DOI:10.19789/j.1004-9398.2022.01.008
文献引用:张铭,易晓辉.朱砂印泥印文长时间老化实验研究[J].首都师范大学学报(自然科学版),2022,43(1):41-47. ZHANG M,YI X H. Long time aging of cinnabar inkpadseals[J]. Journal of Capital Normal University(Natural Science Edition),2022,43(1):41-47.

朱砂印泥印文长时间老化实验研究*

张　铭**，易晓辉

(国家图书馆古籍保护科技文化和旅游部重点实验室，北京　100034)

摘要:为了研究古籍字画中的印泥印文在传世过程中的变化情况,本研究制备了4种朱砂印泥印文样品,并对其进行长时间人工模拟老化实验,考查了朱砂印泥印文在干热和湿热条件下的颜色、微观形貌和元素含量等指标的变化规律.结果表明:印文的颜色在老化前中期(干热老化0~30 d,湿热老化0~90 d)变化明显,在老化过程中,印油酯基结构被破坏,其1 740~1 750 cm^{-1}处吸收峰降低.

关键词:朱砂印泥;印文;老化实验;变化
中图分类号:G255.1;G273.3

Long time aging of cinnabar inkpad seals*

ZHANG Ming**，YI Xiaohui

(Key Laboratory of Ancient Books Protection Technology，Culture and Tourism Ministry，National Library of China，Beijing　100034)

Abstract: To study the changes of inkpad seals in ancient books and paintings in the process of handed down from generation to generation, 4 kinds of cinnabar inkpad seals were prepared and artificially aged for a long time. The changes of color, micro morphology, element content and other indicators of cinnabar inkpad seals were investigated under dry heat/wet heat aging conditions. It was found that the color of the seals changed obviously in the pre and middle term (0 to 30 d of dry heat aging and 0 to 90 d of wet heat aging). Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy showed that the ester structure (absorption peak at 1 740 to 1 750 cm^{-1}) of the inkpad oil was destroyed during aging.

Keywords: cinnabar inkpad; seal; aging test; change
CLC: G255.1; G273.3

0　引　言

“印者,信也”“藏书必有印文”,印章文化是中国传统文化中颇具特色的代表.印章分为官印和私印,既可以盖在信札、官方文书之上,又可以钤于古籍、书画之中;既可以代替签名,作为交接的信用保证,同时又蕴含美学、哲学,体现出使用者的思想情感与个性情趣[1-2].今人通过研究印章及其印文,可以了解古人所处的政治生活环境,也可以揭示古籍字画等文物流传递藏的历程.

收稿日期:2021-01-05
* 国家图书馆青年基金项目(NLC-KY-2018-23)
** 通信作者:martinzhang126@126.com

传统工艺制作的朱砂印泥以天然朱砂为色料、蓖麻油为油料,加上艾绒调制而成.朱砂,化学名称是硫化汞(HgS),是一种天然的红色黄光六方晶体辰砂族矿石,耐久性较好,因而很多古籍、字画传世至今,上面的印章印文依然鲜红夺目.然而不容忽视的是,随着时间的流逝,印章自钤到绢纸上开始,饱经岁月、历尽沧桑,其颜色光泽也会发生变化,由鲜亮转至暗红.除此之外,部分印文由于岁月侵蚀、保存不当和翻阅磨损等原因,也会出现颜色变淡、油迹扩散和字口模糊等问题.

