

文章编号:1005-1538(2018)06-0096-10

# 光纤反射光谱在彩绘文物颜料鉴别中的应用研究

李广华,陈 焱,马 越,雷 勇  
(故宫博物院,北京 100009)

**摘要:** 光纤反射光谱是一种完全无损的颜料鉴别方法,适合用于精美珍贵的彩绘文物颜料工艺研究。光纤反射光谱在国际文物研究领域已成为一种较成熟的方法,而国内由于缺乏反射光谱数据库限制了其应用。因此,本研究探讨了颜料颗粒度和产地对反射光谱的影响,对蓝色系、绿色系、红色系和黄色系颜料的反射光谱特征进行归纳总结,并将其用于故宫博物院建筑彩画和书画文物的颜料分析中,证明光纤反射光谱确实是一种快速有效的颜料分析方法。

**关键词:** 光纤反射光谱;无损分析;彩绘文物

**中图分类号:** K85;O433.1 **文献标识码:** A

## 0 引言

彩绘文物的颜料鉴别对于文物工艺研究以及保护修复具有重要的意义,对于一些精美珍贵的彩绘文物藏品,无损分析又显得尤为重要。然而传统的颜料鉴别方法,例如偏光显微分析、X射线衍射光谱需要从文物上进行取样,显微拉曼光谱法虽然可以进行无损分析,但是却存在使文物易损伤的高风险因素。光纤反射光谱(Fiber Optics Reflectance Spectroscopy)是一种利用反射光谱对颜料进行鉴别的无损分析方法,特别适用于无法取样的彩绘文物。在国外一些文物研究机构,油画和壁画常用颜料的光纤反射光谱数据库<sup>[4,8]</sup>已经建立,光纤反射光谱法已经成为一种基本成熟的颜料分析方法。中国的传统颜料,例如石青、石绿和朱砂等与国外常用颜料相同,但是中国也有一些不同于国外的传统颜料,例如汉蓝、汉紫和不同颗粒大小的石青、石绿等。中国的传统颜料缺乏全面系统的光纤反射光谱库,限制了光纤反射光谱法在国内彩绘文物颜料分析上的应用。本研究旨在建立中国传统颜料的光纤反射光谱数据库,将此方法用于彩绘文物颜料分析中,有助于彩绘文物的工艺研究和保护修复。

在彩绘文物研究和保护过程中,颜料鉴别是一项基础却十分重要的工作,尤其对于一些珍贵的文物,使用无损方法分析其颜料极为重要。反射光谱

能够反应颜料的特征,并且是一种无损的分析方法,所以很适合用于彩绘文物颜料的鉴别。在最初的研究中,考虑到测量结果的准确度,大多数反射光谱测量时使用的是积分球,而非光纤。但是积分球测量时需要压在文物样品上,容易造成样品的损坏,而且很难观察到具体的测试区域。光纤反射光谱是一种利用光纤光谱仪采集反射光谱的分析方法,根据设备能够采集的光谱范围可分为可见光反射光谱、紫外-可见反射光谱、可见-近红外反射光谱和紫外-可见-近红外反射光谱等,使用光纤测量时无需接触样品,是一种完全无损且快速有效的分析方法。

反射光谱用于文物分析已有三十余年的历史,BACCI<sup>[1]</sup>首次将(积分球)反射光谱用于记录湿壁画修复前后颜色变化,并且制作了一些颜料标准样品,试着对颜料进行无损分析。在最近的文献报道中,很多国外学者都使用反射光谱对绘画和壁画颜料进行分析<sup>[2-5]</sup>,也有学者对彩绘文物和手稿进行分析<sup>[6]</sup>,还有学者对纺织品染料进行分析<sup>[7]</sup>。国外一些机构和学者已经发表了颜料的反射光谱数据库,例如 Institute of Applied Physics Nello Carrara 已经在网上公布了一些矿物颜料的反射光谱数据库,ANTONINO Cosentino 也发表了相关数据库<sup>[8]</sup>,特别是 MAURIZIO Aceto 等发表了光纤反射光谱数据库,并将其应用于彩绘文物分析中<sup>[9]</sup>。

收稿日期:2017-12-20;修回日期:2018-03-12

基金项目:国家文物局文物保护科学和技术研究课题资助(中国书画材质、工艺与保护的无损分析新技术应用研究)(2015-302)

作者简介:李广华(1989—),女,2014年毕业于北京大学考古文博学院考古及博物馆专业,馆员,研究方向为彩绘文物分析与保护,  
E-mail: liguanghua.love@163.com

然而,国外学者研究的对象一般局限于西方的颜料,对于中国传统颜料研究较少。国内也有人使用反射光谱对文物进行研究。范宇权<sup>[10]</sup>等使用分光光度计对敦煌莫高窟 285 窟颜料进行反射光谱无损分析,发现 360 ~ 800nm 波长的反射光谱不能区分石绿和氯铜矿等绿色颜料,而且分光光度计光斑大,现场测量不方便。郑利平等<sup>[11]</sup>曾探讨了光导纤维反射光谱法的原理、测量仪器以及在文物保护中的应用进展。王晓琪<sup>[12]</sup>研究了 FORS 法对文物颜料的无损鉴定,并用其监测颜料在有害气体环境下的变色过程。王丽琴<sup>[13-15]</sup>等研制了光导纤维反射光谱仪,尝试使用反射光谱对颜料进行鉴别。赵林毅<sup>[16]</sup>等使用光纤光谱仪对敦煌壁画颜料进行分析,但是这些研究均局限于几种颜料,反射光谱在其研究中只是辅助手段。王功明<sup>[17]</sup>等研究了一种使用反射光谱分析混合颜料的算法,但是并没有成功应用于文物的分析上。反射光谱是高光谱成像技术进行计算的基础,丁新峰<sup>[18]</sup>在进行高光谱成像研究时尝试建立国内传统颜料反射光谱数据库,但是没有考虑到不同颗粒度或不同产地的颜料光谱曲线是否存在差异。

虽然国外已经有颜料反射光谱数据库,但是对于中国传统的彩绘文物,不一定完全适用。一是因为中国传统颜料与国外一些颜料存在差异,二是颜料胶结剂也存在差异,中国传统书画一般使用动物胶,而国外油画大多数使用植物油作为胶结剂。建立中国传统颜料反射光谱数据库,能够促进国内使用反射光谱分析彩绘文物的研究,对于中国一些珍贵彩绘文物的颜料工艺研究具有重要意义。

