

光导纤维反射光谱技术在彩绘文物颜料无损分析鉴定中的应用

王丽琴^{1,2}, 党高潮³, 赵 静¹

1. 西北大学文博学院, 陕西 西安 710069
2. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069
3. 西北大学化学系, 陕西 西安 710069

摘要 文物颜料成分分析鉴定是文物材质分析和文物保护工作的重要内容。利用自行研制的光导纤维反射光谱仪对唐代彩绘陶器和壁画上的颜料成分进行了无损分析鉴定, 通过比较彩绘文物颜料和标准颜料的反射光谱曲线的形状以及特征峰或一阶导数峰来完成颜料的鉴定工作。光导纤维反射光谱法鉴定出西安市唐代彩绘文物 1[#] 样品墓葬壁画上的深红色颜料是纯度较高的土红; 2[#] 样品陶器残片上的绿色颜料为石绿; 3[#] 样品陶缸残片上的橙红色和朱红色颜料分别是由大量铅丹和微量土红及大量朱砂和微量土红的混合物所组成。采用 X 射线荧光分析法进行验证, 实验结果表明光导纤维反射光谱技术鉴定彩绘文物颜料成分的结果是准确、可靠的, 提供了一种文物颜料无损分析的简捷方法。

关键词 光导纤维; 反射光谱; 文物; 颜料; 鉴定

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)08-1722-04

引言

彩绘文物颜料成分的分析鉴定通常是采用 XRD, XRF, FTIR, EDS^[1-6] 等技术, 但由于受到仪器试样仓尺寸的限制, 一般需要从文物上取样, 会对文物产生破坏, 与“保持文物原貌”的保护原则相违背。文物是历史的遗存, 具有不可再生的特性, 理想的文物分析技术应当是无损的, 这是文物分析鉴定发展的趋势和必然。

光导纤维反射光谱技术 (fiber optic reflectance spectrum, FORS) 是以光导纤维作为光极、利用反射光谱原理进行测量的一种方法, 是一种完全无损的分析测量技术, 可用于彩绘文物颜料无损鉴定和颜色变化的研究等方面^[7, 8]。20 世纪 70 年代, 英国伦敦国家艺术博物馆率先应用光导纤维反射光谱技术检测彩绘文物颜色的变化^[9, 10]。随后以 Bacci 为代表的意大利文物保护修复工作者在这方面进行了一些研究, 他们分析了中世纪时期欧洲壁画的颜料成分, 考察了这些壁画颜料在修复前后颜色的变化^[11], 对壁画和玻璃中的二价钴进行了分析^[12]。Dupuis^[13] 等采用一种向后散射的特殊实验装置, 建立了 150 余种矿物颜料粉末的光谱数据库, 由计算机处理得到待测样的光谱 $\rho(\lambda)$ 和标准颜料的光谱 $\rho_{\text{ab}}(\lambda)$ 的平均距离 ϵ_{diff} , 并根据 ϵ_{diff} 数值对颜料成分做鉴定。Leo-

na^[14] 设计了一种以脉冲灯作为光源的斜面光纤传感器, 比普通的平面光纤的信号增加了 3 倍, 并对日本、朝鲜等东亚壁画上的天然颜料进行了分析鉴定。这些颜料缺乏明显的形貌特征, 是很难用光学显微镜鉴别的。但总的说来, 光导纤维反射光谱法在文物保护中的应用才刚刚起步, 国内采用光导纤维反射光谱技术鉴定彩绘文物颜料的研究工作几乎是个空白。国外虽然有人采用这种技术鉴定颜料, 但研究的对象一般是西方的颜料样品, 很少涉及中国古代颜料, 并且使用的仪器价格昂贵, 一般在十几万或几十万人民币以上, 无法在我国推广使用。介于这种情况, 我们利用自行研制的光导纤维反射光谱仪对出土的唐代彩绘陶器和壁画颜料进行了分析鉴定, 提供了一种文物颜料无损分析的简捷方法, 填补了国内在该领域研究的空白。