目前,国内对于朱砂印泥形成的印章印文的研究尚属小众领域,研究印文老化问题的学者更加稀少,且多集中于物证鉴定领域.为了分析文件上的印泥印文形成后,其所含油脂成分随着时间的推移发生的扩散现象,罗琼等[3]在紫外线照射和烘箱条件下,分别对4种办公印泥印文样品进行了老化实验,证实老化后样品的灰度增加而饱和度下降、微观立体感逐渐丧失、溶解转移能力降低和化学组分复杂化等变化规律,为此类涉及印泥印文人为老化文件的检验提供了依据;房晓龙和韩丹岩[4]考查了在自然条件下,3种办公印泥品牌、纸张种类和印文清晰度等因素对油痕扩散的影响,对存放2个月之内的印文文件推算出较为精确的形成时间;夏国良等[5]采集了10种原子印油的傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy,FTIR),通过特征吸收峰的峰数及位置对样品进行了鉴别,并研究了自然老化、日光照射、紫外光照射及加热老化条件下,特征吸收峰的变化规律;谷岸和沈伟[6]采用近红外光谱对14种民国时期和当代生产的印泥进行检测,以5 300~6 000和4 110~4 750 cm^{-1}出现特征吸收峰作为特征谱段进行建模,能够对民国时期印泥和当代印泥进行有效区分,也可以对朱砂和大红等印泥原料进行鉴别.

以物证鉴定服务为目的的研究,其研究对象主要为现代办公印泥、原子印油等[7-8],而且老化处理时间相对较短,现有的研究报道中,干热老化条件下,最长老化时间仅为100 h;紫外老化条件下,最长老化时间为240 h[3];日光照射老化条件下,最长老化时间为32 d[5].在文物和古籍保护领域,古籍字画多收藏于室内且一般有函套等外部包装,其中的印章印文更是位于内部书页,因此,在众多环境因素中,保存环境的温度和湿度条件对其保存状态有着重要影响.目前,古籍字画中的印章印文已经存世几百年,在长时间的流传递藏中,其理化性能发生了哪些变化尚不清晰,本研究通过长时间人工干热和湿热老化的方法,研究朱砂印泥印文的变化情况,希望可以揭示朱砂印泥印文的变化规律,也为更好地保护和利用印泥及其印文提供科学依据.

1 实验材料和方法

1.1 材料

选取4种朱砂印泥,分别为:鼎级朱砂印泥一两装(30 g,注:按16两制换算),购自杭州西泠印社有限公司;上品贡砂印泥一两装(30 g),购自北京荣宝斋科技有限公司;朱砂印泥(30 g),购自北京一得阁墨业有限责任公司;一两朱砂印泥盒装(网供版),购自苏州姜思序堂国画颜料有限公司.以上印泥按照1~4的顺序编号.印石为青田石,尺寸为20 mm×20 mm;实验纸张为红星特净棉连宣纸(定量24.7 g/m^2),购自中国宣纸股份有限公司.

1.2 仪器

选用美国TPS公司生产的Tenney Versa Term III型干热老化箱进行印泥印文样品干热老化实验;选用德国Memmert公司生产的HCP108型湿热老化箱进行样品湿热老化实验;使用日本Nikon公司生产的90i生物正置显微镜观察样品的微观结构,放大倍数为100倍;使用深圳市三恩驰科技有限公司生产的NH310型电脑色差仪进行色差指标检测,测定样品的CIELAB色空间,包括黑白色(L)值、红绿色(a)值和黄蓝色(b)值;采用美国Thermo公司生产的NITON XL3t X射线荧光光谱仪对样品中所含金属元素的种类和含量进行X射线荧光(X-ray fluorescence,XRF)光谱检测,测试参数为土壤模式,主滤光片,测试时间约90 s;使用美国Thermo Fisher公司生产的iN10型红外显微镜对样品的印油区域进行红外光谱扫描,采用Ge晶石衰减全反射(Attenuated total reflectance,ATR)附件,扫描次数64次,波数扫描范围750~3 500 cm^{-1}.

1.3 样品制备

将4种朱砂印泥分别翻拌均匀,使用印石底面蘸满印泥,然后垂直钤于纸张之上,得到1个20 mm×20 mm的印文样品;在自然条件下,将样品避光存放6个月以上,以保证实验期间印文样品的稳定和可对比性.每种朱砂印泥各制备6个样品,

共 24 个样品.

