

研究与讨论

X-射线荧光能谱仪鉴定古代服饰文物

李茜¹ 马利婵¹ 万锡铮² 刘琦³ 龚龔¹

(1. 北京服装学院材料科学与工程学院, 北京, 100029; 2. 北京市首都师范大学附属中学, 北京, 100048;

3. 北京服装学院民族服饰博物馆, 北京, 100029)

摘要 X-射线荧光能谱技术已在很多领域得到应用,但在古代服饰文物鉴定方面的应用却刚刚开始。本文结合北京服装学院民族服饰博物馆的 3 件珍贵藏品,介绍 X-射线荧光能谱仪在服饰文物鉴定中的应用,并对其在文物鉴定中的应用前景作了展望。

关键词 光谱技术 X-射线荧光能谱仪 扫描电子显微镜 光学显微镜 古代服饰文物

1 引言

古代服饰文物保护是一门多学科、多领域相互交叉的新的边缘学科,是随着 20 世纪现代考古学发展而逐渐形成的。它涉及范围极广,与化学、物理学、考古学、古代纺织科技史、古代纺织艺术、纺织科学和生物学等多个学科都有着密切的联系,是科学、艺术和考古实践相结合的产物^[1]。

国家纺织品检测部门认可的常用的纤维材质鉴定方法是感官鉴别方法。此外,显微镜观察也是重要的鉴别法。但显微镜观察适用于有标准图谱的各种天然及合成纤维。特别是天然纤维,根据纤维的横、纵截面特征很容易判别其材质。

但是通过感官观察需要鉴定者具有深厚的专业知识和文化底蕴,同时,这种方法通常会夹杂主观因素。因此,目前在我国的文物鉴定与保护工作中,也常用紫外可见分光光度法、红外分光光度法、色谱法,以及 X-射线照相术、X-射线荧光能谱法和拉曼光谱法等光谱技术^[2]。

古代服饰文物保护工作的基本原则是准确地理解文物的原状和尽可能地保持其原状^[3]。用光谱技术进行无损检测,可以排除主观因素,准确性和精密程度明显提高^[4]。我国利用 X-射线荧光技术进行考

古样品的分析研究,始于 20 世纪 70 年代。此后,发展迅速,特别是在陶瓷考古方面,已经做了大量的工作^[5]。作为一种检测物质元素尤其是金属元素的手段,X-射线荧光技术可以对样品进行定性和定量检测。不足之处是难以做绝对分析,对轻元素的灵敏度较低,容易受相互干扰和叠加的影响。本实验利用 X-射线荧光能谱仪对古代服饰文物进行检测,希望对其在文物保护方面的应用有更深入的探讨。

2 实验部分

2.1 仪器

QUANT X X-射线荧光能谱仪,美国热电;
S/N39552 手持 X-射线荧光能谱仪,美国热电;

JSM-6360LV 扫描电子显微镜,日本电子;
XS-2100 光学显微镜,丹东市百特仪器有限公司。

2.2 样品

(1)点翠凤冠:点翠是我国传统的金属工艺和羽毛工艺的完美结合。先用金或镏金的金属做成不同图案的底座,再把翠鸟背部亮丽的土耳其蓝色的羽毛仔细地镶嵌在座上,以制成各种首饰器物。用点翠技术制做的凤冠是凤冠中最高级的一种。

基金项目:北京服装学院民族服饰物无损检测应用研究(编号 2010A-05)。

作者简介:李茜,女,1989 年 2 月出生,本科在读,北京服装学院材料与工程学院应用化学专业,研究方向:博物馆文物检测与保护。

E-mail: leecy89223@hotmail.com

通讯作者:龚龔,男,1980 年出生,副教授。E-mail: gongyan416@gmail.com

(2)龙袍:龙袍是皇帝的衣裳,也是衣裳的“皇帝”。凭借象征与图腾的力量,采取隐喻和暗示的手法,用图案、色彩、纹饰等完整全面地表达龙袍所承载的丰富的文化意义^[6]。

(3)马面裙:马面裙又名马面褶裙,前后共有四个裙门,两两重合,侧面打裱,中间裙门重合而成的光面,俗称“马面”。马面裙始于明朝(可能追溯到更早),延续至民国,是我国传统裙装中很重要的一种,展现了民族服装高超的绣花工艺。

