、高特异性、样品微量及分析速度快等优点, 在文物领域具有非常广泛的应用。如: 用气相色谱/质谱研究古代彩绘、壁画、古建筑物、家具、漆器等所用鸡蛋、动物胶、牛奶、亚麻籽油、松香等动植物胶结材料[52]及其他有机物的分析与鉴定[53-56]; 用高效液相色谱/质谱研究新疆拜火教墓地出土纺织品的染料[57], 发现来自于中原的黄檗, 为丝绸之路跨文化交流提供了一定的考古学佐证; 用电感耦合等离子体质谱仪发现甘肃民乐东灰山遗址炭化小麦籽粒[58]的 Pb、Sr、Cu、Zn 等金属元素含量远高于现代, 说明该遗址与青铜器冶炼有密切联系; 用同位素比率质谱仪测定炭化小麦籽粒的 C、N、H、O 等稳定同位素, 发现其^{15}N 同位素含量较高, 说明当时人们主要依靠自然肥或使用农家肥栽培小麦。

在纸质文物方面, 质谱分析可用于古书画脱酸用茶叶、麻黄、苦参和黄连等中草药生物碱成分的检测[59]以及传统书画修复中施胶材料豆浆水温度的研究[60]。液相色谱-串联质谱 LC-MS/MS 分析表明, 超过 80 ℃ 时豆浆水的球蛋白 Gly-

cinin G3 亚基和糖蛋白凝集素 Lectin 亚基会发生热变性，其可能导致沉淀，结合 ANS 荧光探针得出 80 ℃ 时豆浆水疏水性最大，最适合于书画修复的结论，与实践相吻合。基于电喷雾电离 ESI 的纸喷雾质谱 PS-MS 可以对不同种类的圆珠笔油墨进行鉴别和老化研究，可用于分辨纸质档案中重合的墨水画线并鉴别档案的真伪[61]。LC-MS 则揭示了一种清代文物粉笺纸所用染料为苏木[62]，为传统粉笺纸的工艺复原和纸质保护提供了一定的科学依据。飞行时间二次离子质谱仪（TOF-SIMS）对于大分子有机物的测量具有独特优势，图 18 是 18 世纪意大利古纸的质谱图，其中质量为 86 m/z 的 4-羟脯氨酸($C_4H_8NO^+$)和质量为 68 m/z、70 m/z 的脯氨酸($C_4H_6N^+$)是作为纸张上浆材料的明胶的氨基酸特征峰，质量为 97 m/z 的($C_5H_5O_2^+$)、127 m/z 的($C_6H_7O_3^+$)和质量为 145 m/z 的($C_6H_9O_4^+$)是纤维素的特征峰[63]。

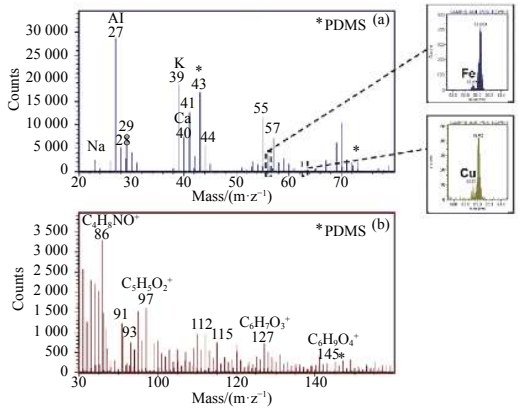


图 18 18 世纪意大利纸的飞行时间二次离子质谱图[63]：质量范围（a）20−80 m/z;（b）80−160m/z。

Fig. 18 Time-of-flight secondary ion mass spectrometry of 18th century Italian paper [63]: mass range (a) 20−80 m/z; (b) 80−160 m/z.

3.4.3 电子顺磁共振波谱仪

能量为$h\nu$的电磁波在与之垂直的磁场H_0中，自旋量子数为1/2的电子自旋能级由于塞曼效应分裂为$\pm 1/2g\beta H$两个能级，当$h\nu = g\beta H$时，处于低能级的电子共振吸收电磁波能量而跃迁到高能级，称为电子顺磁共振效应（EPR），由于总磁矩绝大部分来自于电子自旋，EPR 又称为电子自旋共振效应（ESR）。其中，h为普朗克常数，ν为电磁波频率，β为波尔磁子，g为反映分子内部磁场特征的波谱分裂因子。EPR 仅对如 Fe(III)、Cu(II)、Mn(II)等顺磁性物质和自由基（未成对电子）敏感，这些都是纸质材料降解反应中的重要产物，Cu(II) 和 Mn(II) 等催化离子的大量存在是纸张老化的主要原因。研究表明，15~18 世纪的意大利古纸样品中，Fe(III)、Cu(II)、Mn(II) 和自由基的信号强，而 1990 年后的现代纸张的信号则非常弱[64]。同一本书封面和封底的 Mn(II) 波谱曲线相同，可作为鉴别书籍的依据[65]。

传统的高频电子顺磁波谱仪需要进行微量取样而对古籍有所破坏。低频电子顺磁波谱仪使用更大体积的样品探头和表面线圈，因此，可开放式直接无损分析书画等大体积样品。图 19 是一幅创作于帆布上亚麻籽油画中的硫酸蓝、埃及蓝、汉蓝（含 Cu(II) 离子）和群青（含S_3^-自由基）颜料的低频电子顺磁波谱图[66]，各种颜料具有不同的波谱特征。

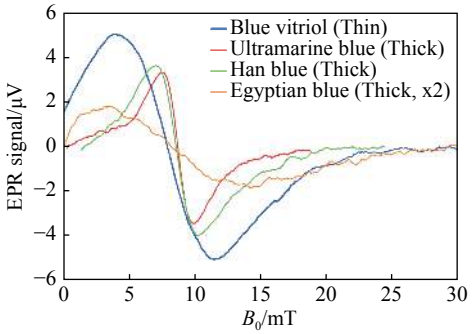


图 19 四种蓝色颜料硫酸蓝、群青蓝、汉蓝和埃及蓝的低频电子顺磁共振波谱[65]

Fig. 19 LFEPR spectra of the four blue pigments blue vitriol, ultramarine blue, Han blue, and Egyptian blue in paint.[65]

3.4.4 核磁共振波谱法

核磁共振波谱（NMR）一般是自旋量子数$I = 1/2$的磁性原子核（如^{1}H、^{19}F、^{31}P、^{13}C、^{15}N 等）对射频辐射的吸收效应。携带电荷的原子核由于电子自旋而产生磁矩，在与之方向不同的外加强磁场H_0中，根据量子力学原理有$2I+1=2$种取向，以磁量子数$M = \pm 1/2$来表征。对应能级差为$\Delta E = h\nu = h\gamma H_0/2\pi$的两个由于塞曼效应而分裂的自旋能级，其中$\gamma$为旋磁比，$\nu$是自旋的原子核绕

外加磁场旋转的频率, 称为拉莫进动频率, 当外加射频场的频率与之相同时, 两能级间产生电子跃迁, 射频场被共振吸收, 称为核磁共振效应。NMR 在多孔石质文物、壁画、油画、纸质/木质/纺织品/皮革文物等文化遗产领域中具有非常广泛的应用[67]。

同一种核的所有^{1}H 具有相同共振频率(γ、H_0相同时), 但不同的化学环境下, 其共振吸收能量稍有不同, 共振谱线会产生位移, 称为化学位移。由于核外电子云的感应磁场对外加磁场的削弱效应, 拉莫进动频率修正为$\nu = \gamma H_0(1-\sigma)/2\pi$, σ为屏蔽常数, 正比于核外电子云的密度。一般由于σ非常小, 化学位移仅有百万分之一(ppm 量级)。当样品在与外加磁场方向的夹角为$\theta = \cos^{-1}\left(1/\sqrt{3}\right)$的轴上以某一速度快速旋转时(称为魔角旋转 MAS), NMR 谱线可以被有效压窄而显现精细结构。图 20 是 1430 年意大利米兰古纸的^{1}H 高分辨率魔角旋转 NMR 波谱图[68], 图中显示了古老生产技术中纤维素和添加剂主要降解产物的化学成分和结构, 还可以看出水解和氧化导致的纤维素糖苷键断裂。胆碱、苯丙氨酸和三甲基胺(峰未标出)的存在证明了古代已经开始用动物胶结缔组织改善纸张书写特性。

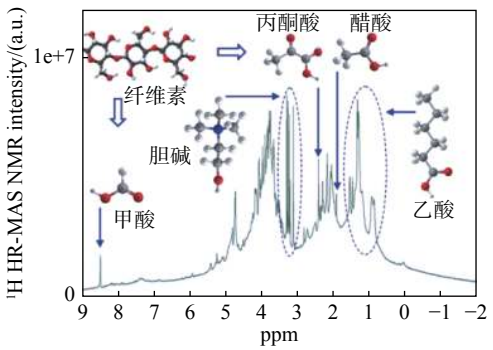


图 20　1430 年意大利米兰古纸的^{1}H 高分辨率魔角旋转 NMR 波谱[68]

Fig. 20　^{1}H high-resolution magic angle rotating NMR spectrum of Milan ancient paper in 1430[68]

激发到高能态的磁性原子核通过无辐射跃迁回到低能态的过程称为核的自旋弛豫。能量转移至周围环境(固体晶格、液体中同类分子或溶剂分子)而转变为热运动的无辐射跃迁称为自旋-晶格弛豫, 弛豫时间常数为T_1, 能量传递给邻近低能态同类磁性核的过程称为自旋-自旋弛豫, 弛豫时间常数为T_2。利用核磁共振的自旋弛豫效应对纸张降解过程中自由水(吸附在纤维素孔隙中的水)、束缚水(与纤维素羟基稳定作用的无法去除的非冷冻水)和纤维素质子(附加的水导致纤维素聚合物间的氢键断裂, 而增加了纤维素质子的迁移率)的作用研究表明[69], 最初降解的结果是非结晶区域内纤维素聚合物之间氢键的断裂增强了纤维的可接触面积, 随后由于羟基转化成羰基使其失去亲水性, 在含水率$h = 8\%$时纸张从亲水性向疏水性转化。在对油画中亚麻子油基铅白色油漆中^{1}H 自旋弛豫和水扩散的研究表明[70], 长时间暴露于高湿度环境中会影响油漆的流动性, 油漆膜越厚影响越明显, 说明水是激活亚麻籽油基铅白漆降解的一个重要因素。

3.4.5　光电子能谱方法

X 射线光电子能谱(XPS)法, 用能量在 1 000~1 500 eV 的 X 射线把原子内层电子激发出来, 使其成为光电子, 不同元素的内层电子(如 1s 轨道电子)具有不同的结合能, 可以通过测定光电子能量来确定元素的种类。

XPS 的元素标识性强, 能够观测化学结合状态以及与化学环境相关的化学位移, 是一种高灵敏度超微量的表面分析技术, 可以检测样品表面 1~12 nm 的元素、杂质及其化学状态。XPS 在陶瓷、青铜、石质、木质文物等文化遗产领域有广泛的应用, 如通过测定青瓷釉中Fe^{2+}与Fe^{3+}离子之比来研究当时烧造时窑内的气氛[71]。XPS 还可以用来研究青铜器表面的化学腐蚀机理和腐蚀状态等[72]。

XPS 目前在纸质文物中应用不多。对 18 世纪意大利古纸的 XPS 测量(图 21)显示, 结合能 286.5 eV 附近的 C1s 峰是脂肪族碳原子, 表明古纸中存在明胶, C1s 峰的曲线拟合结果表明其成分为-O-C-O-, O=C-NH 和 O=C-OH 基团中的碳原子, 可见纤维素的贡献只有 30%, 这说明被明胶层部分覆盖的纤维素并不是纸张老化的全部原因[63]。

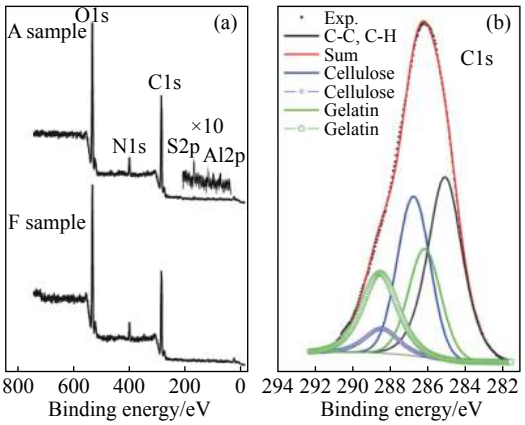


图 21 18 世纪意大利纸 X 射线光电子能谱图[63]: (a)古纸 A 和现代纸 F 的光电子能谱图; (b)C1s的曲线拟合图。

Fig. 21 X-ray photoelectron spectroscopy of Italian paper in the 18th century [63]: (a) photoelectron spectroscopy of ancient paper A and modern paper F; (b) curve fitting of C1s.