1.4　老化实验

国内外对于朱砂印泥的老化处理尚无相应标准,本研究的老化实验参考了《纸和纸板的干热加速老化》(GB/T 464—2008)[9]和《纸和纸板加速老化在 80 ℃和 65% 相对湿度条件下的湿热处理》(GB/T 22894—2008)[10]等相关标准,将上述避光存放 6 个月以上的样品置于老化箱中进行老化实验,条件设定为:干热老化温度为 105.0 ℃±2.0 ℃,湿热老化温度为 80.0 ℃±0.5 ℃、相对湿度为 65.0%±2.0%,样品距离老化箱内壁≥10 cm,使每一点都能与老化箱内的循环热空气接触,老化过程中样品应避免直接光照,也不能受到加热元件的直接辐射.当老化时间分别为 0、10、30、60、90 和 120 d 时,每个编号取出 1 个样品避光保存待测,以老化时间为 0 的样品作为对照组;当所有老化实验结束后,统一对全部样品进行检测分析.

1.5　色差指标

测量样品的 L、a 和 b 值,以老化时间为 0(对照组)为基准,按照 CIELAB 色差公式,计算不同老化时间样品与对照组样品之间的色差值.在 CIELAB 颜色空间中对应的 CIELAB 色差(ΔE)公式为[11-12]

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}.$$

2　实验结果

2.1　微观结构

4 种印泥分别经过干热和湿热老化 120 d 后,其主要微观结果如图 1 和 2 所示.可知,1 号印泥老化前,样品颜色鲜红,微观形貌平坦充实;随着老化时间的延长,样品颜色逐渐变得暗红,微观形貌变得立体纵深,深入纸张纤维内部;干热老化处理后,印泥表面相对干燥,老化 10 d 时,其颜色已经发生明显变化;湿热老化处理后,印泥表面比较油亮湿润,老化 60 d 时,其颜色出现明显变化.2 和 4 号印泥样品微观变化与 1 号样品相似,3 号印泥样品微观形貌呈粉末状,老化处理后,粉末形貌更加明显,但是依然覆盖于纸张纤维表层.

2.2　ΔE

4 种印泥样品经 2 种方式老化后 ΔE 的变化情况如图 3 所示.1 号印泥干热老化时,其 ΔE 快速上升,在 30 d 时达到 7.4,之后变化趋势较平稳,在 120 d 时达到 8.0;湿热老化时,其 ΔE 上升相对较慢,在 30 d 时为 5.1,在 90 d 时达到 8.4,并趋于稳定.2 和 4 号印泥样品的 ΔE 变化规律与 1 号印泥结果相似,而 3 号印泥样品的 ΔE 则表现不同.3 号印泥干热老化时,其 ΔE 快速上升,在 90 d 时为 10.0,之后 120 d 时