反射光谱在无损分析时具有很大优势,但是也存在一些不可避免的缺点。反射光谱进行颜料鉴别时,有时因为文物保存状况或其他因素影响,反射光谱特征不如拉曼光谱和红外光谱等指向性明确,但是反射光谱可以在进行复杂的分析前对彩绘文物颜料进行大量快速地筛选,判断颜料的异同性,这对于无损分析也是至关重要的;反射光谱鉴别单一颜料比较容易,对于混合颜料的鉴别,还需要配合复杂的运算才能达到目的;对于石绿和氯铜矿两种绿色颜料的区分,本研究使用的反射光谱范围还不能达到较好效果,但是使用其他波长的反射光谱可能效果会更好。关于混合颜料的鉴别以及石绿和氯铜矿绿色颜料的区分,将在以后的研究中讨论,本研究不做详细论述。

本研究通过采集标准颜料的光纤反射光谱,探

讨颜料颗粒度和产地对反射光谱的影响,并对蓝色系、绿色系、红色系和黄色系颜料的反射光谱特征进行归纳总结,最后将其用于故宫博物院建筑彩画和书画文物的颜料分析中,证明了光纤反射光谱确实是一种快速有效的颜料分析方法。

## 1 实验样品及仪器

### 1.1 仪器设备

本研究使用的光纤光谱仪为自己搭建的一套仪器,包括光源、光谱仪、光纤和支架,设备工作原理图如图 1。

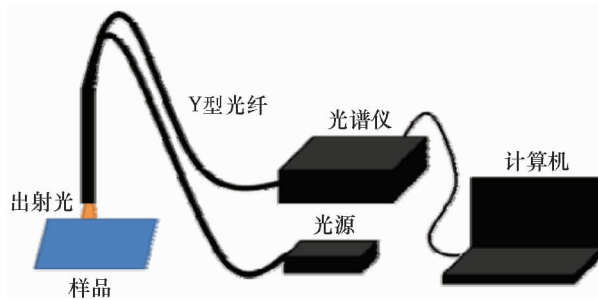


图 1 光纤光谱仪设备原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the fiber optic reflectance spectrometer

1) 光源。必达泰克光电科技有限公司, TekBDS 100 光源, 波长范围 200 ~ 1100nm, 其内部有两个灯泡: 钨灯, 功率 0.25W, 光谱范围 400 ~ 1100nm, 数值孔径 0.057; 氙灯, 功率 3W, 光谱范围 200 ~ 400nm, 数值孔径 0.245。

2) 光谱仪。必达泰克光电科技有限公司, Tek Exemplar Plus 光谱仪, 波长范围为 200 ~ 1100nm, 25 $\mu\text{m}$  狭缝, LVF 滤波器, 光栅 800m/250, 光谱分辨率为 1.5nm。

3) 光纤。必达泰克光电科技有限公司, “Y” 字型光纤, 其 FRP 反射探头的探头端用于样品测量, 另一端为分叉的两个通道用于连接到光源和光谱仪, 光谱响应范围 190 ~ 1100nm, 光纤芯径直径 200 $\mu\text{m}$ , 数值孔径 0.22, 长度 1.5m。

采集 400 ~ 1000nm 范围内反射光谱, 采集时光纤与样品保持垂直。采集反射光谱时光纤光斑大小为 3mm 左右, 由于可见光对于矿物颜料的穿透性较差, 故此研究中反射光谱只是彩绘文物表层颜料的反射光谱。

### 1.2 颜料标准库

本研究使用的颜料采购于德国 Kremer 公司, 有红、黄、蓝和绿四个色系, 颜料种类均为中国彩绘

文物上常用颜料,红色有朱砂(cinnabar)、红赭石(red ochre)、深色红赭石(dark red ochre)、赤铁矿(hematite)和铅丹(red lead),黄色有雌黄(orpiment)、雄黄(realgar)和黄赭石(yellow ochre),蓝色有石青(azurite)、群青(ultramarine)、青金石(lapis lazuli)、钴玻璃粉(smalt)<sup>[8]</sup>、汉蓝(Chinese blue)、汉紫(Chinese purple)、靛蓝(indigo)和普鲁士蓝(Prussian blue),绿色有石绿(malachite)、氯铜矿(atacamite)、巴黎绿(emerald green)和绿土(green earth)。由于白色颜料和黑色颜料的可见反射光谱特征不明显,故没有将白色和黑色颜料列入数据库。

考虑到颜料颗粒度对反射光谱的影响,采购了四种颗粒度(颗粒大小分别为 $5\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $27\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{m}$ )的石青、石绿和朱砂颜料。在传统国画颜料中,石青经常分为头青、二青、三青和四青,石绿也经常分别头绿、二绿、三绿和四绿等,这些分法的根源是颜料颗粒大小不一样,颗粒度差异导致颜色有差异。国内比较有名的颜料厂家姜思序堂也有生产石青、石绿颜料,例如其四青、三青、二青和头青颜料的颗粒度从几微米到几十微米不等,但是每种颜料颗粒大小并没有严格的界限,只是相对大小。为了严格区分颗粒度大小对反射光谱的影响,作者购买了德国kremer公司的石青、石绿颜料,例如其石青颜料按照颗粒度大小可分为四种型号,分别为azurite8、azurite10、azurite12和azurite14,其颗粒度分别为 $50\mu\text{m}$ 、 $27\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ ,大概分别对应头青、二青、三青和四青。石绿malachite8、malachite10、malachite12、malachite14分别对应头绿、二绿、三绿和四绿。考虑到颜料产地的影响,采购了中国、摩洛哥和西班牙不同产地的赭石颜料,颗粒度均为 $0\sim 160\mu\text{m}$ 。反射光谱鉴别颜料时,这些因素有可能成为干扰因素。为了探明颜料的颗粒度和产地是否会对反射光谱产生影响,制作不同颗粒度和不同产地的颜料标准样品,测量其反射光谱,并进行对比分析。

将颜料与5%的明胶混合均匀,涂在纸上,制作成标准颜料色块,如图2。使用光纤光谱仪测量标准颜料色块反射光谱。

### 1.3 彩绘文物样品

选取故宫博物院建筑彩画和书画文物进行光纤反射光谱分析,建筑彩画类选取东华门天花彩画两件,书画类选取养心殿隔扇芯一幅。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光纤反射光谱影响因素