1 实验部分

1.1 仪器

光导纤维反射光谱仪^[11] (自制), RIX-2100 X 射线荧光分析仪 (日本 Rigaka 公司)。

1.2 标准颜料

铅丹、朱砂、土红、赭石、石绿、石青、群青、花青、石黄、铅黄、藤黄、雄黄、铅白等为国画颜料, 由中央美术学院

收稿日期: 2007-03-26, 修订日期: 2007-06-28

基金项目: 大陆动力学国家重点实验室开放课题基金项目 (05LCD11) 及国家科技支撑计划项目资助

作者简介: 王丽琴, 女, 1961 年生, 西北大学文博学院教授 e-mail: dll523@sohu.com

附中颜料厂生产。

1.3 彩绘文物

本文鉴定的彩绘文物样品均取自陕西省西安市长安区西北大学新校区唐代墓葬，其中 1[#] 样品为 M1 墓壁画见[图 1(a)]，其表面平整，面积大约为 2.5 cm×2.0 cm，颜色为深红色，颜料层与地仗层结合牢固；2[#] 样品取自 M290 墓唐代陶器残片见[图 1(b)]，其颜料颜色单一，只有绿色。由于长期的地下埋藏，颜料脱落严重、只有少许残存。3[#] 样品取自 M54 墓唐代陶缸残片见[图 1(c)]，该样品彩绘颜料极其丰富，在酱黄色的陶胎上施有橙红色[见图 1(c)中 a 点]、朱红色[见图 1(c)中 b 点]、黑色、白色等多种颜料。

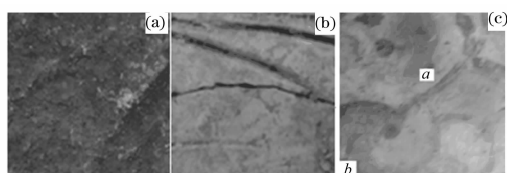


Fig. 1 Colored relics of Tang dynasty

(a): Sample 1[#]; (b): Sample 2[#]; (c): Sample 3[#]

1.4 颜料鉴定的方法

采用自行研制的光导纤维反射光谱仪测量可见光范围内标准颜料和彩绘文物上颜料的反射光谱信号，其测量方法见参考文献[15]。计算得到它们的相对反射系数 r (即文物颜料相对于 BaSO₄ 白板反射光谱信号的比值) 及一阶导数值 D' ($D' = dR/d\lambda$)，绘制出可见光(370~800 nm)范围内标准颜料和彩绘文物颜料的反射光谱图。通过比较彩绘文物颜料和标准颜料的反射光谱曲线的形状以及特征峰或一阶导数特征峰位置，便可对彩绘文物颜料进行分析鉴定。

2 结果与讨论

2.1 光导纤维反射光谱仪的研制

见参考文献[15]。该仪器是在对 72G 型分光光度计改装的基础上研制而成的。仪器主要构件有钨灯、单色器、双臂光纤、光电倍增管、金属暗盒测量室和读数装置等。仪器在

以下 3 个方面进行了重要改进和创新：(1)引入双臂光导纤维来传输光线，实现了文物颜料的无损鉴定。(2)采用高灵敏度的光电倍增管代替原仪器灵敏度低的光电管作检测器，提高了测量的灵敏度。(3)设计防光性好的金属暗室来消除外界光的干扰，提高了测量的准确性。

2.2 彩绘文物颜料的分析鉴定

2.2.1 光导纤维反射光谱法鉴定彩绘文物颜料的理论依据

当光线照射在固态颜料的表面，会产生漫反射现象。反射系数~波长($R\sim\lambda$)光谱曲线的形状基本上可以分为三种类型，即“钟”形(I)、“S”形(II)和“斜线”形(III)(见图 2)。对于具有“钟”形反射光谱(见图 2 曲线 I)的颜料通常呈现出绿色、蓝色，可以根据特征反射峰(即钟顶所在位置)来鉴定具体是哪一种蓝色或绿色颜料。对于具有“S”形反射光谱(见图 2 曲线 II)的颜料显红色、黄色。虽然在 $R\sim\lambda$ 光谱图中，反射系数没有极值，但曲线中间位置反射系数随波长变化较大，一阶导数 D' 必会出现一峰值，可利用其一阶导数峰进行颜料的分析鉴定。对于具有“斜线”形反射光谱(见图 2 曲线 III)的白色、黑色和灰色颜料，它们没有特征峰或一阶导数峰，此技术难于对这类颜料进行分析鉴定。