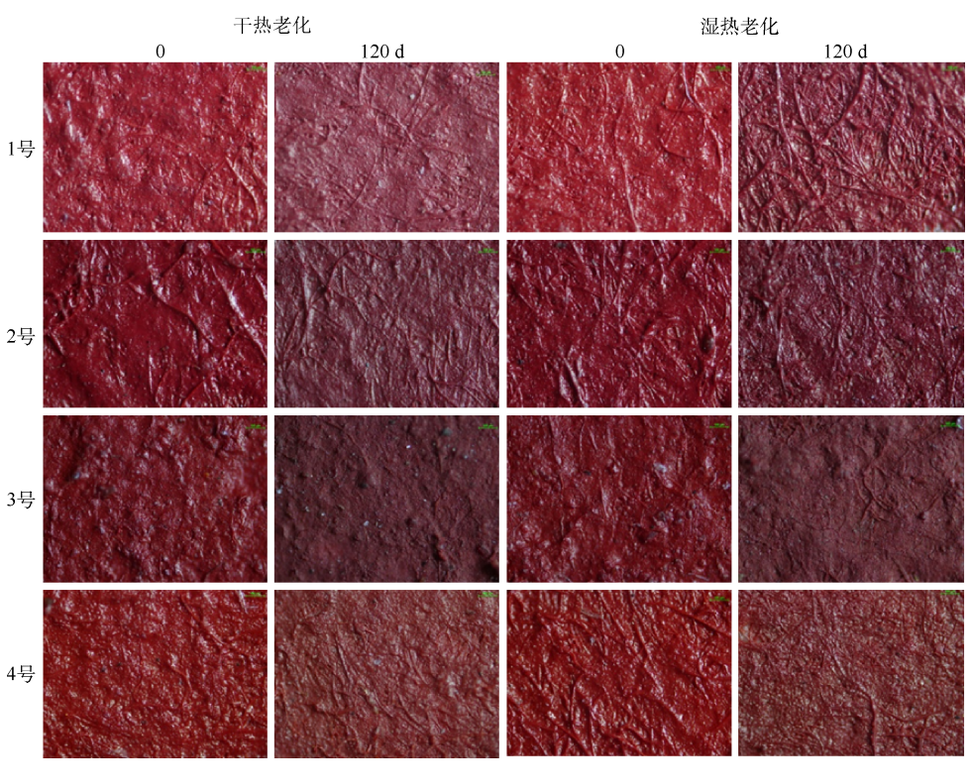


图 1　不同老化方式下样品老化前后的微观结构

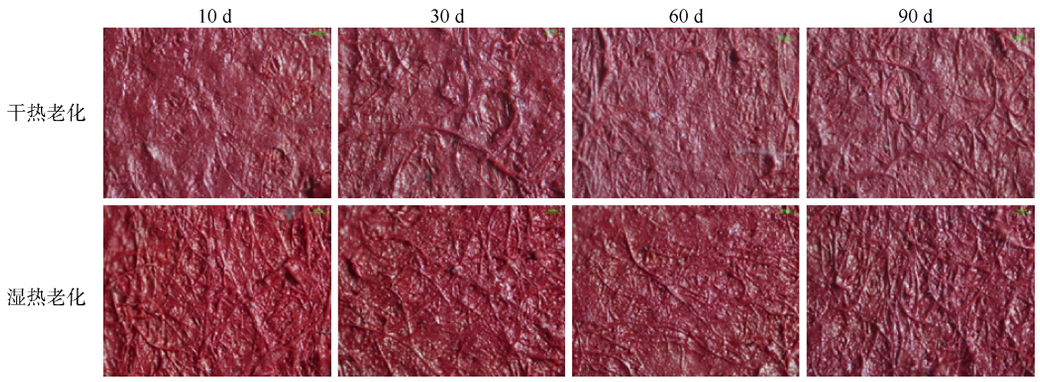


图2　1号印泥不同老化方式和时间(10～90 d)的微观结构

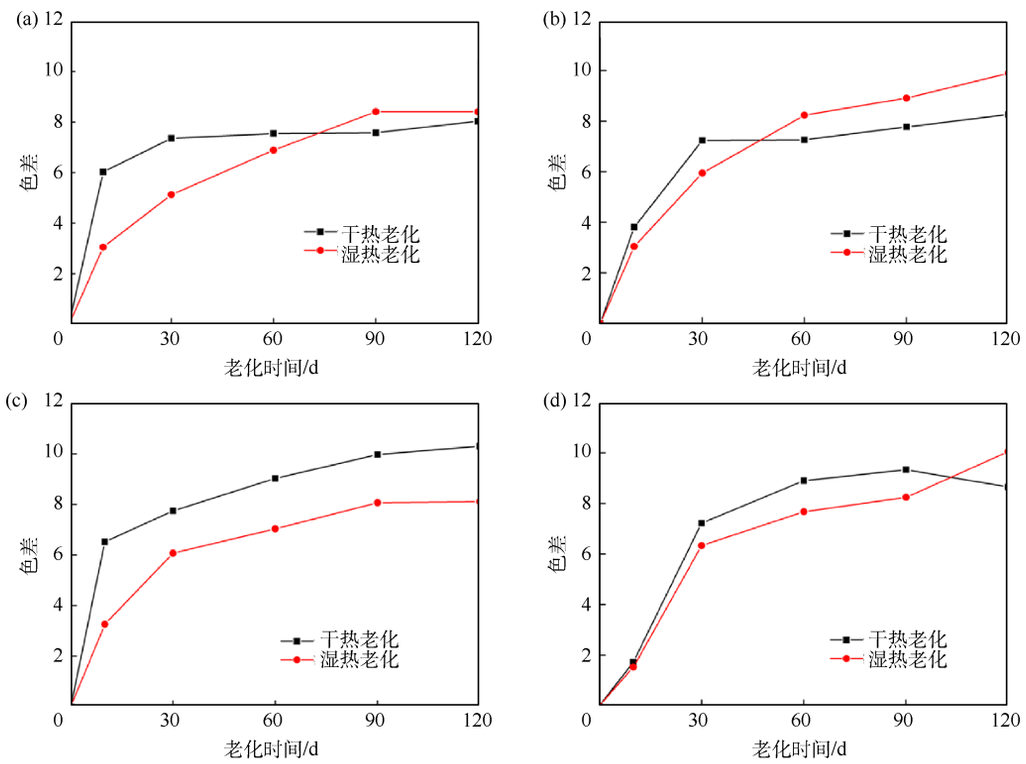


图3　不同印泥样品老化实验色差变化

(a)1号;(b)2号;(c)3号;(d)4号

稳定在10.3;湿热老化时,在90 d时ΔE为8.1,之后120 d时仍稳定在8.1.与其他印泥不同,3号印泥在相同老化时间下,干热老化处理的ΔE始终大于其湿热老化处理的ΔE.

2.3　XRF

4种印泥样品对照组的XRF检测结果如图4所示,可知4种印泥样品都含有Hg元素,1、2和4号样品中同时含有Pb元素,除此之外,个别样品还含有Ba、Cd和Sb等元素[13].XRF检测中印泥样品含量较高的元素分别为Hg和Pb.