3.4.6 X 射线衍射方法

X 射线衍射(XRD)的原理是, 波长为λ的单色 X 射线被样品中周期性排列的原子晶格衍射, 其衍射角θ满足布拉格公式$2d\sin\theta = n\lambda$, 其中, d为晶面间距, n为衍射级次, 其衍射角及强度与物质的晶格结构密切相关, 在文化遗产领域有广泛应用, 常用来对书画、壁画、油画、彩绘等进行颜料成分分析。图 22(彩图见期刊电子版)是安徽博物院所藏的中国著名女画家潘玉良油画样品的 XRD 图[73], 曲线 1~6 分别代表了油画中绿、赭、天空蓝、乳白、浅黄及墨绿色颜料, 1~3 取自油画 252《渡口》, XRD 分析其绿色为氧化铬绿, 铅白做底, 硼酸铅可能是油画的干燥剂。

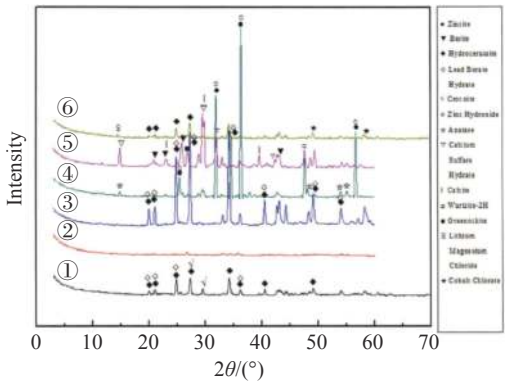


图 22 潘玉良油画颜料样品的 XRD 图[73]

Fig. 22 XRD pattern of Pan Yuliang's oil paint samples[73]

XRD 对现代纸和保存 150 年、200 年和 800 年的摩洛哥手稿的研究表明, 纸张保存年代越久, 2θ衍射角在 22°附近的纤维素峰的强度和锐度越低, 这由纤维素老化降解使其结晶度下降所致[74]。而胶矾水中的明矾会溶解纸张中的 CaCO3、结晶纤维素和不定形纤维素, 对宣纸的力学性能、耐久性及光学性能产生不利影响, 使用量超过 5Wt%时影响加剧[75]。

3.5 光谱技术

光谱本质上也属于波谱的范畴, 其波段范围覆盖了电磁波谱从 X 射线、紫外、可见、近红外、中红外到太赫兹比较宽的范围。光谱技术主要包括发射光谱和吸收光谱两大类。发射光谱有 X 射线荧光光谱、分子荧光光谱和激光诱导击穿光谱等。拉曼光谱比较特别, 但也可以看作光子激发产生光子的发射光谱。吸收光谱则涵盖了从 X 射线到太赫兹大部分的光学波段。物质的反射光谱与吸收光谱本质相同, 且具有对应关系, 应用于大部分不透光的检测中。光谱方法种类繁多、各具特色、对物质具有优异的分辨能力并且对样品无损伤, 在文化遗产领域具有日益重要的应用。

3.5.1 X 射线荧光光谱

X 射线荧光光谱(XRF), 用高能 X 射线或伽马射线轰击样品, 使原子内层电子电离形成空穴, 处于高能级的电子跃迁下来与之复合, 同时产生次级特征 X 射线(不同元素具有不同能量和波长), 因此可以进行元素分析。XRF 的优点是分析速度快、非破坏性、精度高, 在文化遗产领域具有非常广泛的应用。如用 XRF 发现 1588 年西班牙书中存在 Ca 和硫酸铝钾, 证明用于施胶的明胶、钙和明矾的存在[39]。全场 X 射线荧光光谱仪可以对文物表面特定元素分布进行全场成像, 也可以制作主要化学元素分布的假彩色图, 如故宫博物院对《智行佛母》唐卡进行的大尺寸扫描 XRF 分析[76], 得到整幅唐卡铁等元素的分布图。

图 23(彩图见期刊电子版)为法国印象派画家古斯塔夫·卡勒波特的油画局部以及主要化学元素的分布图[77], Cr 对应于脸部的铬黄色、花坛上的铬绿色, Hg、Co、Fe、Pb 分别对应于钴蓝色、朱红色, 红色或棕褐色、白色颜料, Ca 对应于绘画表面的变质化合物。由图 23 可以看到, 画家用钴蓝、富含铁的红土和位于黄色/橙色区域的铬基颜料涂抹少量纯色形成了脸上的阴影, 表现了印象派画家通过色彩运用来捕捉光影效果的高超技巧。

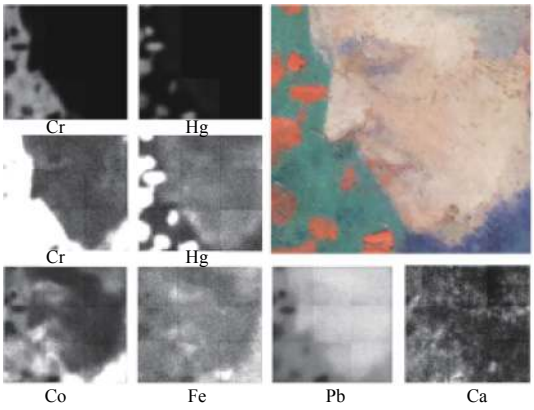


图 23　法国印象派画家古斯塔夫·卡勒波特的油画局部及其主要化学元素的分布图[77]

Fig. 23　French Impressionist painter Gustave Caillebotte's oil painting parts and its main chemical element maps[77]

3.5.2　分子荧光光谱

分子荧光产生的机理是, 入射光子使分子基态的电子跃迁到激发态, 通过振动弛豫和内转换等无辐射跃迁损失部分能量后跃迁回基态发光的过程, 具有灵敏度高、选择性好及线性范围宽等优点。分子荧光光谱法主要有两大类技术: 一类是利用与被测物质具有特异反应并能产生荧光的材料制成的荧光探针; 另一类是激光诱导荧光技术。二者在生物等领域都具有广泛应用, 但在文化遗产领域的应用较少。前者比如利用荧光纳米复合膜材料对青铜器腐蚀过程中的氯离子进行原位、无损、实时监测, 以对其腐蚀机理进行研究[78]; 利用 8-苯胺基-1-萘磺酸 (ANS) 荧光探针分析大豆蛋白在加热过程中疏水性的变化, 以研究中国传统书画修复中施胶材料的豆浆水的最佳温度[60] 等。

激光诱导荧光技术可以用来研究纸张的老化, 如图 24 所示。由图 24(a)可见, 随着纸张存放时间的增加, 其荧光峰逐渐下降, 图 24(b)是纸龄与峰值的近似关系曲线; 图 24(c)显示利用主成分分析可以区分不同年龄的纸样品[79]。值得一提的是, 该方法如果预测材料迥异、保存状态未知、流传时间久远的纸质文物年龄, 应当还有很多难于逾越的困难需要解决。另外对古代莎草纸(1907 年在 Elephantine 发掘, 含木质素 22%~27%)、现代莎草纸(产于柏林, 含木质素 25%)、现代参考样品(磨木浆+软木, 亚硫酸盐漂白, 含木质素 30%)及其老化 48 天后的二维荧光光谱研究表明, 老化使得纤维素二维荧光发射峰(如 360 nm 激光激发、430 nm 荧光发射峰)减弱并逐渐消失[80]。

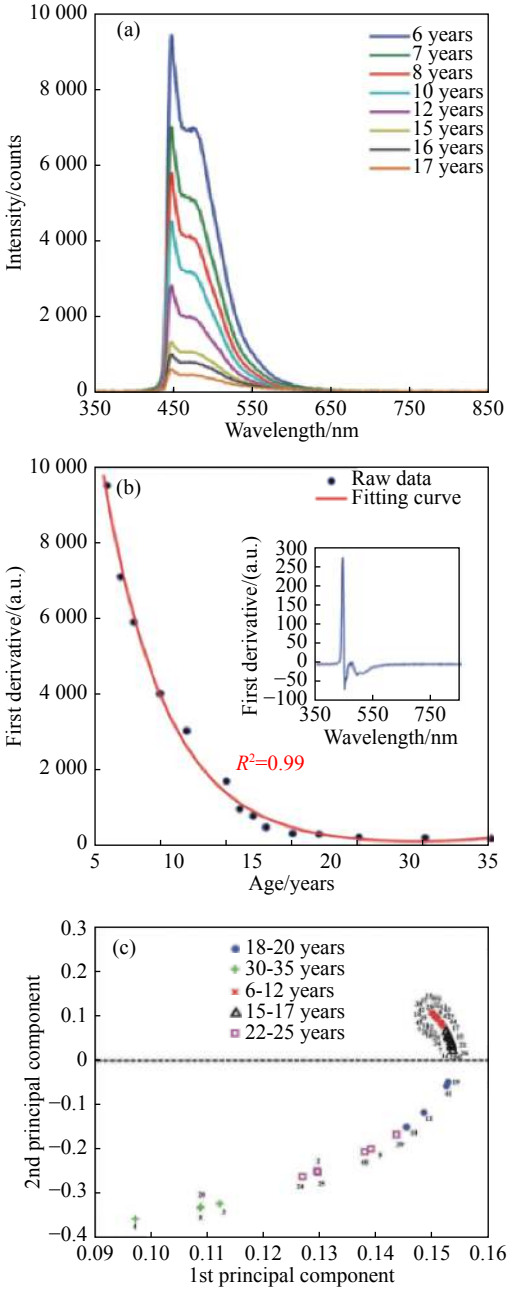


图 24　(a)不同年龄纸的荧光光谱; (b) 443 nm 荧光峰一次导数值与纸样品年龄的关系; (c) 47 种纸的主成分分析[79]

Fig. 24　(a) Fluorescence spectra of the paper samples with different ages; (b) the relationship between the first-derivative spectral peak at 443 nm and the years of paper samples; (c) principal component analysis based on the fluorescence spectra of all 47 paper samples.[79]