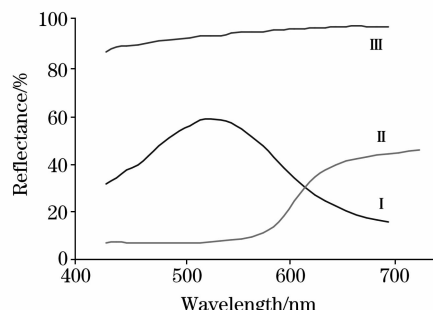


Fig. 2 Three kinds of reflectance spectrum curves for pigments

I: Bell-shaped; II: S-shaped; III: Nearly linear

通过对大量中国古代颜料反射光谱的研究，得到了它们反射光谱的特性(见表 1)，奠定了光导纤维反射光谱技术分析鉴定彩绘文物颜料的基础。

Table 1 Reflectance spectrum characteristic of pigments commonly used in ancient China

颜料	颜色	主要化学组成	反射峰	一阶导数峰	$R\sim\lambda$ 反射曲线形状
石绿	绿	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	530-535*		钟形
氯铜矿	绿	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	560*		钟形
石绿/石膏	绿	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ , CaSO ₄ ·2H ₂ O	535*		钟形
石青	蓝	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	460*		钟形
群青	蓝	Aluminosilicate	450*, >760		钟形
花青	蓝	Plant pigment	460*, >760		钟形
铅丹	红	Pb ₃ O ₄		580-585*	S形
朱砂	红	HgS		600-610*	S形
土红	红	Fe ₂ O ₃		600*, 670-700	S形
铅黄	红	PbO		630*	S形
铅丹/石膏	红	Pb ₃ O ₄ , CaSO ₄ ·2H ₂ O		585*	S形
朱砂/铅丹	红	HgS, Pb ₃ O ₄		605*	S形
铅丹/土红	红	Pb ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃		570*, 600*, 670-700	S形

续表 1

朱砂/土红	红	HgS, Fe ₂ O ₃		585, 600*, 670-700	S形
朱砂/铅丹/土红	红	HgS, Pb ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃		575, 600*, 670-700	S形
雄黄	黄	AsS		535, 555, 565*	S形
石黄	黄	As ₂ O ₃		500*	S形
藤黄	黄	Plant pigment		535*	S形
赭石	红	Fe ₂ O ₃		590*	S形
铅丹/石青	紫	Pb ₃ O ₄ , 2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂		565*	S形
铅丹/群青	紫	Pb ₃ O ₄ , Aluminosilicate		720*	S形
白铅矿	白	PbCO ₃	无	无	斜线形
铅白	白	2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂	无	无	斜线形
石膏	白	CaSO ₄ · 2H ₂ O	无	无	斜线形
钡白	白	BaSO ₄	无	无	斜线形

2.2.2 彩绘文物颜料鉴定实例

1[#] 样品唐代墓葬壁画上红色颜料的 $R \sim \lambda$ 光谱曲线的形状为“S”形, $D' \sim \lambda$ 光谱曲线见图 3 所示。由图 3 可知, 曲线的主峰为 600 nm, 在 670~730 nm 范围内有一个较强的宽反射峰, 这是土红颜料的特征反射峰。与纯土红颜料的一阶导数反射光谱曲线相比, 两者几乎完全吻合, 判断颜料为纯度较高的土红。2[#] 唐代陶器残片上的绿色颜料的反射光谱曲线示于图 4。可以看出, $R \sim \lambda$ 光谱曲线的形状属于典型的“钟”形, 特征反射峰为 530 nm, 与石绿的特征反射峰相吻合, 绿色颜料应当为石绿。该颜料的反射系数(r)值比较高, 且反