2.3 准备工作

选取点翠凤冠脱落处翠鸟羽毛,制作成供扫描电子显微镜使用的样品^[7]。

分析龙袍金线的位置,确定观测点。

选取马面裙裙面磨损处一片叶子及一片花瓣,制作成供X-射线荧光能谱仪使用的样品。

2.4 检测方法

2.4.1 点翠凤冠的检测方法

(1)取微量点翠凤冠的翠羽,用扫描电子显微镜

观察不同倍数下翠羽的微观形貌,通过分析其破损程度,初步判断其真伪及制做年代。

(2)用X-射线荧光能谱仪测定凤冠所含的元素,根据元素的种类及荧光强度,进一步确定其真伪和年代。

2.4.2 龙袍的检测方法

用手持X-射线荧光能谱仪测定龙袍不同部位金线所含元素的种类和荧光强度。

2.4.3 马面裙的检测方法

(1)用10倍光学显微镜观察马面裙小样的纤维构型、织法及破损情况。

(2)用X-射线荧光能谱仪测定马面裙小样的元素,从而判断文物的真伪和年代等信息。

3 结果与讨论

3.1 点翠凤冠分析

3.1.1 翠羽破损程度分析

点翠凤冠翠羽样品扫描电镜图像如图1所示。

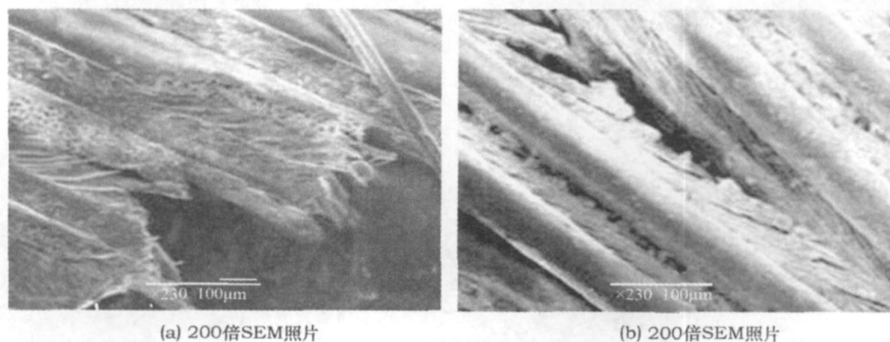


图1 扫描电子显微镜下的翠羽破损情况

图1a为200倍SEM电镜照片,可以清晰地观察到翠羽羽轴、羽片纵向断裂情况,但要准确断代,还要从其颜色、光泽度方面进一步判断。由于凤冠的长时间佩戴或随着时间的推移,翠羽有不同程度的老化损伤。因此,在此基础上,选取翠羽表面较为完整的另一部分放大至230倍,观察其光泽度,如图1b所示。观察到翠羽羽轴失去光泽,羽片沿轴向开裂。翠羽作为一种蛋白质,长期暴露在空气中,当光的能量等于或者超过分子间氢键、原子间共价键的能量时,蛋白质中的氢键和肽链就会断裂,导致机械强度降低。老化损伤使得光亮的翠鸟羽毛表面变得粗糙,从而对文物造成一定程度的损害,影响其美观程度。此外,不同强度的酸、碱也会对翠羽造成一定

程度的损害。

3.1.2 凤冠背部元素分析

点翠凤冠背部形貌如图2所示,X-射线荧光检测的凤冠背部元素见表1。分析结果显示,凤冠背部含有Sn、Au、Zn、Cu、V等元素,Cu为主要元素,说明背部主要由金属铜构成,仅含微量V、Zn。测定结果中还发现有锡(Sn)元素存在,并且在凤冠背部观察到明显的金属焊锡点。焊锡是一种现代焊接手段,主要用于焊接电路中的电子元器件。因此,我们推测这件样品在近代曾经过一定的人工修补和处理。