4种印泥样品在老化过程中主要元素质量分数

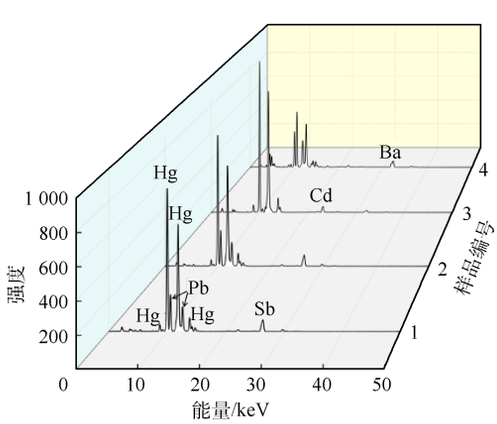


图4　朱砂印泥样品X射线荧光光谱

列于表1.可知,不同样品中Hg和Pb元素质量分数不同,以干热老化对照组为例,1号印泥样品含Hg和Pb元素,对应质量分数分别为5.17×10^5和1.02×10^5 mg/kg;2号印泥样品元素含量排序与1号印泥类似;3号印泥样品Hg元素质量分数为6.99×10^5 mg/kg,不含Pb元素;4号印泥样品的Hg和Pb元素的质量分数分别为0.90×10^5和1.29×10^5 mg/kg.随着干热老化时间的延长,1号印泥的Hg和Pb元素质量分数基本保持稳定5.17×10^5~5.75×10^5和1.02×10^5~1.14×10^5 mg/kg,其他样品老化结果类似.