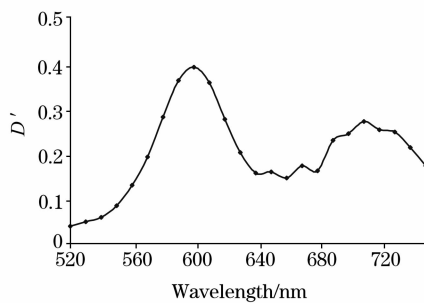


Fig. 3 First derivative spectrum of pigments in fresco sample 1[#]

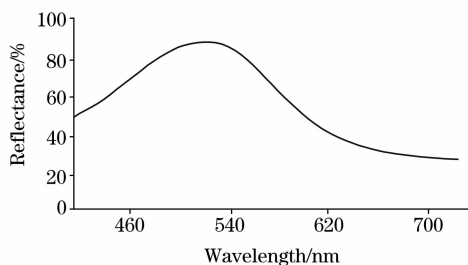


Fig. 4 Reflectance spectrum of pigments in fresco sample 2[#]

射峰两侧曲线降低比较快, 说明绿色颜料中石绿的含量比较高。3[#] 唐代陶缸残片上橙红色和朱红色颜料的 $R \sim \lambda$ 光谱曲线形状为“S”形, $D' \sim \lambda$ 光谱曲线示于图 5。可以看出, 橙红色颜料和朱红色颜料的一阶导数主峰分别在 580 和 605 nm 左右, 与标准铅丹、朱砂的主反射峰相吻合, 且它们在 680~710 nm 区间都有一弱宽带反射。因此, 鉴定橙红色颜料应由大量铅丹和微量土红组成, 朱红色颜料由大量朱砂和微量土红组成。

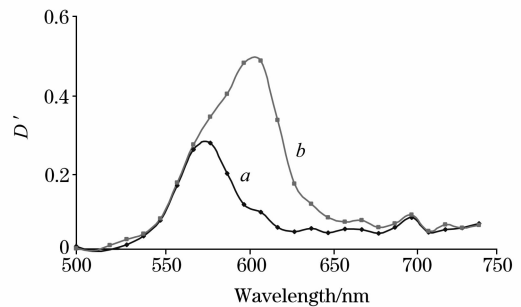


Fig. 5 First derivative spectrum of pigments in sample 3[#]
a: Orange pigment; b: Deep red pigment

彩绘文物颜料的 XRF 分析结果见表 2(使用仪器只能检测出原子序数 > 9 的各元素), 其中 SiO₂, Al₂O₃ 是土的基本成分, 来源于地仗层及大气降尘。除此之外, 1[#] 样品中 Fe₂O₃ 含量达到 15.7%, 2[#] 样品含 CuO 为 10.1%, 3[#] 样品中的橙红色颜料 PbO 高达 25.9%, 3[#] 朱红色颜料含 HgO 9.39%, S 2.89%。由表 1 可知, 土红、石绿、铅丹、朱砂的化学组成分别是 Fe₂O₃, CuCO₃ · Cu(OH)₂, Pb₃O₄ 和 HgS。因此, XRF 测量验证了光导纤维反射光谱技术鉴定彩绘文物颜料的结果是准确、可靠的。事实上, 土红、石绿、铅丹、朱砂是古代常用的矿物颜料, 被广泛用作彩绘陶器、壁画和雕塑上的颜料来使用^[16]。

Table 2 XRF results of pigments on colored relics/wt%

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	HgO	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	ZnO	PbO	Na ₂ O	Cl	CuO	P ₂ O ₅	NiO
1 [#]	24.6	9.00	—	0.62	46.8	15.7	0.85	0.61	—	0.02	0.16	—	0.02	0.12	0.01
2 [#]	49.9	14.5	—	0.72	2.47	4.37	1.49	0.97	14.7	—	—	—	10.1	0.36	0.46
3-a [#]	21.9	3.92	—	0.84	4.36	4.75	0.87	1.90	33.9	25.9	—	—	—	0.66	0.97
3-b [#]	17.5	3.28	9.39	2.89	3.18	8.31	0.68	1.10	45.1	6.92	—	—	0.40	0.56	0.77