3.5.3 激光诱导击穿光谱

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)[81],类似于电弧火花发射光谱,利用超短激光脉冲激发样品表面形成等离子体并产生元素的特征发射光谱。LIBS 的元素检测灵敏度高、样品用量少并且可以检测 XRF 所不能检测的硼等轻元素,在青铜、金器、铁器、绘画、壁画、瓷器、木器、石器等文化遗产的检测中具有非常广泛的应用[82],如用 LIBS 研究氧化硼在青花瓷纹饰中作为助熔剂产生的晕散效果[83]。与纸质文物相关的应用,有用 LIBS 实验测量 30 类纸-圆珠笔墨水组合样品[84],对每一类样品都测 100 个 LIBS 光谱,并应用 4 种预处理方法,7 种分类方法(决策树、随机森林、k 临近、支持向量机、概率神经网络、多层感知器和广义回归神经网络)以及 5-fold 交叉验证方法处理光谱数据,识别准确率达 99.08%。另外,LIBS 还可以用来对霉菌等微生物进行准确鉴别[85]。

3.5.4 拉曼光谱法

拉曼效应是分子对光子的一种非弹性散射效应,是入射光子激发分子从振动基态(或激发态)到虚拟能态,再回到较低能量激发态(或基态)产生 stokes(或 anti-stokes)散射光子的过程,其拉曼频移对于分子结构及其所处的局域环境(晶相、局域应力、同分异构体等)敏感,是检测物质结构的指纹光谱。拉曼光谱是文物检测中最常用的技术之一,在纸质文物的颜料鉴别和老化研究[86]以及造纸原料的纤维素[87]和木质素[88]的研究中具有独特的优势。

图 25(a)(彩图见期刊电子版)是利用上海复享光学公司的共焦拉曼光谱仪测得的手工纸纤维的拉曼光谱图,其中 345~390 cm^{-1} 之间是纤维素的 β-D-葡萄糖环的拉曼峰,1 100 cm^{-1} 是纤维素的糖苷键 C-O-C 的拉曼峰,1 280~1 411 cm^{-1} 之间是 CH_2 弯曲和扭曲拉曼振动峰,但找不到 1 600 cm^{-1} 木质素典型的芳香族骨架拉曼振动峰,这是由于大部分木质素在手工纸的加工过程中被去除了。

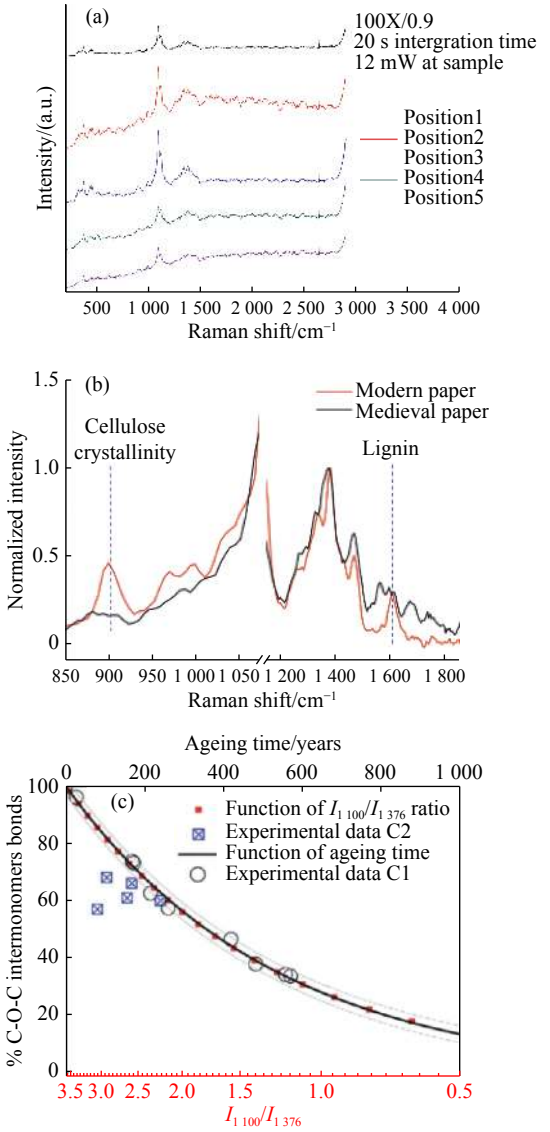


图 25 (a)手工纸显微拉曼光谱;(b)意大利中世纪纸和现代纸的拉曼光谱[89];(c)纤维素老化降解动力学模型:C-O-C 单键含量随 1 100 cm^{-1}、1 376 cm^{-1} 拉曼强度之比和老化时间的变化曲线[90]

Fig. 25 (a) Micro Raman spectroscopy of Chinese hand-made paper; (b) comparison between Medieval Paper (Carta de Logu) and Modern paper[89]; (c) the kinetic model of ageing and degradationprocess of cellulose: COC residual percentage of inter-monomers bonds as a function of ageing time and I1, 100/I1, 376 intensities ratio[90]

图 25(b)(彩图见期刊电子版)是意大利中世纪纸和现代纸的拉曼光谱图[89],可见中世纪纸 900 cm^{-1} 附近的糖苷键 C-O-C 的拉曼峰已经完全没有了,1 378 cm^{-1} 和 1 466 cm^{-1} 附近的 CH_2 拉曼振动峰也比现代纸的峰宽,说明纤维素的结晶度

由于老化降解而下降了。

图 25(c) 是纤维素老化降解动力学模型[90], 其中 1 100 cm^{-1} 代表了由纤维素单体组成的聚合体的拉曼信号, 在老化降解过程中聚合体中的单键不断断裂, 使得拉曼信号逐渐变弱, 而 1 376 cm^{-1} 则是与聚合体浓度无关的 CH_2 的拉曼振动峰, 作者用二者拉曼强度之比来测定老化时间。实验选取了意大利卡利亚里大学图书馆的 9 个文本(C1)和物理系图书馆的 5 个文本(C2)进行分析, 从图中可见 C1 样品符合的很好, 而 C2 样品则没有规律性, 可见该方法在原理上还存在问题。拉曼光谱在书画颜料和印章墨迹分析中也有很重要的应用, 比如拉曼光谱可以很好地区分黑土、木材热解碳、结晶碳、焦炭、火焰碳等不同物质制作的炭黑颜料[91], 区分不同黑色签字笔、碳素笔以及圆珠笔墨迹[92] 等。

3.5.5　同步辐射 X 射线吸收近边结构谱

同步辐射是接近光速圆周运动的电子沿轨道切线方向发出的电磁辐射, 具有宽波段、高准直、高偏振、高亮度等独特性能。X 射线吸收近边结构(XANES)是 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)的一种, 能够给出吸收原子的指纹特征。同步辐射 XANES 具有元素选择性(不同元素吸收边不同)、短程有序(信号来自于吸收原子邻近几个原子的壳层信息)、局域和化学环境敏感(原子间距、无序度和原子配位数等信息)以及高灵敏度等特征。XANES 通过测量玻璃文物中 Fe^{2+}[93]、Cu/Cu^{+}[94] 的含量以对其在熔融制造时的氧化还原条件进行研究。在纸质文物的应用中, XANES 揭示了铬酸盐由于光照还原为 Cr(III)是梵高油画《落叶》和《卧室》[95]以及法国艺术家乔治·苏拉特《大爵士的星期天》[96]由亮绿黄色变化到暗褐色的原因。

图 26(彩图见期刊电子版)是梵高油画“蓝色花瓶里的花”局部的 XANES 谱图[97], 图 26(a)和图 26(b)分别是硫酸盐和硫化物的 XRF 扫描图; 图 26(c)为两者的合成图, 并标出了 4 个测量点的位置; 图 26(d)为 XANES 化学状态图, 曲线(01) 到 (04) 表明了从镉黄色油漆层到清漆层颜料中的硫化物添加剂由于老化逐渐蚀变成硫酸盐的过程。

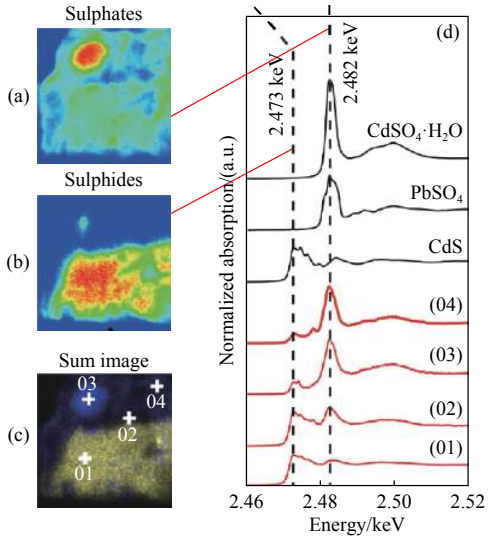


图 26　梵高油画“蓝色花瓶里的花”局部的 X 射线吸收近边结构谱图[97]。

Fig. 26　X-ray absorption near-edge structure spectrum of Van Gogh's oil painting "Flower in blue vase"[97]

3.5.6　紫外-可见吸收光谱

紫外吸收光谱是由分子中的价电子跃迁产生, 并伴随着分子的振动和转动能级跃迁而呈现宽的吸收谱带。电子的类型有形成单键和双键的 σ 电子(C-H、C-C)和 π 电子(C=C、C=O), 以及未成对的 n 电子(C=O:)。分子轨道有 5 种, 按能量高低排列, 为 σ<π<n<π*<σ*, 其中带有“*”号的为反键。紫外吸收光谱在医药、食品、造纸等领域有非常广泛的应用, 但目前在文化遗产领域应用较少。造纸原料中的木质素紫外吸收峰在 280 nm 附近, 是由木质素苯环的 π→π*跃迁引起的。针叶和阔叶等木本植物的木质素[98] 主要由愈创木基(G)、紫丁香基(S)和羟苯基(H)结构单元组成, 其最大吸收峰分别位于 255~260 nm、280~285 nm 和 270~275 nm。禾本科植物原料(如稻草和竹子)的木质素还含有对羟基肉桂酸(阿魏酸和香豆酸)酯, 其特征峰为 310~320 nm。

图 27(彩图见期刊电子版)是印度几种不同种类现代纸的紫外-可见光谱图[99], 在 200~400 nm 的紫外波段, 可以看到在 260 nm 和 300 nm 左右的木质素的峰。木质素是影响纸张老化降解的重要物质, 是中国传统手工造纸中需要特别控制的因素。木质素的红外和拉曼光谱会受到样品中碳水化合物的影响, 而碳水化合物在紫外区几乎无吸收, 因此, 紫外吸收光谱是研究纸张或造纸工艺中木质素的有效方法。

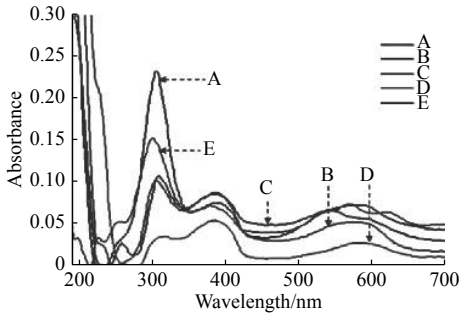


图 27 印度几种现代纸的紫外-可见光谱图[99]

Fig. 27 UV-Vis spectra of several modern papers in India[99]

可见光吸收光谱(波长为 400~800 nm)也是由价电子跃迁产生的,主要是$\pi \rightarrow \pi^*$或$n \rightarrow \pi^*$的跃迁。可见光谱在青铜、瓷器、壁画[100]或彩绘[101]的矿物颜料等文物检测中有广泛应用。