表1　4种印泥样品不同时间和老化方式下主要元素的质量分数变化　　单位:10^5 mg/kg

印泥编号	时间/d	干热老化		湿热老化	
		Pb	Hg	Pb	Hg
1号	0	1.02	5.17	1.05	5.31
	10	1.14	5.75	1.03	5.36
	30	1.07	5.46	1.04	5.28
	60	1.11	5.57	1.01	5.25
	90	1.09	5.51	1.09	5.58
	120	1.13	5.69	1.04	5.46
2号	0	1.20	5.79	1.08	5.36
	10	1.09	5.30	1.06	5.19
	30	1.10	5.33	1.15	5.48
	60	1.15	5.52	1.09	5.30
	90	1.19	5.74	1.05	5.17
	120	1.14	5.48	1.11	5.39
3号	0	—	6.99	—	6.89
	10	—	7.09	—	6.47
	30	—	6.93	—	6.83
	60	—	6.95	—	6.59
	90	—	7.00	—	6.51
	120	—	7.19	—	7.02
4号	0	1.29	0.90	1.38	0.93
	10	1.27	0.90	1.35	0.89
	30	1.33	0.85	1.27	0.85
	60	1.40	0.94	1.37	0.89
	90	1.37	0.92	1.37	0.87
	120	1.31	0.89	1.34	0.87

注:—指无数据.