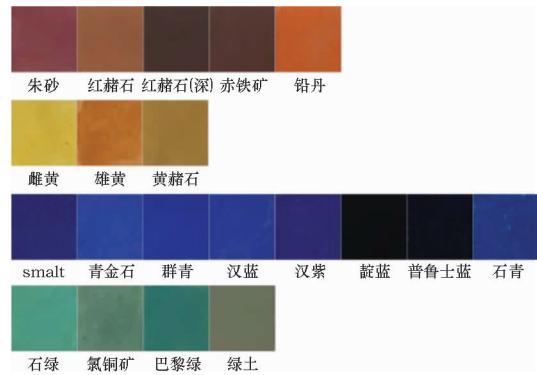


图2 标准颜料色块

Fig. 2 Palettes of standard pigments on paper

**2.1.1 颗粒度** 蓝绿色颜料可以通过反射光谱的波峰来鉴别颜料。对于石青、石绿,颗粒度越大,其反射光谱的反射谱峰高和峰宽均变大,但是其峰位置并没有发生较大改变,如图3、图4;红色颜料可以通过其反射光谱一阶导数的峰值进行鉴别。对于朱砂,其颗粒度大小对其一阶导数的峰值并没有太大影响,如图5。

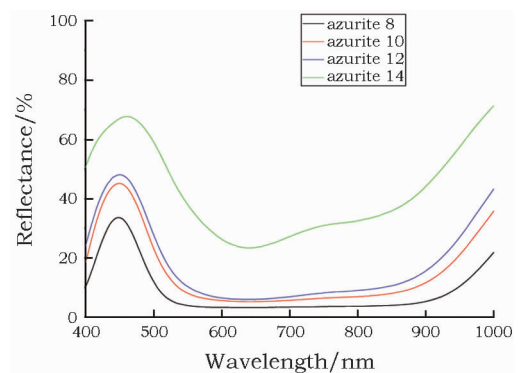


图3 石青反射光谱(从上至下颗粒度增大)

Fig. 3 Spectra of azurite (particle size becomes larger from top to bottom)

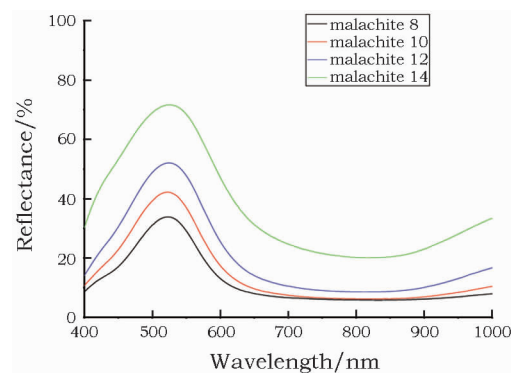


图4 石绿反射光谱(从上至下颗粒度增大)

Fig. 4 Spectra of malachite (particle size becomes larger from top to bottom)

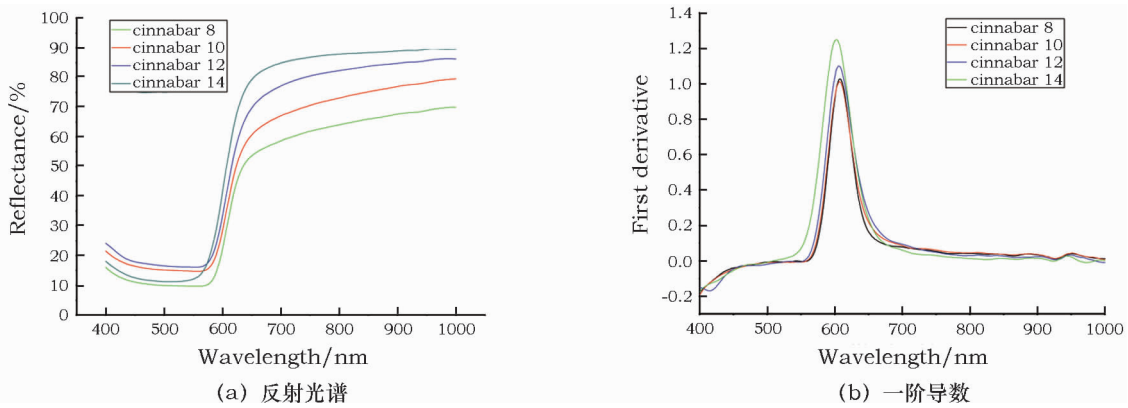


图 5 朱砂反射光谱及其一阶导数图(从上至下颗粒度减小)

Fig. 5 Spectra and first derivative of cinnabar (particle size becomes smaller from top to bottom)

2.1.2 产地 红赭石的有效显色成分为氧化铁,不同产地的红赭石反射光谱形状基本一致(图 6),在 550 ~ 650nm 和 650 ~ 800nm 之间有两个特征峰带。