3.2 龙袍分析

3.2.1 龙袍样品特点

清代龙袍外貌如图3所示。

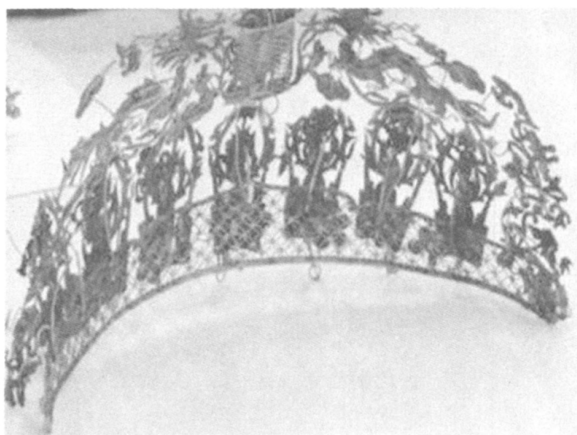


图 2 点翠凤冠背部形貌

表 1 凤冠背部元素 EDXRF 检测结果

元素名称	含量	误差
Sn	17.1×10^{-9}	$\pm 5.2 \times 10^{-9}$
Au	58.9×10^{-9}	$\pm 17 \times 10^{-9}$
Zn	9835×10^{-6}	$\pm 3221 \times 10^{-6}$
Cu	495.5×10^{-9}	$\pm 133 \times 10^{-9}$
V	6974×10^{-6}	$\pm 3064 \times 10^{-6}$

鉴别龙袍主要从做工、面料和纹样三大方面观察。做工和纹样一般通过传统的感官和知识可以鉴别,而面料则需借助光谱技术等科学手段。



图 3 清代龙袍原貌

此次鉴定的龙袍的独特之处在于,其面料上镶嵌有金线。龙袍上金线的分布及形貌见图 4。经过查阅相关资料得知,金(Au)的含量越多,龙袍的价值越高。根据金线中金(Au)等贵金属的含量就可以确定龙袍的价值。对于一些体积较大的纺织品文物,一般很难将其放入样品仓进行测量,这时通常选用手持 X-射线荧光能谱仪进行直接测量。在对这件清末龙袍金线成分进行检测时,就采用了便携式 X-射线荧光能谱仪。

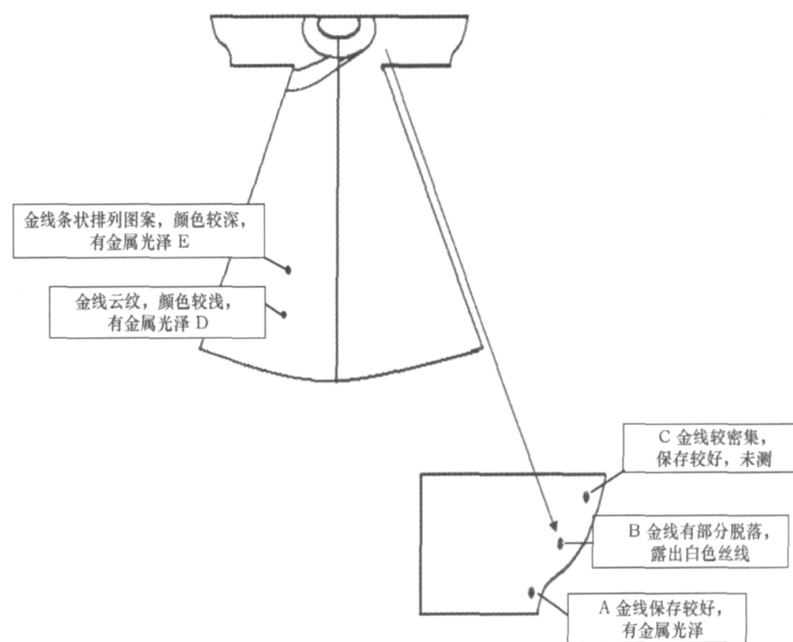


图 4 龙袍上金线的分布及形貌说明

该仪器以其轻便、价格较低和良好的性能得到广泛的应用,常用于地面勘探和海洋多金属结核的成分分析^[8]。

3.2.2 龙袍样品元素分析

此件龙袍长期遗落在民间,没有得到妥善保存和科学护养。在我们鉴定之前,已由专业人员进行了初

步的清洁和修复,以排除空气、尘埃等污染物对鉴定结果的干扰。另外,测量时龙袍放置在桌子上,桌子的元素对测定龙袍元素会有一定影响。因此,我们根据样品特征,分别选定 A、B、C、D、E 五个特征点(见图 4)作为研究对象,对龙袍进行分析。X-射线荧光能谱仪测得各特征点的数据如表 2 所示。