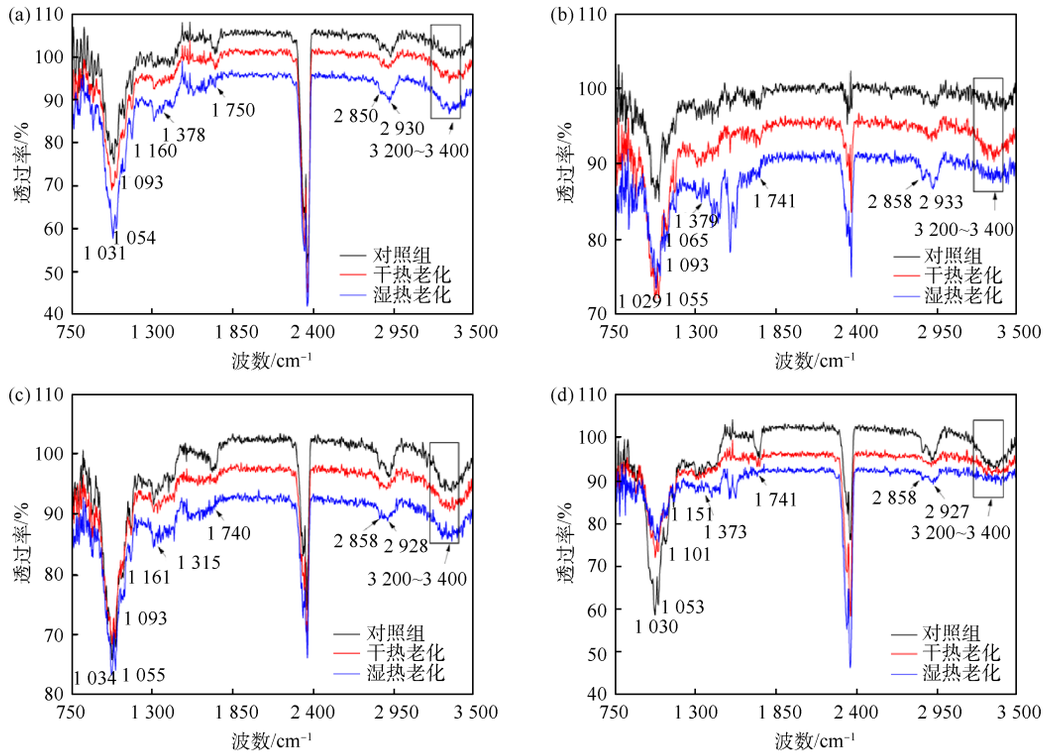
2.4　FTIR

4种印泥经干热和湿热方式分别老化120 d后,其FTIR谱图如图5所示.FTIR扫描的区域是纸张的印油部分,其化学成分主要为纤维素和油酯分子.以1号印泥样品为例,3 200~3 400 cm^{-1}对应的吸收峰归属于—OH的伸缩振动,2 930和2 850 cm^{-1}处吸收峰归属于饱和烃—CH_2的伸缩振动,1 300~1 400 cm^{-1}对应的吸收峰为—CH_3对称变角振动,1 160和1 093 cm^{-1}处吸收峰归为C—O键吸收峰,1 054和1031 cm^{-1}处吸收峰是C—O—C伸缩振动的吸收峰[14-16],由于纤维素和酯类都含有上述基团,因此,通过上述吸收峰很难区别印泥样品的纸张和油料.1 740~1 750 cm^{-1}处吸收峰为酯基的C=O伸缩振动,属于酯类分子特有的吸收峰.与对照组相比,老化120 d后,4种印泥样品在1 740~1 750 cm^{-1}处吸收峰强度降低;与干热老化相比,湿热老化后该吸收峰下降更明显.

3　讨　论

本研究对4种朱砂印泥印文样品进行了干热和湿热老化实验,通过样品的微观结构和ΔE指标可知:在老化处理后,所有印泥样品的颜色逐渐由鲜红艳丽变得暗红,而且随着老化时间的延长,其颜色变化越来越明显;其ΔE在老化前中期(干热老化0~30 d,湿热老化0~90 d)会发生快速改变,老化后期ΔE的变化较平稳,说明印泥颜色的变化主要发生在老化前中期.对于1、2和4号印泥样品,在老化实验早期,干热处理使得印泥ΔE快速变化,其变化速度和程度均快于湿热老化;随着老化时间延长,湿热老化处理的印泥样品ΔE逐渐超过干热老化处理的样品,表明2种老化方式对印泥产生的影响不同,干热老化处理使得印泥颜色在早期快速变化但趋于平稳的时间早于湿热处理,而湿热老化处理使得印泥颜色最终变化程度更明显;其微观形貌也由原来的平坦充实,变得逐渐立体纵深,说明印泥逐渐向纸张纤维内部渗透和沉积,这些变化和相关文献报道的结果一致[3].对于3号印泥样品而言,在相同老化时间下,干热老化处理ΔE始终大于湿热老化处理,说明干热老化对3号样品影响更大.

印泥样品的XRF谱图和元素含量表明,所有印泥样品中都含有Hg元素,证实了印泥中含有朱砂成分.其中:1、2和4号印泥中含有Pb元素,Pb元素的来源可能与印泥制造的配方工艺有关,也可能与朱砂原料的纯度及其含有的微量元素有关[17-19];3号印泥中不含Pb元素,这可能是导致3号样品在干热和湿热老化实验中的表现与其余样品不同的原因[20-21],但具体原因需要进一步深入研究.在老化实验中,随着老化时间延长,Hg和Pb元素含量基本保



注:不同老化方式下对照组的红外光谱一致.

图5 4种印泥样品老化120 d后傅里叶变换红外光谱

(a)1号;(b)2号;(c)3号;(d)4号

持稳定,而干热和湿热2种老化方式对其含量的影响也不明显.由此可知,朱砂印泥的颜料成分在老化过程中性质比较稳定.

由于纸张透过率较低,采用透射方法原位采集红外光谱难度很大,因此,本研究使用红外光谱ATR附件对印泥老化过程进行了研究[22].由于纸张纤维素分子红外光谱信号很强,加之印泥中朱砂含量较少,且朱砂自身吸收峰较弱,因此,在印章印文中朱砂成分很难用红外光谱检测出来.除此之外,艾绒的主要成分也是纤维素,所以纸张纤维和艾绒纤维很难通过红外光谱进行区分[23].但是对于油料来说,其主要成分是酯类分子,可以通过红外光谱进行区分.谱图中1 740~1 750 cm^{-1}范围处吸收峰归属于印油分子的酯基结构,在长时间老化实验中该吸收峰强度出现明显降低,说明酯基结构发生明显破坏.