图 28(彩图见期刊电子版)是毕加索油画《牡丹》及其假彩色图[102],图 28(b)中的假彩色利用了图 28(c)中不同颜料的可见-近红外光谱所用的颜色,显示了可见-近红外成像光谱仪的原位无损分析和在线识别绘画颜料的能力。光谱法在刑侦及档案材料的字迹鉴定等方面有广泛的应用,如利用墨水在光照下降解老化引起的可见光谱的变化,结合主成分分析方法鉴别档案材料上蓝圆珠笔墨水的种类和使用时间[103]。另外,利用紫外-可见光谱技术还可以鉴别印泥印油的种类[104]。这些刑侦上常用的方法也一定能够在纸质文物墨和印泥的检测中得到应用。

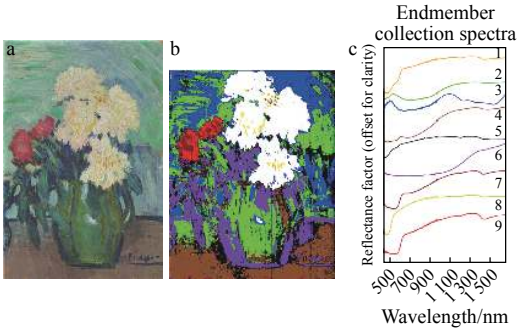


图 28 毕加索的油画《牡丹》(a)及其假彩色图(b),(c)颜料的可见-近红外光谱图:(1) 镉黄和朱红;(2) 翡翠绿;(3) 钴蓝;(4)“棕色颜料”;(5) 锌白;(6) 普鲁士蓝;(7) 朱红;(8) 黄色(锌);(9) 红色染料[102]

Fig. 28 Picasso's "Peony" oil painting (a) and its false color drawing (b), (c) Visible-near infrared spectrum of pigment: (1) cadmium yellow and vermilion, (2) emerald green, (3) cobalt blue, (4) “brown paint,” (5) zinc white, (6) Prussian blue, (7)vermilion, (8) yellow (zinc), (9) red dye[102]

3.5.7 红外吸收光谱

近红外吸收光谱(4 000~12 500 cm^{-1})主要由分子的对称/非对称伸缩、摇摆、弯曲、剪切等振动及其倍频、和频所引起,由于伴随分子转动跃迁,因此呈现谱带特征。近红外光谱具有丰富的结构和组成信息,不同基团或同一基团在不同化学环境中的近红外吸收波长与强度有明显的差别,非常适合于碳氢有机物质的组成性质测量,可以用于玉石、木材、古陶瓷等文物的检测中,也可以对纸质文物涉及的纸张材料、胶结材料、颜料、印泥等进行测量[105]。近红外光谱法可以用来检测古籍纸张及修复用手工纸的 pH 值、纤维聚合度、高锰酸钾值等基本物理参数,与用国家标准化学方法测试的结果有很好的相关性[106]。近红外光谱结合聚类、主成分分析等化学计量方法,可以对针叶、麦草、阔叶和棉等原浆纸样进行快速分类和有效识别[107],还可以对盖在不同纸和绢上的不同颜色、不同时期的印泥进行准确鉴定[108]。

中红外吸收光谱(400~4 000 cm^{-1})是绝大多数有机和无机化合物的化学键振动基频区(分子中原子的振动和分子的转动),是化合物鉴定的重要区域。特征谱带区(1 333~4 000 cm^{-1}),是一些官能团的特征振动频率区,吸收峰的特征性强,比较稀疏,容易辨认;指纹区(400~1 333 cm^{-1}),主要是单键的伸缩振动和各种弯曲振动引起。谱带特别密集,对分子结构的变化极为敏感,结构上微小的变化往往导致光谱上显著的变化,如同人的指纹一样,在文物检测领域有非常广泛的应用。

纸质文物的纸张纤维最明显的光谱差异位置出现在与纤维素 OH 伸缩振动相关的波数 3 300 cm^{-1} 处和与 C-O-C 振动相关的波数 1 332、1 203、1 050 cm^{-1} 处。3 800~2 800 cm^{-1} 之间的红外光谱可明显区分稻草、麦草、龙须草、龙旗松、桑皮等传统纸张纤维[109]。结合主成分分析法、偏最小二乘法、支持向量机等化学计量学方法对包括迁安书画纸、红星纸、浙江竹纸、粉纸、粉底纸、湖南结香纸、湖北竹纸、广东竹纸、贵州楮皮纸、夹江书画纸、傣族复印纸、纳西东巴纸、腾冲书画纸、新疆桑葚纸和西藏狼毒纸在内的 15 种 675 个纸张样品的红外光谱研究也证明了其分类

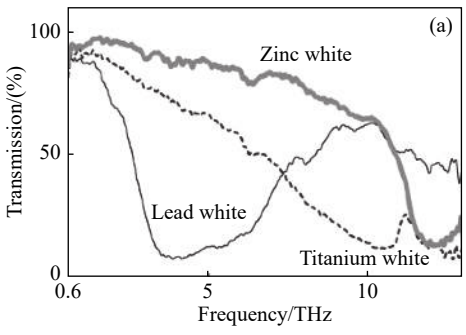
识别的准确性和可行性[110]。

利用红外光谱对纸质文物相关的古墨的研究表明, 南昌西汉海昏侯墓出土的古墨为松烟墨[111], 其主要吸收峰为 1 580 cm^{-1} 附近的芳香环伸缩振动峰和 1 640 cm^{-1} 附近含有脂肪族脂类羰基 C=O 键的伸缩振动峰, 在襄樊菜越三国墓出土的古墨的红外光谱中也发现了 1 718−1 440 cm^{-1} 的 C=O 键振动峰, 说明我国在汉代已经使用胶墨的合墨法制作墨了[112], 而现代珂罗版的墨迹则在 2 921、2 852.5 和 1 737.7 cm^{-1} 附近有甘油、蓖麻油等脂类物质的吸收峰, 从而为鉴别高仿真书画印刷品和真迹提供了有力的科学依据[113]。

在书画印泥的研究中[114-115], 红外光谱可以有效测量不同种类印泥中的颜料、胶合剂、添加剂等成分, 如蓖麻油的红外吸收峰在 3 386、3 008、2 928、2 856、1 743、1 380、1 169 和 725 cm^{-1} 附近, 大红粉的红外吸收峰在 1 675、1 592、1 548、1 533、1 496、1 446、1 380、1 362、1 335、876、762、694 和 521 cm^{-1} 附近等。印泥中的成分复杂, 吸收峰相互重叠, 纸张纤维素的吸收峰对其也有干扰, 因此, 也需要借助化学计量方法和其他技术佐证来进行鉴别。

3.5.8　太赫兹吸收光谱

太赫兹对许多有机大分子(如 DNA)、易爆品都有特有的光谱吸收峰, 具有灵敏度高、穿透力强、分辨率高及无损测量等优点, 因此, 在书画颜料、添加剂及纸张检测方面有诸多应用。如图 29(a)中的锌白、铅白、钛白颜料和图 29(b)中的蓖麻油、乳白胶粘合剂的太赫兹吸收光谱有各自的特征峰[116]。另外, 太赫兹吸收光谱还可以用来研究湿度及温度对现代纸老化及古纸保存状态的影响[117]。



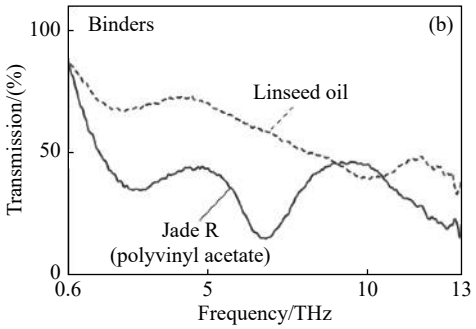


图 29　印泥中几种颜料(a)和粘合剂(b)的太赫兹吸收光谱[116]

Fig. 29　THz absorption spectroscopy of several pigments (a) and binders (b) in inkpad[116]

3.5.9　高光谱成像

高光谱成像是成像技术和光谱探测技术的有机结合, 其在二维图像信息的每一个像元都增加了一维光谱分辨率在百分之一光波长以上的光谱信息, 具有波段多、光谱覆盖范围宽、获取信息量大等特点, 在壁画、书画、古丝绸、石质文物、考古遗址等文化遗产领域具有非常重要而广泛的应用。在书画方面, 可以使图像增强并发现颜色修补及笔迹修改等肉眼无法甄别的隐含信息。如用波长范围为 400~2 500 nm 间隔为 0.67 nm 的 VNIR400H 和 THEMIST-FPS2500 高光谱成像相机对清代名家张士保《论道图》模糊字迹的增强和再现[118]。

图 30(a)~图 30(c)(彩图见期刊电子版)是故宫博物院藏的《崇庆皇太后八旬万寿图》[119] 的局部高光谱成像图中几个波长处的图像, 可以看出, 在人像的帽子上方有一圈涂改的痕迹, 各个波长影像所揭示的涂改痕迹各异。在 3 个波长的假彩色合成图 30(d)中其修改的痕迹更加明显。对高光谱图像进行主成分分析, 其第二主成分图 30(e)PCA2 突出了图 30(d)的修改痕迹, 而第三主成分图 30(f)PCA3 的人像帽子上方较大的半圆形则突出了图 30(c)的修改痕迹。

(a) 453 nm　(b) 980 nm　(c) 1 302 nm

(d) 假彩色合成 (e) PCA2 (f) PCA3

图 30 《崇庆皇太后八旬万寿图》的局部不同波长高光谱成像图[119]:(a) 453 nm;(b) 980 nm;(c) 1302 nm;(d)前三波长的假彩色合成图;(e)第二主成分图;(f)第三主成分图

Fig. 30 The local hyperspectral images of different wavelengths in the picture of "Empress Dowager Chongqing 's 80th Birthday Celebration" [119]: (a) 453 nm; (b) 980 nm; (c) 1302 nm; (d) false color composite of the first three wavelengths; (e) second principal component diagram; (f) third principal component diagram

4 总结与展望

4.1 纸质文物检测技术总结

从摄影、显微成像及层析成像直观的呈现,到各种波谱与光谱技术高分辨指纹的准确鉴定,现代科学技术在纸质文物检测中深刻而又广泛的应用可见一斑,这主要归因于纸质文物所包含的纸张、墨、印泥及颜料等物质都是由分子、原子、电子、离子等基本元素组成,而这些元素也正是现代科学技术所竭力揭示与研究的对象。

4.1.1 成像技术

人类认识事物往往是从感性到理性,从直观到客观,从直觉到思辨的过程,面对从漫长历史岁月中走来、充满深厚文化积淀的文物,人们对她的认知与研究也同样从视觉印象开始,那就是各种成像技术。

普通摄影方法呈现的信息量非常有限,这是因为普通摄影只是对物体表面反射的狭窄的可见光波段成像。透光摄影从背面打光,使得透明纸质文物内部的修改、隐藏及破损的细节由于附加的光散射与吸收而暴露无遗。但普通摄影无法感知可见光之外的电磁波信息,摄影光波段的扩展是揭示更多信息的必然途径。如在可见光波段两边的紫外和近红外波段扩展,由于普通相机的光谱响应范围一般在 350~1100 nm 之间,已经涵盖了一部分紫外和近红外波段,因此对于某些普通相机稍加改造即可。红外光比可见光穿透能力强,并且对纸质本底的吸收相对较弱,可以将书画表面模糊或被隐藏的墨迹、颜料、印章等信息增强并重现出来。紫外光由于具有较高的光子能量可以激发较长波长的可见荧光,因此可以表现书画表面胶结材料与霉变等肉眼不可见的信息,但紫外光对纤维的老化降解有很大的促进作用,需要尽量缩短曝光时间。X 射线不仅穿透力强,而且其吸收与物质的原子序数和密度有关,因此很容易区分密度较低的书画纸张纤维本底上的具有各不相同原子序数的墨迹、颜料、印章和污渍等物质信息。中子活化基于同位素的核反应过程,因此可以对书画颜料中不同半衰期的微量同位素进行高特异性的指纹鉴别和成像分析。