表 2 龙袍上金线各测量点元素含量比较

所测元素	不同测量点元素含量					
	A 点	B 点	C 点	D 点	E 点	桌子本底
Au	$(745 \pm 93) \times 10^{-6}$	$(1462 \pm 421) \times 10^{-6}$	$(1568 \pm 59) \times 10^{-6}$	无	无	无
Cu	$(4894 \pm 168) \times 10^{-6}$	$(8387 \pm 429) \times 10^{-6}$	$(3795 \pm 98) \times 10^{-6}$	$(43.2 \pm 1.0) \times 10^{-9}$	76×10^{-9}	$(825 \pm 337) \times 10^{-6}$
Zn	$(6768 \pm 202) \times 10^{-6}$	$(46.1 \pm 1.9) \times 10^{-9}$	无	$(7732 \pm 225) \times 10^{-6}$	11×10^{-9}	$(180.2 \pm 11) \times 10^{-9}$
Fe	$(3149 \pm 157) \times 10^{-6}$	$(17.9 \pm 0.7) \times 10^{-9}$	$(1462 \pm 84) \times 10^{-6}$	$(792 \pm 61) \times 10^{-6}$	575×10^{-6}	$(88.9 \pm 4.7) \times 10^{-9}$
Ti	无	$(2792 \pm 661) \times 10^{-6}$	无	无	无	$(21.9 \pm 1.9) \times 10^{-9}$

(1) A 点、B 点、C 点含金,但含量不高,D 点、E 点不含金,所有测点均是铜占主要成分。

(2) 桌子本底含有 Zn、Fe、Ti 元素。A 点、B 点、D 点和 E 点在不同程度上含有 Zn、Fe,原因是 X 射线穿透力强,测量时桌子所含元素对测量结果有一定影响。测量 B 点时 Ti 含量较高,而测量 A 点、C 点、D 点和 E 点时不含 Ti,原因是 B 点单层放置,桌子影响较大,A 点为折叠放置,增加了面料厚度,减小了桌子影响。C 点、D 点和 E 点因为隔有聚乙烯板而减小了桌子影响,因此基本不含 Ti。

(3) C 点已用布匹垫高,可扣除桌子本底元素的影响。由于 C 点不含 Zn,基本可推断金属线不含 Zn,但不排除其他各处的金属线有 Zn。C 点含 Fe,可以推测金属线含有 Fe。

因此金线可能主要由 Cu、Fe、Au 构成,以 Cu 为主,Au 较少,可能含 Fe,不排除有 Zn。根据此结论,通过与故宫博物院龙袍藏品金线元素含量的比较,便可初步判断此龙袍的真伪,并断定其年代。

3.3 马面裙分析

博物馆的湖蓝缎裁绫贴补绣平生富贵马面裙见图 5。为了进行更加精确、细致的检测,我们分别从马面裙不同部位上有针对性的无损拆取了 3 个小样,进行分析。

3.3.1 马面裙纤维形貌分析

图 6 是显微镜下观察到的马面裙纤维形貌。为了对裙面上古代稀有蓝紫色染料进行检测,选取了

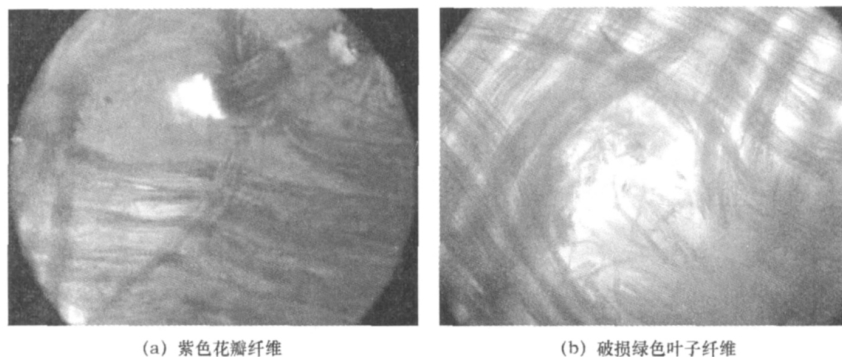


图 5 湖蓝缎裁绫贴补绣平生富贵马面裙

具有紫色染料的部分,从显微镜中可以清楚观察到染料的色相、上色均匀度和纤维与纸浆的粘合度,如图 6a 所示。研究破损处纤维的形貌也是判断文物年代及真伪的关键,于是我们取马面裙右侧第三裙第四条左侧花下部的一片浅绿色花弧(已脱离裙面)进行观测,如图 6b 所示。从图中可以清晰的观察到纤维的织造工艺和破损程度。由于长期磨损,导致马面裙局部纤维断裂老化。同时,可以观察到该马面裙的材料为平纹织物。