参 考 文 献

- [1] Edreira M C, Feliu M J, Ferná'ndez-Lorenzo C. *Talanta*, 2003, 59: 1117.
- [2] Wang L Q, Zheng L P, Dang G C. *Anal. Letters*, 2000, 33(8): 1655.
- [3] WANG Li-qin, ZHENG Li-ping, DANG Gao-chao(王丽琴, 郑利平, 党高潮). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2000, 20(3): 406.
- [4] Katja Hühnerfuß, Alex von Bohlen, Dieter Kurth. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2006, 61: 1224.
- [5] Hochleitner B, Desnica V, Mantler M. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58: 641.
- [6] Anna Candida Felici, Gabriele Fronterotta, Mario Piacentini. *Journal of Cultural Heritage* 2004, 5(1): 17.
- [7] WANG Li-qin, LIANG Guo-zheng, DANG Gao-chao, et al(王丽琴, 梁国正, 党高潮, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(8): 1293.
- [8] Bacci M, Casini A, Cucci C. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4(4): 329.
- [9] Bullock L. *Natl. Gallery Tech. Bull.*, 1978, (2): 49.
- [10] Saunders D. *Eur. Spectrosc. News*, 1986, 67: 10.
- [11] Bacci M, Fabbri M, Picollo M. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 446: 15.
- [12] Bacci M, Picollo M. *Studies in Conservation*, 1996, 41: 136.
- [13] Dupuis G, Elias M, Simonot L. *Appl. Spectro.*, 2002, 56(10): 1329.
- [14] Leona M, Winter J. *Studies in Conservation*, 2001, 46: 153.
- [15] WANG Li-qin, DANG Gao-chao, ZHENG Li-ping(王丽琴, 党高潮, 郑利平). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, 2000, 28(4): 513.
- [16] Wang L Q, Dang G C, Wang X Q. *Chinese J. Chem.*, 2004, 22(2): 172.

Nondestructive Analysis and Identification of Pigments on Colored Relics by Fiber Optic Reflectance Spectroscopy

WANG Li-qin^{1, 2}, DANG Gao-chao³, ZHAO Jing¹

1. College of Culture and Museology, Northwest University, Xi'an 710069, China

2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710069, China

3. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract Identifying pigments on colored relics is an important part of relic analysis and protection. In order to meet the special demands of protecting relics, taking into account the situation in China, we have refitted a domestic instrument to a fiber optics reflectance spectrophotometer with low price and good function to identify pigments without any damage. It consists of a tungsten lamp, a monochromator, an optical fiber, a shielding chamber, a photomultiplier tube, a reading meter, and a high voltage supply source. Through analysis of a great variety of Chinese ancient pigments, we have deduced three reflectance spectrum shapes of pigments, bell-shaped, s-shaped and oblique line-shaped. The blue or green pigments with bell-shaped spectra can be identified by the characteristic reflectance peak. The pigments with s-shaped spectra are usually red, yellow or brown. Although there are no characteristic reflectance peaks on the plots of the reflectance-wavelength, there is a peak in the first derivative (*D*) here. Then, the related pigments of this sort can be analyzed and identified with their derivative peaks. For the pigments with oblique line-shaped spectra, their reflectance and first derivative spectra are nearly linear and there are no peaks. The related pigments are usually white, black or gray. With our self-made fiber optics reflectance spectrophotometer, we analyzed the composition of pigments on colored pottery figurines and frescoes of Tang dynasty tombs in Xi'an by comparing their reflectance spectroscopic curves and characteristic reflectance peaks or first derivative peaks with those of standard pigments. The deep red pigment in sample 1[#], the green pigment in sample 2[#], and the orange and deep red pigments in sample 3[#] have been identified to be hematite with high purity, malachite and the mixtures of cinnabar/red lead and a little hematite, respectively. It has been indicated that the analytical results of relic pigments from this method are accurate and reliable, and verified by XRF analysis. Fiber optics reflectance spectroscopy is a new quick analytical technique to identify pigments on colored relics.

Keywords Optical fiber; Reflectance spectrum; Relics; Pigment; Identification

(Received Mar. 26, 2007; accepted Jun. 28, 2007)