计算机层析成像技术建立在对样品分层信息的投影扫描与反向图像重构基础上,其可以得到样品的三维图像。XCT 利用了 X 射线对字迹中铁元素的增强吸收,可以重现隐藏或修改的字迹,但会产生有害的电离辐射。太赫兹波则兼具穿透力强和定位精度高的优点,并且不同颜料具有不同的太赫兹吸收光谱,这使得太赫兹 CT 能够深入到书画颜料的内部,重现其不同颜料在不同时间和位置逐渐积累的过程,以及隐藏在书画颜料下面的铅笔素描,使人们能以更加深入的视角理解画家的原始构思、创作过程与创作技巧。OCT 利用了宽光谱光源的白光干涉原理,成像深度在毫米量级,但其纵向分辨率可达微米量级,可以对书画近表面的颜料、清漆、修改或病害信息进行重现。

无论摄影技术还是层析成像技术一般得到的都是书画表面或内部宏观层面的信息,当然一台高性能的 XCT 仪器对陶瓷样品的成像分辨率可以达到几微米的立方,而 OCT 的轴向与纵向分辨率也可以做到 10 微米之内,但各种显微技术才是走进纸质文物微观世界的钥匙。光学显微镜是观察文物表面微观细节的最方便实用的仪器,比如通过观察纸质纤维形态及晶体特征辨别其造纸原料的纤维种类,可为书画修复提供依据,但需要取样并染色,对于珍贵文物来说是不可接受的,而偏

光显微镜利用了纤维、颜料等各向异性物质的双折射和消光干涉效应,无需取样就可以直接观察识别。受到衍射极限的限制,普通显微镜的最高成像分辨率在亚微米量级,而德布罗意波长比光波短得多的电子显微镜,SEM 和 TEM 把人们带入了亚纳米的微观世界。这些各具独特形态和尺寸的纳米颗粒成为了研究纸质纤维、颜料、墨迹、印泥以及表面病害的重要方法。电子显微镜受限于样品尺寸,一般需要对不导电的书画取样并喷金。电子探针显微分析法(EPMA)是与 SEM 原理和功能类似的方法,它也是用电子束激发样品产生特征 X 射线,束流大且配有标样定量分析,波谱分析精度高,可以用于对文物表面的珐琅釉各种元素含量的测定及元素分布成像,以研究釉料的熔烧过程[120],在纸质文物检测中也有用武之地。原子力显微镜基于微纳探针近场扫描方式,无需真空环境和导电要求,是研究书画纸张纤维表面微纳形貌、力学特征和老化效果的备选方案。

目前,各类波谱绘图技术是成像技术新的发展趋势,如大型的扫描 X 射线荧光光谱仪、具有绘图功能的共聚焦显微拉曼光谱仪和傅立叶变换显微红外光谱仪、高光谱成像等,可以绘制特定元素及化合物的二维分布图,是研究书画表面材料分布、修补痕迹以及老化病害情况的有力手段。

总之,通过各种成像技术由表及里,由宏观到微观,由直接成像到三维重构,由熟知的光波段扩展到近红外、紫外、X 射线、中子成像,纸质文物的纤维、填料、颜料、墨迹、印泥、破损、病害等绝大部分信息都以图像的形式展现无遗。成像技术经过对纸质文物材料特征、保存状态及损害情况的全面评估为后期的修复与保护提供技术上的保障。成像技术也是研究艺术家的原始构思、创造过程、艺术风格的重要方法以及鉴别书画真伪的有力手段。

4.1.2　波谱技术

和成像技术以直观图像展现样品信息不同,波谱技术给出的是具有精确鉴别物质成分能力的指纹曲线。

色谱是样品作为溶质随流动相在固定相中流动的过程中,和两相具有不同亲和力的物质在空间分离形成的图谱。色谱法是一种物理化学分析方法,可用于分析绘画中的蜡、树脂等有机粘合剂,天然、合成染料,纸张纤维素降解产生的乳酸、柠檬酸、琥珀酸、草酸等纸张文物相关物质。色谱法在文物领域较少单独使用,鉴于其很强的物质分离纯化能力,一般与质谱联用。质谱则是通过电磁场偏转高真空下高纯物质电离并加速产生的离子流在空间分离得到的图谱。质谱法具有高灵敏性、高特异性、用量微少等优点,在纸质文物中可以分析鸡蛋、动物胶、牛奶、亚麻籽油、松香等动植物胶结材料、染料、古书画脱酸用中草药生物碱、书画修复用施胶材料的豆浆水蛋白、圆珠笔油墨、纸张上浆材料明胶的氨基酸、纤维素等。

电子顺磁共振波谱 EPR 与核磁共振 NMR 都是磁矩在外加磁场中由于塞曼效应发生能级分裂,在与电磁场相互作用的过程中发生共振跃迁效应,但由于 EPR 的电子磁矩远大于 NMR 的核磁矩,所以 EPR 比 NMR 的灵敏度高 8 个数量级。EPR 的共振频率在微波波段(如 1.25T/35G),对影响纸质材料降解老化的 Cu(II) 和 Mn(II) 等顺磁性催化离子和自由基敏感,可作为判断不同书籍的指纹,传统高频 EPR 需要取样分析,而低频 EPR 则可以开放式无损分析书画文物,对其含顺磁离子和自由基的颜料(如硫酸蓝、埃及蓝、汉蓝、群青等各种蓝色颜料)做无损鉴别。NMR 的共振频率在射频波段(如 18.6T/800M),利用高分辨的魔角旋转 NMR 波谱可以检测纤维素和添加剂降解产物(含 ^{1}H)的化学成分和结构以及动物胶中的胆碱、苯丙氨酸和三甲基胺等物质。利用 NMR 自旋-晶格弛豫和自旋-自旋弛豫曲线则可以研究水在纸张降解和油画油漆降解中的作用。

X 光电子能谱是原子内层价电子的结合能谱,是测量元素表面化学状态的高灵敏度超微量表面分析技术,可以测量与文物制造、保存和老化有关的元素不同价离子的含量,比如利用纸质文物中明胶和纤维素 C1s 结合能的不同,研究二者在纸张表面所覆盖的比例,以评估其对纸张老化的影响,或者根据墨表面电荷及基团的不同来

对其种类进行鉴别。X 射线衍射谱是单色 X 射线在原子晶格中两倍衍射角的谱，其峰的位置、强度和尖锐度分别与化合物的种类、含量、晶型和结晶度有关，可以用来分析书画的颜料、纤维素的老化降解程度以及纸张中碱的含量。

4.1.3 光谱技术

光谱技术种类繁多，各具特色，对物质具有优异的分辨能力并且对样品无损伤，是波谱家族中的一大分支，在文化遗产领域具有日益重要的应用。

光谱技术主要有发射光谱和吸收光谱两大类。X 射线荧光光谱、分子荧光光谱、激光诱导击穿光谱和拉曼光谱都属于光子激发产生光子的发射光谱。X 射线荧光光谱由高能 X 射线或伽马射线与原子内层电子作用激发出对应于不同元素的次级特征 X 射线，因此偏重于元素分析，如对油画中各种颜色颜料的主要化学元素进行探测以研究画家的色彩应用风格与技巧。分子荧光光谱由光子与分子基态电子作用激发出对应于物质分子能带结构的特征光子，因此一般产生的是具有大包络的宽谱，主要用于化合物分子分析，如通过对纸张纤维素荧光峰的分析以评估纸张的年龄与老化状态，以及绘画颜料的无损鉴别。拉曼光谱与分子荧光光谱本质的区别在于，拉曼效应实质上是入射光子与分子振动或转动能级的非弹性碰撞，产生的是直接反映分子结构信息的窄带精细光谱，可广泛用于纤维素、木质素、炭黑颜料、墨迹等化合物成分的测量与鉴定，但拉曼光谱容易受到纸张纤维及添加剂的荧光干扰，共焦显微和表面增强拉曼光谱技术可以显著增强拉曼信号。激光诱导击穿光谱类似于电弧火花发射光谱，利用聚焦的超短激光脉冲激发样品表面形成等离子体并产生元素的特征发射光谱，是一种高灵敏度的痕量物质分析方法，可以用于纸质文物墨迹的检测，但 LIBS 的激光能量高，在纸质文物中需要谨慎使用。

吸收光谱基于透射光指数衰减的比尔-朗博吸收定律，涵盖了 X 射线（0.001~10 nm）、紫外（10~400 nm）、可见（400~800 μm）、近红外（800 nm~2.5 μm）、中红外（2.5~30 μm）、太赫兹（30~3 000 μm）的几乎整个光波段。与发射光谱不同的是，吸收光谱不产生新的光子。反射光谱其实也是基于入射光在介质中吸收后反射率的变化，因此与吸收光谱遵循同样的规律，并无本质区别，广泛应用于不透光的文物检测中。

XANS 利用了具有宽波段、高准直、高偏振、高亮度的同步辐射光源，与 XPS 相类似，XANS 也是利用高能 X 射线与原子内层电子的相互作用，因此也可以用来测量与文物制造、保存和老化有关的不同价态离子的含量，如油画中的 Cr 离子由于光照老化从六价转变为三价而使得其颜色由亮绿色变为暗褐色，以及油画中镉黄色颜料的硫化物（S^{-2}）老化蚀变为硫酸盐（S^{+6}）等。

物质的紫外和可见吸收光谱来自于分子中的价电子跃迁，近红外、中红外和太赫兹吸收光谱都是来自于分子或原子的振动和转动跃迁。紫外光谱是研究纸张中对老化降解具有重要影响的木质素的有效方法，因为纸张中的碳水化合物在此区间无吸收。紫外、可见和红外光谱经常联合用于对书画的矿物颜料、印泥印油和档案的墨水等进行鉴别。纸质文物主要由大量有机物构成，在红外波段有非常丰富的吸收谱带特征，比如红外光谱可以检测纸张 pH 值、纤维聚合度、高锰酸钾值等基本物理参数，可以对手工纸或纸浆进行分类识别，可以检测墨或墨迹中的动物胶、蓖麻油等脂类物质，可以分辨书画印泥中的颜料、胶合剂、添加剂等成分。与可见和红外光相比，太赫兹光具有更强的穿透深度，并且对于一般的书画颜料、添加剂、纤维素等都有特征吸收，在纸质文物检测领域具有很好的应用前景。

各种光谱技术，一般都需要结合如主成分分析法、偏最小二乘法、聚类法、支持向量机等的化学计量方法，建立足够完整的数据库，才可以进行有效分类和智能识别。

4.2 展 望

浩如烟海种类繁多的纸质文物是历史留给人类的伟大精神财富，需要一代又一代人去传承，保护和发扬。现代科学技术为人们开启了全面认识文物和文化遗产的大门，让人们可以从纳米尺度到宏观尺度以及从电子、原子、离子、分子的微观层面到化合物的宏观层面全面欣赏、分析和解读