4 结束语

本研究通过人工老化的方式对朱砂印泥在长期保存过程中的变化情况做了模拟研究,结果显示尽管朱砂印泥具有较好的耐久性,但是在老化处理后其颜色会由鲜红变得暗红,颜色的变化主要发生在老化前中期,通过红外光谱观察到印油的酯基结构在老化过程中出现了明显破坏.受限于客观因素,本研究没有对古代印泥样品进行实测,也没有检测古籍善本字画中的印章印文,因此,造成以上研究结论可能存在局限性.如果条件允许的话,可以采用无损检测技术对印谱等古籍善本中的印文进行检测,建立印文样品的理化指标数据库,再结合印文的年代信息、钤盖者信息以及版本信息等资料,相信可以为古籍字画版本鉴定提供较大助力.

参 考 文 献

[1] 沙孟海.印学史[M].杭州:西泠印社,1999:8-10.

[2] 叶靖.印章印文特征阶段性变化规律实证研究[D].上海:华东政法大学,2019.

[3] 罗琼,谢朋,贾志城.印泥印文人为老化的研究[J].中国司法鉴定,2006(4):23-24.

[4] 房晓龙,韩丹岩.油痕扩散法判定印泥印文形成时间的实验研究[J].中国刑警学院学报,2015(4):69-71.

[5] 夏国良,赵鹏程,姚丽娟,等.显微傅立叶变换红外光谱法分析红色原子印油种类及其老化规律初探[J].广东公安科技,2015,23(1):37-40.

[6] 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.
[7] 张云,余静,谢孟峡.印章印文的鉴定方法[J].理化检验(化学分册),2014,50(11):1470-1475.
[8] 屈音璇,李彪.印油种类鉴别及印文盖印时间检验方法综述[J].贵州警官职业学院学报,2018,30(2):46-51.
[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.纸和纸板的干热加速老化:GB/T 464—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.纸和纸板加速老化在80℃和65%相对湿度条件下的湿热处理:GB/T 22894—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
[11] 叶卓龙,崔岚,刘心来,等.色差法区分印油印泥种类的研究[J].广东化工,2017,44(17):45-46+60.
[12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.均匀色空间和色差公式:GB/T 7921—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
[13] 朱红伟,程佑法,山广祺.朱砂及其仿制品鉴别[J].超硬材料工程,2017,29(1):59-63.
[14] 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.
[15] 韩伟,黄建同,王皓.利用拉曼光谱技术对印泥和印油种类的鉴别[J].中国人民公安大学学报(自然科学版),2016,22(2):28-32.
[16] 冯计民,王俭.纸张上油溶性红色印痕的FTIR-ATR检验[J].光谱仪器与分析,2003(4):7-9.
[17] SAM VAN S,AGNIESZKA H W,RENATE N. Writing, painting and sketching at Dunhuang: assessing the materiality and function of early Tibetan manuscripts and ritual items[J]. Journal of Archaeological Science, 2015, 53:110-132.
[18] DESMOND D M, MICHAEL F, OLIVER H, et al. Scientific methods for philological scholarship: pigment and paper analyses in the field of manuscriptology[J]. Journal of Cultural Heritage,2016, 17:7-13.
[19] 刘平.贵州主要汞矿床的微量元素特征[J].矿床地质,1994(3):250-259.
[20] 李最雄,STEFAN M.光和湿度对土红、朱砂和铅丹变色的影响[J].敦煌研究,1989(3):80-93.
[21] 王丽琴.彩绘文物颜料无损分析鉴定和保护材料研究[D].西安:西北工业大学,2006.
[22] 朱惠菊.红外衰减全反射光谱技术浅释[J].首都师范大学学报(自然科学版),2011,32(增刊):41-43.
[23] 冯计民.红外光谱在微量物证分析中的应用[M].北京:化学工业出版社,2010:346-348.

(责任编辑:王　媛)