赭石的反射光谱一阶导数有两个峰值,较大峰值位于 580 左右,较小峰值位于 700 左右。从图 6 可知,不同产地的红赭石反射光谱和一阶导数特征基本一致。

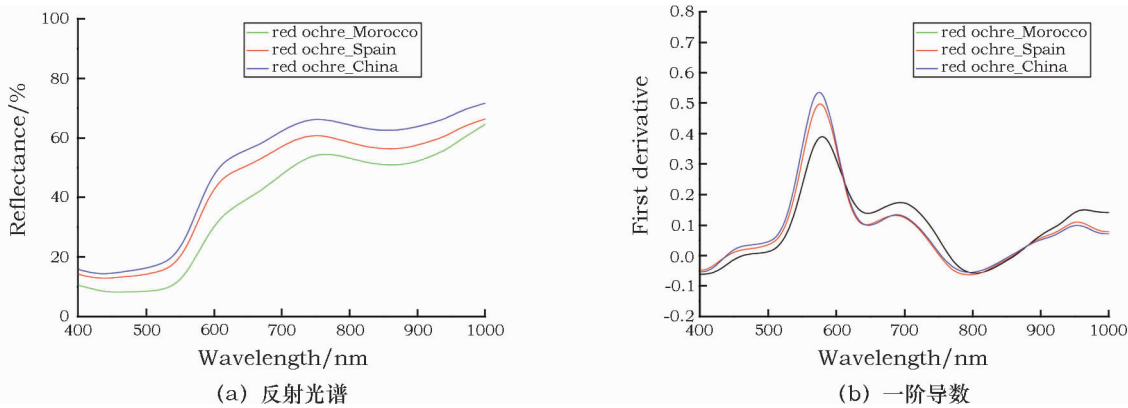


图 6 摩洛哥、西班牙和中国红赭石反射光谱及一阶导数图

Fig. 6 Spectra and first derivative of red ochre from Morocco, Spain and China

### 2.2 各种色系颜料反射光谱

2.2.1 蓝色系颜料 蓝色颜料反射光谱如图 7,石青反射率波峰在 450nm 左右,550 ~ 900nm 之间反射率很低,900 ~ 1000nm 反射率稍有升高;人造群青和青金石物质组成基本相同,所以反射光谱曲线基本一致,反射率峰值在 460nm 左右,500 ~ 700nm 之间反射率低(先降低再升高),700 ~ 1000nm 反射率升高;smalt<sup>[8]</sup>在 400 ~ 540nm 之间反射率下降,540nm,590nm 和 640nm 之间有三个低反射率峰带,640 ~ 1000nm 反射率开始升高;汉蓝在 420nm 和 720nm 左右为波峰,600nm 和 800nm 左右为波谷,其中 800nm 波谷反射率远大于 600nm;汉紫在 420nm 和 680nm 左右为波峰,580nm 和 780nm 左右为波谷,其中 780nm 波谷反射率远大于 580nm;靛蓝和普鲁士蓝颜色均为深蓝色,在蓝光区域没有明

显的反射峰,但是普鲁士蓝 400 ~ 1000nm 反射率均很低,而靛蓝从 700nm 左右开始反射率升高,700 ~ 1000nm 区域反射率远大于普鲁士蓝。

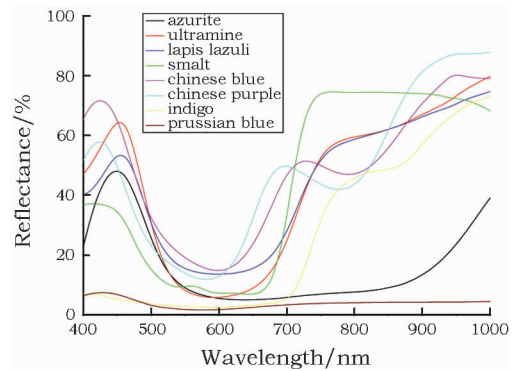


图 7 蓝色系颜料反射光谱

Fig. 7 Spectra of blue pigments



**2.2.2 绿色系颜料** 绿色颜料反射光谱如图 8, 石绿和氯铜矿反射曲线很相似, 均在 510 ~ 520nm 之间有一个波峰, 600 ~ 1000nm 反射率低, 故 400 ~ 1000nm 的反射光谱并不能将其区分; 绿土有两个宽的反射峰, 峰位置分别为 550nm 和 810nm, 而且整体反射率较高; 巴黎绿 520nm 有明显的波峰, 750nm 开始反射率升高, 900 ~ 1000 之间反射率很高。

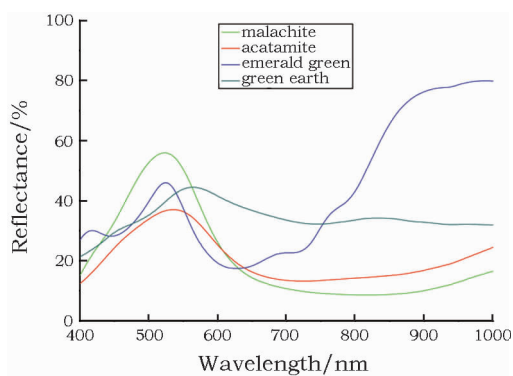
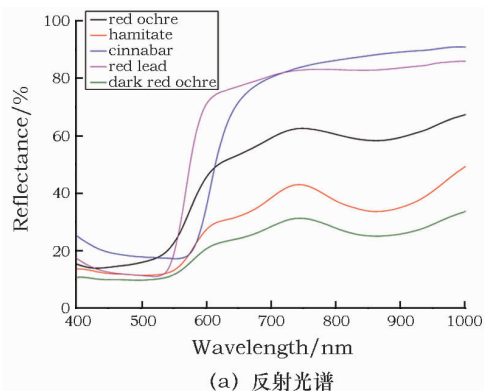


图 8 绿色颜料反射光谱图

Fig. 8 Spectra of green pigments

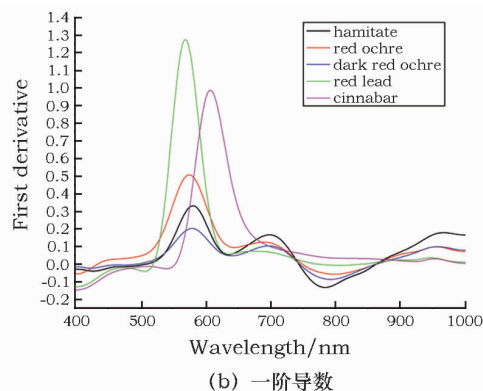
**2.2.3 红色系颜料** 红色颜料反射光谱如图 9, 红



(a) 反射光谱

色颜料的反射光谱(图 9a)不像蓝绿色颜料的反射光谱一样有特征峰, 红色颜料的反射光谱一般是上升型的, 其特征可以通过一阶导数(图 9b)的最大值或最小值来判断。朱砂的反射光谱一阶导数最大值一般位于 600nm 左右; 铅丹位于 565nm 左右; 红赭石、深色红赭石和赤铁矿的有效显色成分均为氧化铁, 故反射光谱特征基本一致, 其反射光谱一阶导数有两个波峰, 波峰较大值位于 580nm 左右, 较小值位于 700nm 左右, 而且红赭石、深色红赭石和赤铁矿的反射光谱特征比较明显, 在 550 ~ 650nm 和 650 ~ 800nm 之间有两个特征峰带。本研究将这三种颜料归为一类, 暂时称为红赭石类颜料, 由于红赭石、深色红赭石和赤铁矿的反射光谱特征基本一致, 故此方法只能判断是否为红赭石类颜料, 而不能很好地分辨这三种颜料。