文物的材料构成、创作方法、保存环境、老化状态与修复方法。纸质文物涉及的是以诸多学科为支撑的广大领域，相比于目前所取得的成果，其发展前景更加巨大和不可估量。各种技术只有综合应用、各取所长、相互印证才能对所研究的文物全面了解和准确鉴定。目前纸质文物检测技术还不够完善，没有形成系统化的科学研究体系，还有很多需要解决的问题，比如如何通过成像和波谱所得到的数据推测纸质文物纸张、墨迹、印泥、颜料等物质的准确年龄，科技检测的方法可否界定艺术家和艺术品的风格，如何构建一个足够大的光谱数据库对中国传统手工纸千差万别的纸张种类进行智能识别，如何建立纸质文物科技检测的国家标准，国家标准应当包含哪些技术，每一项技术又需要什么样的参数和测量条件，随着国家对中华优秀传统文化的日益重视，作为中华文明和文化遗产载体的纸质文物，其现代科学检测技术具有广阔的发展前景。

参考文献：

[1] 潘吉星. 关于造纸术的起源——中国古代造纸技术史专题研究之一[J]. 文物, 1973(9): 45-51.
PAN J X. On the origin of paper making—one of the special studies on the history of paper making technology in ancient China[J]. *Cultural Relics*, 1973(9): 45-51. (in Chinese)

[2] 潘吉星. 故宫博物院藏若干古代法书用纸之研究——中国古代造纸技术史专题研究之三[J]. 文物, 1975(10): 84-88.
PAN J X. Research on the collection of some ancient calligraphic papers in the palace museum—the third part of the special studies on the history of paper making technology in ancient China[J]. *Cultural Relics*, 1975(10): 84-88. (in Chinese)

[3] 潘吉星. 中国古代加工纸十种——中国古代造纸技术史专题研究之五[J]. 文物, 1979(2): 38-48.
PAN J X. Ten kinds of ancient Chinese processing papers—the fifth part of the special studies on the history of paper making technology in ancient China[J]. *Cultural Relics*, 1979(2): 38-48. (in Chinese)

[4] 汤书昆. 中国手工纸文库-云南卷[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2019.
TANG SH K. *Library of Chinese Handmade Paper-Yunnan*[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2019. (in Chinese)

[5] 易晓辉. 我国古纸及传统手工纸纤维原料分类方法研究[J]. 中国造纸, 2015, 34(10): 76-80.
YI X H. Fibrous raw material taxonomies of Chinese ancient paper and traditional handmade paper[J]. *China Pulp & Paper*, 2015, 34(10): 76-80. (in Chinese)

[6] 王连科. 中国古代造纸工艺流程的演变[J]. 黑龙江造纸, 2009, 37(4): 63-64.
WANG L K. The evolution of ancient Chinese paper making process[J]. *Heilongjiang Pulp & Paper*, 2009, 37(4): 63-64. (in Chinese)

[7] 王伟, 方晓阳. 中国古代松烟墨制作工艺源流[J]. 出版与印刷, 2010(1): 21-25.
WANG W, FANG X Y. The process origin of pine black ink in ancient China[J]. *Publishing & Printing*, 2010(1): 21-25. (in Chinese)

[8] 王伟, 方晓阳. 中国古代制墨与中药关系的初步研究[J]. 中国当代医药, 2010, 17(6): 12-14.
WANG W, FANG X Y. Preliminary study on the relationship between ancient Chinese ink making and traditional Chinese Medicine[J]. *China Modern Medicine*, 2010, 17(6): 12-14. (in Chinese)

[9] TOMASINI E P, HALAC E B, REINOSO M, *et al*.. Micro-Raman spectroscopy of carbon-based black pigments[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(11): 1671-1675.

[10] 所桂萍. 印泥演变探究[J]. 档案, 2001(2): 28-29.
SUO G P. The development of stamp-pad ink[J]. *Archives*, 2001(2): 28-29. (in Chinese)

[11] 袁田. 印章、印泥与印谱之间的关系流变[J]. 西部皮革, 2016, 38(8): 284.
YUAN T. The relationship between seal, ink and print[J]. *West Leather*, 2016, 38(8): 284. (in Chinese)

[12] 周国信. 我国古代颜料漫谈(一)[J]. 涂料工业, 1990(4): 43-48.
ZHOU G X. On the Chinese ancient pigments[J]. *Paint & Coatings Industry*, 1990(4): 43-48. (in Chinese)

[13] 周国信. 我国古代颜料漫谈(二)[J]. 涂料工业, 1991(1): 30-36.
ZHOU G X. Ancient pigments in China[J]. *Paint & Coatings Industry*, 1991(1): 30-36. (in Chinese)

[14] 何秋菊. 文物色彩分析与保护[M]. 北京: 北京燕山出版社, 2018.
HE Q J. *Analysis and Protection of Cultural Relics Color*[M]. Beijing: Beijing Yanshan Press, 2018. (in Chinese)

[15] 龚德才. 文物保护基础理论[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2019.
GONG D C. *Basic Theory in Conservation*[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2019. (in Chinese)

[16] 王琎. 文物摄影中的透射光应用—光影魔术[J]. 大众考古, 2015(8): 74-76.
WANG J. The application of transmitted light in cultural relic photography—magic of light and shadow[J]. *Popular Archaeology*, 2015(8): 74-76. (in Chinese)

[17] 须田牧子.《倭寇图卷》再考[J]. 彭浩, 译. 中国国家博物馆馆刊, 2011(2): 34-46.
MAKIKO S. Reconsideration of the Wako-zukan[J]. PENG H, trans. *Journal of National Museum of China*, 2011(2): 34-46. (in Chinese)

[18] 潘怡伶. 张大千画作修复案例分析[J]. 内江师范学院学报, 2019, 34(11): 58-63.
PAN Y L. Case analysis of Zhang Daqian's painting restoration[J]. *Journal of Neijiang Normal University*, 2019, 34(11): 58-63. (in Chinese)

[19] 张群喜. 紫外荧光成像技术在馆藏壁画保护研究中的应用[J]. 文博, 2019(6): 222-228.
ZHANG Q X. The application of UVF photography techniques in research of conservation of wall paintings[J]. *Relics and Museology*, 2019(6): 222-228. (in Chinese)

[20] 丁忠明, 吴来明, 孔凡公. 文物保护科技研究中的X射线照相技术[J]. 文物保护与考古科学, 2006, 18(1): 38-46.
DING ZH M, WU L M, KONG F G. X-ray radiography in scientific conservation[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2006, 18(1): 38-46. (in Chinese)

[21] DENKER A, KLEINERT K, LAURENZE-LANDSBERG C, *et al*.. The genesis of Jan Steens painting "As the old ones sing, so the young ones pipe" from the Gemäldegalerie Berlin[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*: *Accelerators*, *Spectrometers*, *Detectors and Associated Equipment*, 2011, 651(1): 273-276.

[22] 阎春生, 廖延彪, 田芊. 层析成像图像重建算法综述[J]. 中国光学, 2013, 6(5): 617-632.
YAN CH SH, LIAO Y B, TIAN Q. Image reconstruction algorithms of computed tomography[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(5): 617-632. (in Chinese)

[23] BETTUZZI M, ALBERTIN F, BRANCACCIO R, *et al*.. X-ray computed tomography applied to investigate ancient manuscripts[J]. *IL Nuovo Cimento C*, 2017, 40(2): 102.

[24] 周萍, 齐扬, 李赜宇, 等. 太赫兹技术在文化遗产领域的应用进展[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(4): 133-143.
ZHOU P, QI Y, LI Z Y, *et al*.. Application of terahertz technology in culture heritage conservation[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2016, 28(4): 133-143. (in Chinese)

[25] ABRAHAM E, FUKUNAGA K. Terahertz imaging applied to the examination of artistic objects[J]. *Studies in Conservation*, 2015, 60(6): 343-352.

[26] ZHANG ZH W, WANG K J, LEI Y, *et al*.. Non-destructive detection of pigments in oil painting by using terahertz tomography[J]. *Science China Physics*, *Mechanics & Astronomy*, 2015, 58(12): 124202.

[27] ABRAHAM E, YOUNUS A, DELAGNES J C, *et al*.. Terahertz-pulse imaging for non-destructive analysis of layered art paintings[C]. *Proceedings of the 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, *IEEE*, 2010.

[28] TARGOWSKI P, IWANICKA M. Optical Coherence Tomography: its role in the non-invasive structural examination and conservation of cultural heritage objects—a review[J]. *Applied Physics A*, 2012, 106(2): 265-277.

[29] LIANG H D, CID M G, CUCU R G, *et al*.. *En-face* optical coherence tomography–a novel application of non-invasive imaging to art conservation[J]. *Optics Express*, 2005, 13(16): 6133-6144.

[30] 杨珊珊, 朱锐, 米磊, 等. 光学相干层析成像技术对壁画的检测研究[J]. 光学学报, 2015, 35(5): 0511005.
YANG SH SH, ZHU R, MI L, *et al*.. Application of optical coherence tomography in the detection of the mural[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0511005. (in Chinese)

[31] 刘畅. 手工纸显微图像分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2016.
LIU CH. *Microscopic Image Analysis of Handmade Paper*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2016. (in Chinese)

[32] 王菊华. 中国造纸原料纤维特性及显微图谱[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
WANG J H. *Papermaking raw Materials of China an Atlas of Micrographs and the Characteristics of Fibers*[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1999. (in Chinese)

[33] 易晓辉, 田周玲, 闫智培. 五种清代内府刻书用纸样品纤维显微分析与鉴别[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(6): 53-64.
YI X H, TIAN ZH L, YAN ZH P. Microscopic analysis and identification of five kinds of Qing Dynasty engraving papers[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, 30(6): 53-64. (in Chinese)

[34] 马赞峰, 李最雄, 苏伯民, 等. 偏光显微镜在壁画颜料分析中的应用[J]. 敦煌研究, 2002(4): 33-37.
MA Z F, LI Z X, SU B M, *et al*.. Application of polarized light microscope in the analysis of murals' pigments[J]. *Dunhuang Research*, 2002(4): 33-37. (in Chinese)

[35] 王艳玲. 西夏千佛龛唐卡的显微偏光及拉曼光谱分析[J]. 光散射学报, 2018, 30(2): 150-155.
WANG Y L. Analysis and study of the Tangka of Xixia thousand Buddha niches[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2018, 30(2): 150-155. (in Chinese)

[36] 陈凯, 张英春, 赵关芳. 延展显微镜成像技术及其应用[J]. 分析化学, 2019, 47(5): 643-651.
CHEN K, ZHANG Y CH, ZHAO G F. Expansion microscopy imaging technique and its application[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(5): 643-651. (in Chinese)

[37] 惠娜, 王亮, 王春燕, 等. 扫描电子显微镜及能谱仪在彩绘文物分析中的应用[J]. 文博, 2015(1): 99-103.
HUI N, WANG L, WANG CH Y, *et al*.. The applications of the scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer in the analyses of the color-painted cultural relics[J]. *Relics and Museology*, 2015(1): 99-103. (in Chinese)

[38] 陈港泉, 胡红岩, 李燕飞, 等. 莫高窟壁画疱疹病害的微观形貌和成分研究[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 162-167.
CHEN G Q, HU H Y, LI Y F, *et al*.. Micro-morphology and composition of mural herpes in Mogao Grottoes[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(10): 162-167. (in Chinese)

[39] GÓMEZ-JERIA J S, CLAVIJO1 E, GUTIÉRREZ S. An infrared, SEM and XRF study of the paper OFA 1588 Spanish book[J]. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2018, 9(4): 1581-1590.