3.3.2 马面裙样品元素分析

X-射线荧光能谱仪拍摄的马面裙小样如图 7 所示,测试结果如表 3 所示(所检测的元素均在其最优滤光片下测得)。从表 3 可知,小样含有 Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Cu、Zn、Pb 等元素。其中 S 含量为 906×10^{-6} ,说明该面料为丝质;Ti、Fe和Cu为



(a) 紫色花瓣纤维

(b) 破损绿色叶子纤维

图6 马面裙纤维形貌



图7 X-射线荧光能谱仪拍摄的马面裙小样

涂层和染料中的常见元素;我们还发现花瓣背部有残余纸浆,说明花瓣是通过纸浆与裙面相连的,其中,Ca为纸的基本化学元素,含量为 4302×10^{-6} ,而Pb(含量 102×10^{-6})是纸张白色染料的主要成分,有增白的效果。传统造纸工艺是用日光等自然漂白^[9]。测出Pb说明当时已经存在纸中加Pb增白的工艺,为进一步鉴定和断代打下基础。X-射线荧光能谱仪通常是分析鉴定中初筛的一种方式,根据测定结果,有必要用其他手段对样品进行更深入的研究。

表3 马面裙小样EDXRF检测结果

所含元素	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
计数率	223	906	356	1366	4302	161	188	1203	65	92	102
滤光片	low za	low za	low zb	low zb	low zb	low zc	low zc	mid za	mid zb	mid zb	mid zc

4 结 论

光谱技术在古代服饰文物检测领域中占有重要地位。显微镜可以清晰地观察到服饰文物的外观及内部形态。扫描电镜可以清晰地观察服饰文物的破损程度,结合X-射线荧光能谱仪进行分析,能判断服饰文物面料纤维的组成,对于服饰文物的检测、保护提供科学的依据。

文物的无损检测与分析是文物科学研究中非常重要的一个研究方向,也是文物保护研究不可或缺的前期工作^[10]。鉴于无损检测技术广阔的发展前景、巨大的应用价值以及显著的经济和社会效益,光谱技术必将扮演重要角色。

参考文献

[1] 周静洁,林红,陈宇岳. 苏州大学学报(工科版),2007,

(1): 60-64.

- [2] 赵丰. 文物保护与考古科学,2008,(20): 27-31.
- [3] 孔旭,屠恒贤. 东华大学硕士论文,2004. <http://dlib.edu.cnki.net/kns50/detail.aspx?dbname=CMFD2004&filename=2004042364.nh>.
- [4] 崔强,文元,燕飞,宇权,伯民. 敦煌研究,2008,(6): 104-107.
- [5] 朱剑,毛振伟,张仕定. 光谱学与光谱分析,2006,(12): 2341-2345.
- [6] 陈竹,尚端武. 科教汇,2007,(1): 149-151.
- [7] 王芳芳,傅吉全. 北京服装学院学报,2008,(3): 32-36.
- [8] 张伯峰,于万里,罗永安. 宝石和宝石学杂志,2007,(12): 29-32.
- [9] 陈刚. 传统造纸工艺的科学研究与保护. 文化遗产保护科技发展研讨会论文集,2005.
- [10] 田兴玲,周霄,高峰. 无损检测,2008,(3): 178-182.

收稿日期: 2011-06-30

Identification of ancient costume relics by X-ray fluorescence energy spectrometer. *Li Qian¹, Ma Li-
chan¹, Wan Xizheng², Liu Qi³, Gong Yan¹ (1. School of Materials Science and Technology, Beijing In-
stitute of Fashion Technology, Beijing, 100029; 2. High School Attached to Capital Normal University,
Beijing, 100048; 3. National Costume Museum, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing,
100029)*

X-ray fluorescence energy spectrometric technique has already been applied in many fields. However, its application to costume relics is still at inception. Taking three rare relics in National Costume Museum of Beijing Institute of Fashion Technology for examples, this paper describes the applications of X-ray fluorescence energy spectrometer to the identification of ancient costume relics and discusses its future application prospect briefly.