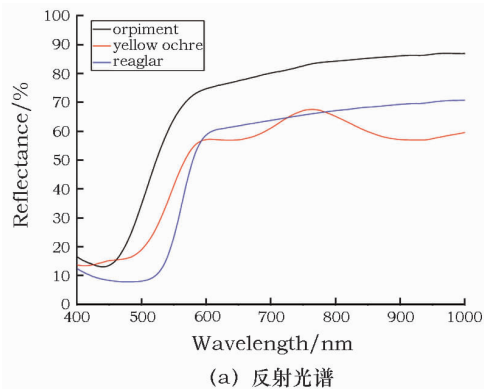
**2.2.4 黄色系颜料** 黄色颜料反射光谱如图 10, 黄色颜料反射光谱形状和红色颜料比较相近, 均没有特征峰, 需要结合一阶导数来判断其光谱特征。雌黄的反射光谱一阶导数最大值一般位于 500nm 左右; 雄黄位于 560nm 左右; 黄赭石的反射光谱一



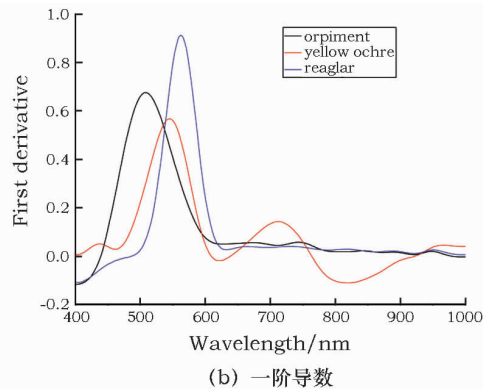
(b) 一阶导数

图 9 红色颜料反射光谱及一阶导数图

Fig. 9 Spectra and first derivative of red pigments



(a) 反射光谱



(b) 一阶导数

图 10 黄色颜料反射光谱及一阶导数图

Fig. 10 Spectra and first derivative of yellow pigments

阶导数有两个波峰,波峰较大值位于 530nm 左右,较小值位于 710nm 左右,而且黄赭石的反射光谱与红赭石特征相近,在 550 ~ 650nm 和 650 ~ 800nm 之间有两个特征峰。

### 2.3 彩绘文物案例分析

#### 2.3.1 故宫东华门天花彩画 故宫东华门为紫禁城四大城门之一,其城楼内现存两种天花彩画,纹饰

均为红莲水草纹,一种是绘制于绢上,另一种绘制于纸上(图 11)。从纹饰细节和工艺上推测绢本天花是清早期彩画,纸本为清晚期彩画。对于研究天花彩画工艺信息和提供保护修复依据而言,颜料鉴别是一项极其重要的工作。为了尽量不破坏彩画的完整性,使用光纤光谱仪对天花的多个区域进行测试,分析蓝色和红色颜料种类。



图 11 故宫东华门天花彩画(左为绢本,右为纸本)

Fig. 11 Painted ceiling panels from Dong Hua Men of the Forbidden City (left: silk panel, right: paper panel)

靛蓝的反射光谱最大的特征是 400 ~ 700nm 反射率低,700 ~ 1000nm 反射率很高,根据蓝色颜料的反射光谱(图 12)知,绢本天花蓝色颜料在 400 ~ 700nm 之间反射率低,从 700nm 开始反射率急剧上升,虽然 700 ~ 1000nm 与靛蓝反射光谱存在稍许差异,但反射率高的特征一致;纸本天花蓝色颜料在 400 ~ 1000nm 之间反射率都很低,与普鲁士蓝反射光谱特征一致。

使用光纤光谱仪对绢本天花和纸本天花上多个红色区域进行测试,发现反射光谱均有三类。通过其反射光谱的一阶导数与标准颜料的一阶导数图对比,发现绢本天花上红 1 和红 2 均为朱砂,红 3 为铅丹,如图 13;纸本天花上红 1 和红 2 也均为朱砂,红

3 为铅丹,如图 14。

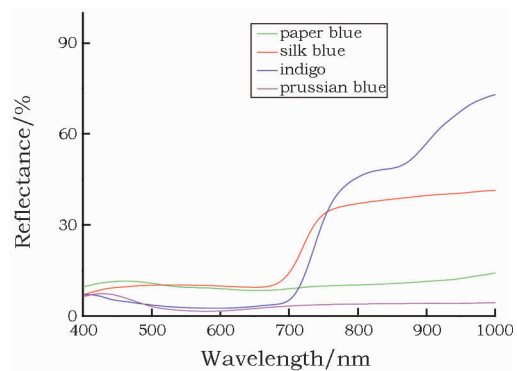


图 12 东华门天花彩画蓝色颜料反射光谱图

Fig. 12 Spectra of blue pigments from the painted ceiling panels

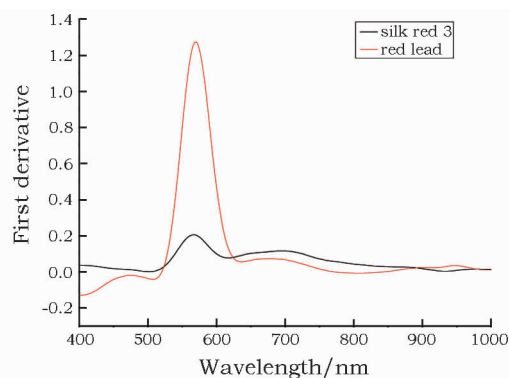
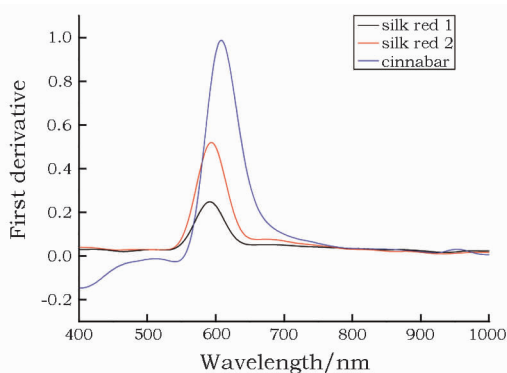