[40] HASWELL R, ZEILE U, MENSCH K. Van Gogh's painting grounds: an examination of barium sulphate extender using analytical electron microscopy–SEM/FIB/TEM/EDX[J]. *Microchimica Acta*, 2008, 161(3): 363-369.

[41] 曹雪筠, 杨军, 方晓阳, 等. 江西南昌雷鋗墓出土墨锭的分析研究[J]. 南方文物, 2011(2): 154-157.
CAO X J, YANG J, FANG X Y, *et al*.. Analysis and study on ink stick excavated from Leitiao Tomb in Nanchang, Jiangxi Province[J]. *Cultural Relics in Southern China*, 2011(2): 154-157. (in Chinese)

[42] 张蕊. 纸质文物用纳米抑菌剂研究[J]. 中国国家博物馆馆刊, 2014(3): 145-152.
ZHANG R. Nano bacteriostasis in paper preservation[J]. *Journal of National Museum of China*, 2014(3): 145-152. (in Chinese)

[43] REN D, WANG H K, YU Z X, *et al*.. Mechanical imaging of bamboo fiber cell walls and their composites by means of peakforce quantitative nanomechanics (PQNM) technique[J]. *Holzforschung*, 2015, 69(8): 975-984.

[44] 陈红, 吴智慧, 费本华. 利用原子力显微镜表征竹纤维细胞壁横截面结构[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2016, 40(2): 139-143.
CHEN H, WU ZH H, FEI B H. The cross section structure characteristics of bamboo cell wall with an atomic force microscope[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 2016, 40(2): 139-143. (in Chinese)

[45] MORSCH S, VAN DRIEL B A, VAN DEN BERG K J, *et al*.. Investigating the photocatalytic degradation of oil paint using ATR-IR and AFM-IR[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 10169-10179.

[46] PIANTANIDA G, BICCHIERI M, COLUZZA C. Atomic force microscopy characterization of the ageing of pure cellulose paper[J]. *Polymer*, 2005, 46(26): 12313-12321.

[47] DEGANO I. Liquid chromatography: current applications in heritage science and recent developments[J]. *Physical Sciences Reviews*, 2018, 4(5): 20180009.

[48] DEGANO I, LA NASA J. Trends in high performance liquid chromatography for cultural heritage[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2016, 374(2): 20.

[49] 陈劲柏. Gellan水凝胶在古纸清洁处理中的应用[J]. 国际造纸, 2015, 34(1): 41-47.
CHEN J B. Gellan hydrogel as a powerful tool in paper cleaning process: a detailed study[J]. *World Pulp and Paper*, 2015, 34(1): 41-47. (in Chinese)

[50] 常建华, 董绮功. 波谱原理及解析[M]. 3版. 北京: 科学出版社, 2012.
CHANG J H, DONG Q G. *Spectrum Principle and Analysis*[M]. 3rd ed. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese)

[51] 郭项雨, 黄雪梅, 翟俊峰, 等. 原位电离小型便携式质谱的研究进展[J]. 分析化学, 2019, 47(3): 335-346.
GUO X Y, HUANG X M ZHAI J F, *et al*.. Research advances in ambient ionization and miniature mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 335-346. (in Chinese)

[52] 李佳佳, 张秉坚. 古代彩绘文物中的胶结物研究现状——基于Web of Science数据库研究论文的定量统计分析[J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(5): 119-129.
LI J J, ZHANG B J. Research status of binders in ancient painted cultural relics—based on data analysis of research papers from the *Web of Science*[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2019, 31(5): 119-129. (in Chinese)

[53] 王娜, 谷岸, 闵俊嵘, 等. 文物中常用蛋白质类胶结材料的热裂解-气相色谱/质谱识别[J]. 分析化学, 2020, 48(1): 90-96.
WANG N, GU A, MIN J R, et al.. Identification of protein binding media used in Chinese cultural relics by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(1): 90-96. (in Chinese)

[54] 王子铭, 王丽琴, 马珍珍, 等. 文物蛋白胶料的气相色谱-质谱分析方法探讨[J]. 质谱学报, 2019, 40(4): 335-341.
WANG Z M, WANG L Q, MA ZH ZH, *et al*.. Methodological study of proteinaceous binders in artworks by GC-MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2019, 40(4): 335-341. (in Chinese)

[55] 吴晨, 王丽琴, 杨璐, 等. 气相色谱-质谱分析在文物有机物鉴定中的应用[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1773-1779.
WU CH, WANG L Q, YANG L, *et al*.. Application of gas chromatography-mass spectrometry for identification of organic compounds in cultural relics[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(11): 1773-1779. (in Chinese)

[56] 杨璐, 黄建华, 申茂盛, 等. 秦始皇兵马俑彩绘胶料的气相色谱-质谱联用分析[J]. 分析化学, 2019, 47(5): 695-701.
YANG L, HUANG J H, SHEN M SH, *et al*.. Analysis of binding media of polychrome terracotta and horses of Qin Shihuang by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(5): 695-701. (in Chinese)

[57] 周旸, 贾丽玲, 刘剑. 新疆帕米尔吉尔赞喀勒拜火教墓地出土纺织品分析检测[J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(4): 55-64.
ZHOU Y, JIA L L, LIU J. Scientific research on the textiles excavated from a Zoroastrian cemetery in Pamir[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2019, 31(4): 55-64. (in Chinese)

[58] 魏益民, 郭波莉, 任满宽. 甘肃民乐东灰山遗址炭化小麦籽粒性状分析[J]. 麦类作物学报, 2018, 38(11): 1330-1337.
WEI Y M, GUO B L, REN M K. Study on the kernel properties of carbonized Wheat in Donghui Hill of Minle in Gansu Province[J]. *Journal of Triticeae Crops*, 2018, 38(11): 1330-1337. (in Chinese)

[59] 何秋菊, 王菊琳, 许昆. 古书画脱酸用中草药生物碱的提取及脱酸效果评估[J]. 中国文物科学研究, 2019(2): 57-66.
HE Q J, WANG J L, XU K. Extraction of Chinese herbal medicine alkaloidsfor deacidification of ancient calligraphy and painting and evaluation of deacidification effect[J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2019(2): 57-66. (in Chinese)

[60] 何秋菊, 王丽琴. 用于传统书画修复的不同加热温度豆浆水中大豆蛋白的疏水性分析[J]. 分析化学, 2018, 46(11): 1845-1850.
HE Q J, WANG L Q. Hydrophobicity analysis of soy protein in soybean water with different heating temperatures during painting and calligraphy restoration[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(11): 1845-1850. (in Chinese)

[61] AMADOR V S, PEREIRA H V, SENA M M, *et al*.. Paper spray mass spectrometry for the forensic analysis of black ballpoint pen inks[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2017, 28(9): 1965-1976.

[62] 魏乐, 陈文佳, 周海宽. 粉笺纸染色工艺初探[J]. 中国文物科学研究, 2018(1): 77-80.
WEI L, CHEN W J, ZHOU H K. Preliminary study on dyeing process of powder paper[J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2018(1): 77-80. (in Chinese)

[63] BENETTI F, MARCHETTINI N, ATREI A. ToF-SIMS and XPS study of ancient papers[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2142-2147.

[64] ZOLEO A, VECCHIA F, BRUSTOLON M. Characterization of ancient and modern papers by CW-EPR spectroscopy[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2009, 35(2): 213-220.

[65] ZOLEO A, CONFORTIN D, MINA N D, *et al*.. The role of metal ions in the study of ancient paper by electron paramagnetic resonance[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2010, 39(3): 215-223.

[66] JAVIER S, HORNAK J P. A nondestructive method of identifying pigments on canvas using low frequency electron paramagnetic resonance spectroscopy[J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2018, 57(1-2): 73-82.

[67] CAPITANI D, DI TULLIO V, PROIETTI N. Nuclear magnetic resonance to characterize and monitor cultural heritage[J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2012, 64: 29-69.

[68] CORSARO C, MALLAMACE D, ŁOJEWSKA J, *et al*.. Molecular degradation of ancient documents revealed by ^{1}H HR-MAS NMR spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2896.

[69] CORSARO C, MALLAMACE D, VASI S, *et al*.. The role of water in the degradation process of paper using ^{1}H HR-MAS NMR spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(48): 33335-33343.

[70] DI TULLIO V, ZUMBULYADIS N, CENTENO S A, *et al*.. Water diffusion and transport in oil paints as studied by unilateral NMR and ^{1}H high-resolution MAS-NMR spectroscopy[J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2020, 21(1): 113-119.

[71] 王芬, 施佩, 罗宏杰, 等. 五代耀州窑天青瓷的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(5): 15-23.
WANG F, SHI P, LUO H J, *et al*.. Research on the sky-green porcelains from the Five-Dynasty Yaozhou Kiln[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, 30(5): 15-23. (in Chinese)

[72] 陈善华, 刘思维, 孙杰. 青铜文物的光电子能谱分析[J]. 材料保护, 2007, 40(2): 67-70.
CHEN SH H, LIU S W, SUN J. Elemental compositions and chemical states of corrosion products of bronze ware cultural relics studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Materials Protection*, 2007, 40(2): 67-70. (in Chinese)

[73] 李浩森, 孙红燕, 秦颍, 等. 安徽博物院所藏7幅潘玉良油画矿物色料的组成分析[J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29(6): 112-117.
LI H M, SUN H Y, QIN Y, *et al*.. Pigment analysis from seven oil paintings by PAN Yu-liang collected at the Anhui Museum[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2017, 29(6): 112-117. (in Chinese)

[74] HAJJI L, BOUKIR A, ASSOUIK J, *et al*.. Conservation of Moroccan manuscript papers aged 150, 200 and 800 years. Analysis by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry (SEM–EDS)[J]. *Spectrochimica Acta Part A*: *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 136: 1038-1046.

[75] 许昆, 王菊琳, 何秋菊. 胶矾水中明矾对宣纸中纤维素、碳酸钙和明胶的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6): 1829-1833.
XU K, WANG J L, HE Q J. The influence of alum in alum gelatin solution on cellulose, calcium carbonate and gelatin in Xuan Paper[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(6): 1829-1833. (in Chinese)

[76] 宋纪蓉. 故宫文物医院——改革开放四十年献礼[J]. 故宫博物院院刊, 2018(6): 6-22.
SONG J R. The palace museum workshop and crafts review[J]. *Palace Museum Journal*, 2018(6): 6-22. (in Chinese)

[77] WALTER P, SARRAZIN P, GAILHANOU M, *et al*.. Full-field XRF instrument for cultural heritage: application to the study of a Caillebotte painting[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2019, 48(4): 274-281.

[78] 王迁, 郑行望. 荧光纳米复合膜的制备及青铜器表面氯离子的荧光传感分析[J]. 陕西师范大学学报 (自然科学版), 2013, 41(1): 47-52.
WANG Q, ZHENG X W. The fabrication of fluorescent nanocomposite film and its application for probing chloride ions on the surface of bronze wares[J]. *Journal of Shaanxi Normal University* (*Natural Science Edition*), 2013, 41(1):

47-52. (in Chinese)

[79] ZHANG H, WANG SH, CHANG K K, *et al*.. Optical characterization of paper aging based on Laser-Induced Fluorescence (LIF) spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(6): 913-920.

[80] ŁOJEWSKA J, RABIN I, PAWCENIS D, *et al*.. Recognizing ancient papyri by a combination of spectroscopic, diffractional and chromatographic analytical tools[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 46236.

[81] 孙兰香, 汪为, 田雪咏, 等. 激光诱导击穿光谱微区分析的研究应用进展[J]. 分析化学, 2018, 46(10): 1518-1527.
SUN L X, WANG W, TIAN X Y, *et al*.. Progress in research and application of micro-laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(10): 1518-1527. (in Chinese)

[82] BOTTO A, CAMPANELLA B, LEGNAIOLI S, *et al*.. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: a critical review[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(1): 81-103.

[83] 李合, 李晨毓, 翟毅, 等. 明早期官窑青花瓷器所用钴料的产地特征和晕散成因分析[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(6): 30-36.
LI H, LI CH Y, ZHAI Y, *et al*.. Study on the origin and diffusion of cobalt materials used in early Ming Dynasty blue-and-white porcelains[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, 30(6): 30-36. (in Chinese)

[84] RZECKI K, SOŚNICKI T, BARAN M, *et al*.. Application of computational intelligence methods for the automated identification of paper-ink samples based on LIBS[J]. *Sensors*, 2018, 18(11): 3670.

[85] 饶刚福, 黄林, 刘木华, 等. 基于激光诱导击穿光谱的微生物种类鉴别研究[J]. 分析化学, 2018, 46(7): 1122-1128.
RAO G F, HUANG L, LIU M H, *et al*.. Discrimination of microbe species by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(7): 1122-1128. (in Chinese)

[86] 裔传臻. 拉曼光谱在纸质文物研究中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(3): 135-141.
YI CH ZH. Applications of Raman spectroscopy to the analysis of paper relics[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, 30(3): 135-141. (in Chinese)

[87] 马建锋, 杨淑敏, 田根林, 等. 拉曼光谱在天然纤维素结构研究中的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(6): 1734-1739.
MA J F, YANG SH M, TIAN G L, *et al*.. Study on the application of raman spectroscopy to the research on natural cellulose structure[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(6): 1734-1739. (in Chinese)

[88] 金克霞, 王坤, 崔贺帅, 等. 拉曼光谱在木质素研究中的应用进展[J]. 林业科学, 2018, 54(3): 144-151.
JIN K X, WANG K, CUI H SH, *et al*.. Application of Raman spectroscopy to the research on lignin[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2018, 54(3): 144-151. (in Chinese)

[89] CHIRIU D, RICCI P C, CAPPELLINI G, *et al*.. Ancient and modern paper: study on ageing and degradation process by means of portable NIR μ-Raman spectroscopy[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 138: 26-34.

[90] CHIRIU D, RICCI P C, CAPPELLINI G, *et al*.. Ageing of ancient paper: a kinetic model of cellulose degradation from Raman spectra[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, 49(11): 1802-1811.

[91] COCCATO A, JEHLICKA J, MOENS L, *et al*.. Raman spectroscopy for the investigation of carbon-based black pigments[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 46(10): 1003-1015.

[92] 陈彪, 张美丽, 李金海. 拉曼光谱法在纸张分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 718-720.
CHEN B, ZHANG M L, LI J H. Application of Raman spectra in paper analysis[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(2): 718-720. (in Chinese)

[93] CEGLIA A, NUYTS G, MEULEBROECK W, *et al*.. Iron speciation in soda-lime-silica glass: a comparison of XANES and UV-vis-NIR spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(7): 1552-1561.

[94] ZHU J, YANG Y M, XU W, *et al*.. Study of an archeological opaque red glass bead from China by XRD, XRF, and XANES[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2012, 41(6): 363-366.

[95] MONICO L, JANSSENS K, ALFELD M, *et al*.. Full spectral XANES imaging using the Maia detector array as a new tool for the study of the alteration process of chrome yellow pigments in paintings by Vincent van Gogh[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(3): 613-626.

[96] ZANELLA L, CASADIO F, GRAY K A, *et al*.. The darkening of zinc yellow: XANES speciation of chromium in

artist's paints after light and chemical exposures[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(5): 1090-1097.

[97] VAN DER SNICKT G, JANSSENS K, DIK J, *et al*.. Combined use of synchrotron radiation based micro-X-ray Fluorescence, Micro-X-ray Diffraction, Micro-X-ray absorption near-edge, and Micro-Fourier transform infrared spectroscopies for revealing an alternative degradation pathway of the pigment cadmium yellow in a painting by van Gogh[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(23): 10221-10228.

[98] 马建峰, 杨淑敏, 田根林, 等. 植物细胞壁木质素区域化学紫外显微光谱研究进展[J]. 林产化学与工业, 2016, 36(1): 147-154.
MA J F, YANG SH M, TIAN G L, *et al*.. Application of UV–microspectro photometry on lignin topochemistry in plant cell wall[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2016, 36(1): 147-154. (in Chinese)

[99] KUMAR R, KUMAR V, SHARMA V. Discrimination of various paper types using diffuse reflectance ultraviolet–visible near-infrared (UV-Vis-NIR) spectroscopy: forensic application to questioned documents[J]. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(6): 714-720.

[100] 李俊锋, 万晓霞. 可见光谱法无损识别壁画文物矿物质颜料的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 200-204.
LI J F, WAN X X. Non-destructive identification of mineral pigments in ancient murals by visible spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(1): 200-204. (in Chinese)

[101] 李广华, 陈垚, 马越, 等. 光纤反射光谱在彩绘文物颜料鉴别中的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(6): 96-105.
LI G H, CHEN Y, MA Y, *et al*.. The use of fiber optic reflectance spectroscopy for identification of pigments on polychrome cultural relics[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, 30(6): 96-105. (in Chinese)

[102] DELANEY J K, THOURY M, ZEIBEL J G, *et al*.. Visible and infrared imaging spectroscopy of paintings and improved reflectography[J]. *Heritage Science*, 2016, 4: 6.

[103] SAUZIER G, MCGANN J, LEWIS S M, *et al*.. A study into the ageing and dating of blue ball tip inks on paper using *in situ* visible spectroscopy with chemometrics[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(47): 5613-5621.

[104] 曹艳萍, 徐超宇, 刘艳. 光谱分析法在文件检验中的应用进展[J]. 榆林学院学报, 2018, 28(6): 1-5.
CAO Y P, XU CH Y, LIU Y. Application of spectroscopic analysis in documents examination[J]. *Journal of Yulin University*, 2018, 28(6): 1-5. (in Chinese)

[105] 谷岸. 近红外光谱结合化学计量学无损检测新技术在文物保护中的应用与展望[J]. 中国文物科学研究, 2019(1): 72-76.
GU A. Application and prospect of new techniques of near infrared spectroscopy combined with chemometric nondestructive testing in cultural relics protection[J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2019(1): 72-76. (in Chinese)

[106] 易晓辉, 龙堃, 任珊珊, 等. 近红外光谱无损检测技术在古籍纸张性能分析中的可行性研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(3): 21-32.
YI X H, LONG K, REN SH SH, *et al*.. Feasibility study on the use of nondestructive near infrared testing technology for analysis of ancient paper[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, 30(3): 21-32. (in Chinese)

[107] 刘雪云, 熊智新, 胡慕伊. 基于近红外光谱技术的纸浆原料快速分类[J]. 中国纸业, 2010, 31(24): 33-36.
LIU X Y, XIONG ZH X, HU M Y. Rapid classification of raw materials for pulp based on near-infrared spectroscopy[J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2010, 31(24): 33-36. (in Chinese)

[108] 谷岸, 沈伟. 近红外光谱结合化学计量学无损鉴定书画印泥研究[J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(2): 59-64.
GU A, SHEN W. Nondestructive identification of Chinese seal-ink on paintings based on near-infrared spectroscopy and chemometric[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2013, 25(2): 59-64. (in Chinese)

[109] 罗曦芸, 杜一平, 沈美华, 等. 红外光谱在纤维质文物材料鉴别中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 60-64.
LUO X Y, DU Y P, SHEN M H. Investigation of fibrous cultural materials by infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(1): 60-64. (in Chinese)

[110] XIA J J, ZHANG J X, ZHAO Y T, *et al*.. Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics for the

discrimination of paper relic types[J]. *Spectrochimica Acta Part A*: *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 219: 8-14.

[111] 管理, 任萌, 徐长青, 等. 南昌西汉海昏侯墓出土古墨的科技分析[J]. 南方文物, 2018(2): 131-134.
GUAN L, REN M, XU CH Q, *et al*.. Scientific and technological analysis on the ancient ink unearthed in the tomb of haihunhou, in the Western Han Dynasty, Nanchang[J]. *Cultural Relics in Southern China*, 2018(2): 131-134. (in Chinese)

[112] 黄凰, 秦颖, 刘江生. 襄樊菜越三国墓出土古墨测试分析[J]. 考古学报, 2013(3): 426-429.
HUANG H, QIN Y, LIU J SH. Test analysis of the ancient ink unearthed from the tomb of the Three Kingdoms in Caifan of XiangFan[J]. *Acta Archaeologica Sinica*, 2013(3): 426-429. (in Chinese)

[113] 徐文娟, 裔传臻, 褚昊, 等. 珂罗版印刷与传统书写墨迹的比较研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(4): 80-84.
XU W J, YI CH ZH, CHU H, *et al*.. Comparative study of collotype printing ink and traditional Chinese ink[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, 30(4): 80-84. (in Chinese)

[114] 袁友方, 吴海, 朱旭峰, 等. 多技术联用检验书画印泥[J]. 云南警官学院学报, 2017(6): 111-115.
YUAN Y F, WU H, ZHU X F, *et al*.. Multi-technology combined inspection inkpad in painting and calligraphy[J]. *Journal of Yunnan Police College*, 2017(6): 111-115. (in Chinese)

[115] LV J G, ZHANG W, FENG J M, *et al*.. Discrimination of red inks in seals by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Analytical Letters*, 2014, 47(8): 1392-1399.

[116] FUKUNAGA K, HOSAKO I, OGAWA Y, *et al*.. THz spectroscopy for analysis of paintings[C]. *2007 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, *IEEE*, 2007: 715-718.

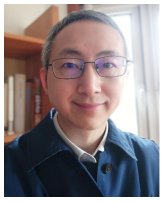
[117] MISSORI M, PAWCENIS D, BAGNIUK J, *et al*.. Quantitative diagnostics of ancient paper using THz time-domain spectroscopy[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 142: 54-61.

[118] 武望婷, 张陈锋, 高爱东, 等. 基于高光谱技术对一幅清代画信息提取研究[J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29(4): 45-52.
WU W T, ZHANG CH F, GAO A D, *et al*.. Hyperspectral study of a Qing dynasty painting[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2017, 29(4): 45-52. (in Chinese)

[119] 史宁昌, 李广华, 雷勇, 等. 高光谱成像技术在故宫书画文物保护中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29(3): 23-29.
SHI N CH, LI G H, LEI Y, *et al*.. Hyperspectral imaging to Chinese paintings at the Palace Museum[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2017, 29(3): 23-29. (in Chinese)

[120] 曲亮, 赵鹏, 段鸿莺, 等. 故宫藻井轩辕镜及配件的材料与工艺分析研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(4): 34-43.
QU L, ZHAO P, DUAN H Y, *et al*.. Raw materials and manufacturing technology research on caisson ceiling Xuanyuan mirrors and accessories in the Forbidden City[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, 30(4): 34-43. (in Chinese)

作者简介：



阎春生(1973—), 男, 山西文水人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 1994 年、1999 年于电子科技大学分别获得学士、硕士学位, 2003 年于清华大学获得博士学位, 主要从事激光光谱学、光层析成像技术及近场光学等方面的研究, 2019 年开始从事古代纸质文物检测与保护方面的研究。E-mail: yancs@zju.edu.cn