图 13 绢本天花红色颜料反射光谱的一阶导数图

Fig. 13 First derivative of red pigments from the painted silk ceiling panels

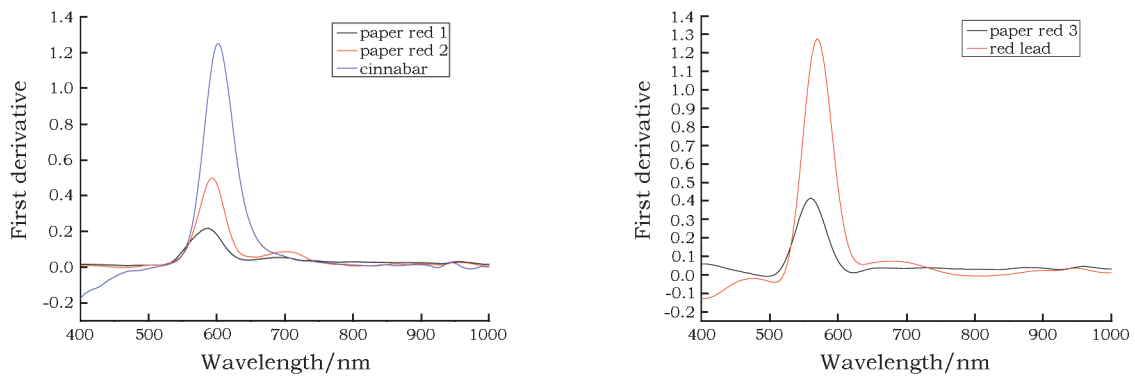


图 14 纸本天花红色颜料反射光谱的一阶导数图

Fig. 14 First derivative of red pigments from the painted paper ceiling panels

为验证东华门天花彩画颜料的光纤反射光谱分析结果是否正确,使用 Bruker M6 Jetstream micro - XRF spectrometer 对东华门天花彩画进行元素面扫描分析。元素面扫描分析,既可以验证光纤反射光谱对彩画颜料的分类是否正确,也可以同时验证颜料分析结果是否正确。图 15 为元素面扫描分析结果,绢本天花和纸本天花的汞元素和铅元素分布均

与光纤反射光谱分析出的朱砂和铅丹分布一致。普鲁士蓝的化学式为  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,其特征元素为 Fe,纸本天花上 Fe 元素面扫描结果与光纤反射光谱分析出的普鲁士蓝一致。靛蓝为有机颜料,无特征元素,于是使用偏光显微分析方法进行微量取样进行验证,结果(图 16)证明绢本天花蓝色颜料确实为靛蓝,与光纤反射光谱分析结果一致。

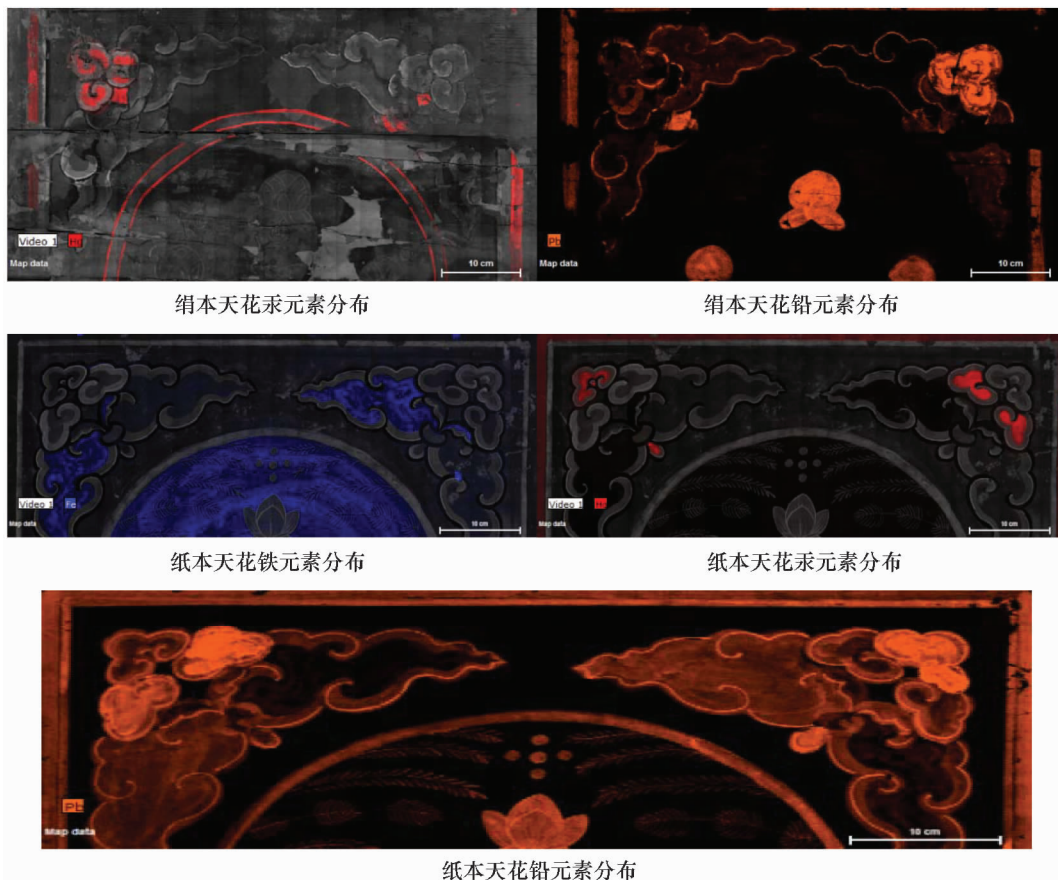


图 15 东华门天花彩画元素分布结果

Fig. 15 Element distribution of the painted ceiling panels



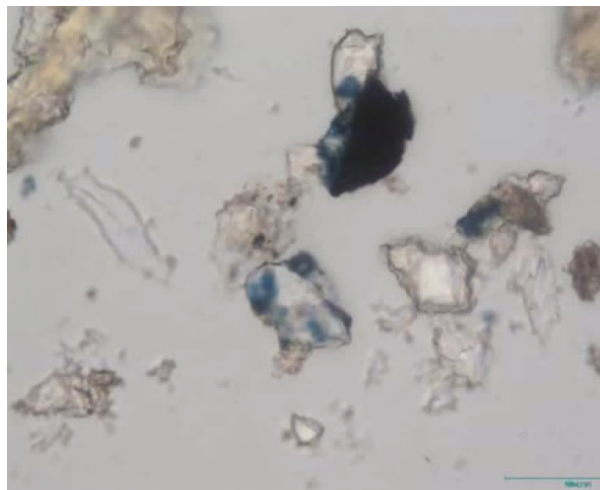


图 16 东华门绢本天花靛蓝单偏光显微图像

Fig. 16 Micrograph of the painted silk ceiling panels using polarized light microscope

通过光纤反射光谱分析结果可知,虽然东华门两种天花彩画纹饰相差很小,但从清早期到清晚期,彩画红色颜料种类没有发生变化,而蓝色颜料却从靛蓝变为普鲁士蓝。靛蓝是一种蓝色有机颜料,也是中国书画上一种常用的颜料,而普鲁士蓝是一种于 1704 年首次在德国合成的颜料<sup>[19]</sup>,紫禁城内使用的普鲁士蓝很可能在其实现大量生产后传入中国的,是一种进口颜料。两种天花彩画颜料的分析结果不仅有助于研究不同时期彩画的绘制工艺,而且为其复制及保护修复提供了强大的理论支持。

**2.3.2 故宫养心殿隔扇芯** 养心殿是紫禁城内一组非常重要的建筑,历史上曾有多位皇帝在此居住。养心殿多个建筑里均有大量隔扇,隔扇上保留有很多精美的隔扇芯。这些隔扇芯多为清代大臣或者如意馆画士为皇帝而作,艺术价值和历史价值极高。一些隔扇芯保存完整,研究其颜料工艺只能选择无损分析方法,光纤光谱仪测量快速便捷,并且测试点小,对于一些精细的画面也能达到较好分析效果。

使用光纤光谱仪对养心殿东暖阁一幅隔扇芯(图 17)进行分析,发现蓝色与普鲁士蓝反射光谱特征一致,深红色与红赭石类颜料反射光谱一阶导数特征一致,红色与朱砂反射光谱一阶导数最大值基本一致,如图 18。其中深红色的一阶导数图与深色红赭石特征最接近,说明深红色与深色红赭石最接近。为验证分析结果,使用便携红外光谱仪对蓝色进行分析,发现蓝色确为普鲁士蓝;使用便携 X 射

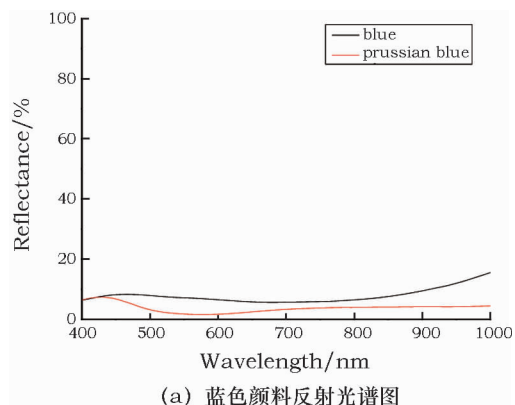
线荧光光谱仪对深红色和红色进行分析,发现深红色主要元素为铁,红色主要元素为汞,说明深红色为红赭石类颜料,红色为朱砂。

通过光纤光谱仪的分析结果知,此幅隔扇芯蓝色颜料是普鲁士蓝,而不是传统国画颜料靛蓝,红色区域不仅使用了朱砂,而且在花蕊细部使用红赭石类颜料(深色红赭石可能性最大)进行了修饰,这些结果不仅有助于研究隔扇芯的绘画技法,而且可以为修复方案提供一些依据。



图 17 养心殿隔扇芯

Fig. 17 Silk painting between partition boards from Yang Xin Dian





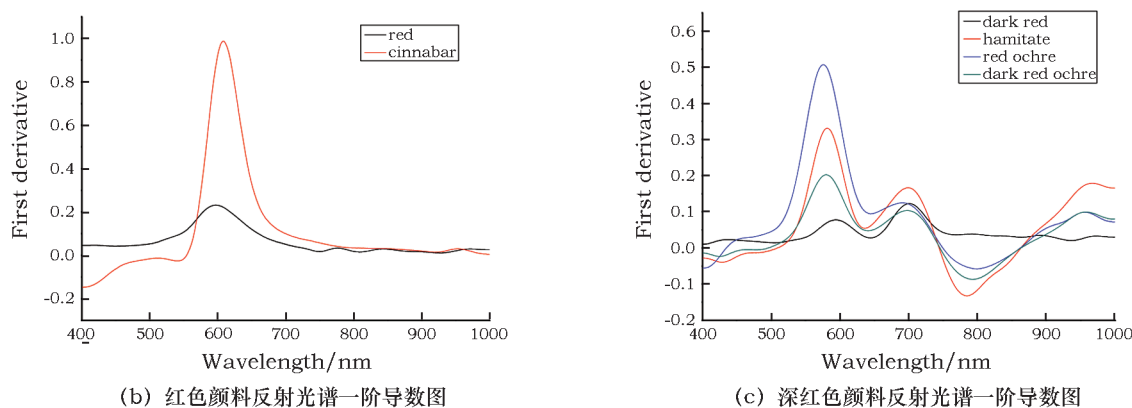


图18 养心殿隔扇芯颜料光谱图

Fig. 18 Spectra of pigment of the silk panting between partition boards from Yang Xin Dian

### 3 结论

光纤反射光谱是一种完全无损的颜料鉴别方法,特别适用于无法取样的彩绘文物。对于光纤反射光谱特征比较明确的颜料,光纤反射光谱能够起到很好的鉴别作用。如果一些文物颜料的光纤反射光谱特征不明确,光纤反射光谱依然可以在使用复杂的分析方法前起到对彩绘文物颜料大量快速的筛选作用,判断颜料的异同性,缩小分析目标,这对于无损分析也是至关重要的。

蓝色系颜料的光纤反射光谱特征明确,可以通过反射曲线的峰值和形状鉴别;绿色系颜料也可以通过反射曲线的峰值和形状鉴别,但是在400~1000nm波段的反射光谱不能区分石绿和氯铜矿;红色系和黄色系颜料可以通过反射曲线的一阶导数和曲线形状鉴别。通过光纤反射光谱对故宫东华门天花彩画和养心殿隔扇芯的颜料分析知,光纤反射光谱确实是一种有效的颜料无损分析方法。

虽然本研究中积累了一些颜料反射光谱数据库,但是颜料种类还不是十分齐全,特别是有机颜料只涉及靛蓝。反射光谱鉴别单一颜料比较容易,对于混合颜料的鉴别,还需要配合复杂的运算。关于石绿和氯铜矿的鉴别,本研究使用的反射光谱范围还不能将其区分,但是使用其他波长的反射光谱有可能将其区分。关于有机颜料、混合颜料的鉴别以及石绿和氯铜矿的区分,将在以后的工作中进一步研究。

#### 参考文献:

[1] BACCI M, BALDINI F, CARL R, *et al.* A color analysis of the Brancacci Chapel Frescoes [J]. *Applied Spectroscopy*, 1991, **45** (1):26-31.

[2] PICOLLO M, BACCI M, CASINI A, *et al.* Fiber optics reflectance spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of works of art [C]//Martellucci S, Chester AN, Mignani AG. *Optical sensors and microsystems; new concepts, materials, technologies.* New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000:259-265.

[3] DEPUIS G, ELIAS M, SIMONOT L. Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, **56**(10):1329-1336.

[4] CHEILAKOU E, TROULLINOS M, KOUJI M. Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS) [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2014, **41**:541-555.

[5] BERNIS R S, KRUEGER J, SWICKLIK M. Multiple pigment selection for inpainting using visible reflectance spectrophotometry [J]. *Studies in Conservation*, 2002, **47**(1):46-61.

[6] DELANEY J K, RICCIARDI P, GLINSMAN L D, *et al.* Use of imaging spectroscopy, fiber optic reflectance spectroscopy, and X-ray fluorescence to map and identify pigments in illuminated manuscripts [J]. *Studies in Conservation*, 2014, **59**(2):91-101.

[7] GULMINI M, IDONE A, DIANA E, *et al.* Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weak points of a non-invasive approach [J]. *Dyes and Pigments*, 2013, **98**(1):136-145.

[8] COSENTINO A. Fors spectral database of historical pigments in different binders [J]. *e-conservation journal*, 2014(2):54-65.

[9] ACETO M, AGOSTINO A, FENOGLIO G, *et al.* Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry [J]. *Analytical Methods*, 2014(3):1488-1500.

[10] 范宇权,李燕飞,于宗仁,等.莫高窟第285窟南壁多光谱无损分析初步报告 [J]. *敦煌研究*, 2007(5):49-53.  
FAN Yu-quan, LI Yan-fei, YU Zong-ren, *et al.* Multi-spectral imaging and non-invasive investigation on the South Wall of The Cave 285 at Mogao Grottoes [J]. *Dunhuang Research*, 2007(5):49-53.

[11] 郑利平,席周宽,王丽琴. 光导纤维反射光谱法及其在文物保

- 护中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2002, **14**(1): 50 - 55.  
ZHENG Li - ping, XI Zhou - kuan, WANG Li - qin. Fiber optics reflectance spectroscopy and its application advancement in the conservation of cultural relics [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2002, **14**(1): 50 - 55.
- [12] 王晓琪. FORS 法对文物颜料无损鉴定及监测有害气体环境夏颜料变色的研究[D]. 西安: 西北大学, 2002.  
WANG Xiao - qi. Non - destructive identification on relics' pigments by fiber optics reflectance spectroscopy and monitoring the pigments' changes in the harmful gases [D]. Xi'an: Northwest University, 2002.
- [13] 王丽琴, 党高潮, 郑利平, 等. 一种简易光导纤维反射分光光度计的研制及其在文物颜料鉴定中的应用[J]. 分析化学仪器装置与实验技术, 2000, **28**(4): 513 - 517.  
WANG Li - qin, DANG Gao - chao, ZHENG Li - ping, *et al.* A simple optical fiber reflectance spectrophotometer and its application in identification of pigments on relics [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, **28**(4): 513 - 517.
- [14] 王丽琴, 周文晖, 赵 静. 光导纤维光谱技术无损鉴定彩绘文物颜料的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2007, **19**(4): 1 - 5.  
WANG Li - qin, ZHOU Wen - hui, ZHAO Jing. Non - destructive optical fiber spectroscopy for Pigment identification of colored relics [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2007, **19**(4): 1 - 5.
- [15] 王丽琴, 党高潮, 赵 静. 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[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(8): 1722 - 1725.  
WANG Li - qin, DANG Gao - chao, ZHAO Jing. Nondestructive analysis and identification of pigments on colored relics by optic reflectance spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, **28**(8): 1722 - 1725.
- [16] 赵林毅, 李燕飞, 范宇权, 等. 莫高窟第3窟壁画制作材料与工艺的无损检测分析[J]. 敦煌研究, 2016(6): 69 - 73.  
ZHAO Lin - yi, LI Yan - fei, FAN Yu - quan, *et al.* The materials and technology of non - destructive check - in method on wall - paintings of Cave 3 Mogao Grottoes [J]. Dunhuang Research, 2016(6): 69 - 73.
- [17] 王功明, 刘志勇. 基于光谱表示和独立成分分析的混合颜料分离方法[J]. 计算机研究, 2015(2): 593 - 597.  
WANG Gong - ming, LIU Zhi - yong. Separation method of mixed pigments based on spectrum expression and independent component analysis [J]. Application Research of Computer, 2015(2): 593 - 597.
- [18] 丁新峰. 基于高光谱成像技术的文物颜料研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2015.  
DING Xin - feng. Ancient Chinese painting pigments research based on hyper - spectral imaging technology [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2015.
- [19] BARTOLL J. The early use of Prussian blue in paintings [C]//9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 2008: 1 - 9.

## The use of fiber optic reflectance spectroscopy for identification of pigments on polychrome cultural relics

LI Guang - hua, CHEN Yao, MA Yue, LEI Yong  
(The Palace Museum, Beijing 100009, China)

**Abstract:** Fiber optic reflectance spectroscopy (FORS) is a nondestructive pigment identification method, so it is suitable for research on delicate and precious polychrome objects. The use of FORS has developed quickly internationally for research on cultural relics, but it is seldom applied in China because of the lack of a database. In our study, we investigated the effects of pigment granularity and provenance on reflectance spectra, summarized the reflectance spectral characteristics of blue, green, red and yellow pigments and used these characteristics to identify the pigments in architectural paintings and Chinese paintings at the Palace Museum. The results indicate that FORS is a quick and effective nondestructive pigment identification method.

**Key words:** Fiber optic reflectance spectroscopy; Nondestructive analysis; Polychrome; Cultural relics

(责任编辑 谢 燕)