

## 道教人物画像颜料的原位无损分析

何秋菊<sup>1</sup>,李涛<sup>2</sup>,施继龙<sup>3</sup>,赵瑞廷<sup>1</sup>,李玉玲<sup>1</sup>,邵芳<sup>1</sup>

(1. 首都博物馆,文物保护修复中心,北京 100045;

2. 中国科学院研究生院人文学院,科技史与科技考古系,北京 100049;

3. 北京印刷学院,印刷与包装工程学院,印刷史研究室,北京 102600)

**摘要:**利用漫反射光谱、显微激光拉曼光谱和能量色散 X 射线荧光技术,对一张道教人物画像的颜料进行原位无损鉴别,结果显示,画像主要使用了朱砂、巴黎绿、群青、雌黄、碳黑和铅白。为了明确群青是人工合成还是天然颜料,采用 X 射线衍射对画像蓝色颜料进行物相分析,结果表明,该颜料确为合成群青。由于群青和巴黎绿均为人工合成颜料,其首次合成时间分别为 1828 年和 1814 年,清代晚期引入我国,由此推断该画像应在清代晚期以后绘制。这一研究表明,上述三项技术联用非常适合于易损和不允许取样的古字画颜料的无损分析鉴定,在纸张类文物分析中具有广阔的应用前景。

**关键词:**古字画;颜料;漫反射;显微激光拉曼;能量色散 X 射线荧光

**中图分类号:** K876.6 **文献标识码:** A

### 0 引言

字画是我国文化遗产的重要组成部分,其载体材料包括纸张和各种颜料或染料。通过分析和鉴别字画所使用的颜料或染料,有助于我们了解绘画者当时所使用的材料、制作技术,考证古代政治、经济、文化、科学技术发展状况。某些特殊的字画颜料鉴别结果可为字画的断代提供直接证据。此外,还可以明确颜料的褪变色情况、风化产物,为修复保护(例如全色中的色彩复原)提供有价值的信息。

由于字画文物不可再生的特点,决定了理想的颜料分析技术应该是原位无损的。目前,关于文物颜料的原位无损分析研究,国外已有大量报道,主要涉及岩画、壁画、彩陶、古画及手稿等文物<sup>[1~6]</sup>,所采用的分析方法主要有显微激光拉曼、X 射线荧光、可见光区的光导纤维漫反射光谱技术等。国内也有众多报道,例如左键等<sup>[7,8]</sup>应用拉曼光谱对汉阳陵彩绘塑像以及河南班村遗址出土的仰韶彩陶陶彩和河北磁县湾漳东魏北齐大型壁画墓中的壁画颜料进行了无损测定;王丽琴<sup>[9]</sup>利用光导纤维反射光谱技术在文物颜料无损鉴定和颜色变化监测方面进行了一些研究;范宇权等<sup>[10]</sup>采用多光谱技术对敦煌壁画

颜料进行无损成分分析;雷勇等<sup>[11]</sup>用同步辐射 X 射线荧光(SRXRF)无损分析了陕西铜川黄堡窑址和河南巩县黄冶窑址出土的唐三彩样品,研究了两处唐三彩胎中的成分差别。董俊卿等<sup>[12]</sup>利用激光拉曼光谱、X 射线衍射和波长色散 X 射线荧光光谱等方法对安徽蚌埠双墩遗址出土的彩陶和红色矿料进行原位无损测试,明确了彩陶红彩的主要物相。从以上研究看,虽然国内关于文物颜料原位无损分析的研究成果云集,却主要集中于彩陶、彩绘陶、壁画等领域,在古书、古字画的颜料分析方面仍很少涉及。至今,古字画修复从业人员多从自身调色经验或者查阅文献的角度对绘画颜料进行分析判断,这样的研究结果显然缺乏科学依据,因此将原位无损分析技术应用于中国古字画颜料鉴定的工作显得尤为必要、迫切。

本工作应用漫反射光谱、显微激光拉曼光谱、能量色散 X 射线荧光光谱技术,对一幅道教人物画像的颜料进行原位无损成分分析,初步探讨了无损害技术在纸张类文物分析中的应用前景,并根据测试结果,参考有关资料对画像制作年代进行了探讨。结果表明,结合三种无损检测方法,能够有效克服仪器条件的限制及样品表面其他杂质的干扰,可以成为古字画颜料原位无损鉴定的有力工具。

收稿日期:2009-09-18;修回日期:2010-01-21

作者简介:何秋菊(1982—),女,硕士,2008年毕业于西北大学文博学院,现为首都博物馆文物保护修复中心助理馆员,主要从事文物颜料、纺织品染料研究;E-mail:keke8862@163.com

## 1 样品及测试条件

### 1.1 样品简介

样品为北京印刷学院印刷史研究室收藏品,画像长27cm,宽16.5cm(图1)。画像为手绘作品,据考古专家分析,绘画属于道教风格,大约为晚清时期作品。画像整体保存情况较差,纸张虫蛀严重。画像色彩丰富,共有红、绿、蓝、白、黄、黑、肉色七种颜色。画像中人物服饰部分的颜色有“叠压”现象,说明是由里向外逐层绘制而成。



图1 道教画像原图

Fig. 1 Taoism figure portrait

### 1.2 仪器测试条件

**1.2.1 漫反射光谱** 实验仪器为美国 X-Rite 爱色丽 SP64 便携式分光光度仪。测试条件为光源:脉冲钨丝灯;含光方式:SPIN(包含镜面反射);测量方式:反射;主光源:D65,观察角:10°;测量面积:MAV(直径  $\varphi$ 4mm);反射分辨率:0.001%;测量光谱范围:400~740nm。

**1.2.2 显微激光拉曼光谱** 该仪器为法国 JY 公司 LabRAM HR 800 型激光共焦拉曼光谱仪。在室温、

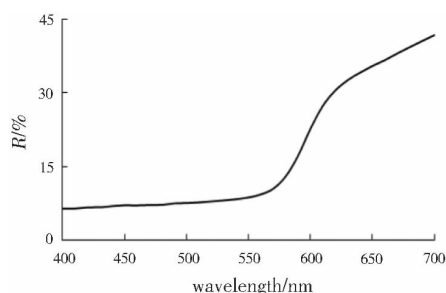


图2 红色颜料反射光谱曲线

Fig. 2 The reflectance spectra of red pigment

暗室条件下,共采用两种不同波长的激发光源: $\lambda_0 = 532\text{nm}$ (YAG 激光器), $\lambda_0 = 785\text{nm}$ (半导体激光器);物镜 50 倍长焦,样品表面的激光功率 2~3mW,信号采集时间 10~50s,累加次数 1~2 次,光栅 600;狭缝宽度 100 $\mu\text{m}$ ,仪器分辨率 2 $\text{cm}^{-1}$ ,光斑尺寸 1 $\mu\text{m}$ ,采用单晶硅片校准,光谱测试范围 4000~100 $\text{cm}^{-1}$ 。

**1.2.3 能量色散 X 射线荧光** 仪器为日本堀场 XGT-5000II 能量色散型 X 射线荧光分析显微镜。仪器测试条件:端窗铑(Rh)靶 X 射线管,真空光路,光管电压 50kV,电流 1mA,测量时间 300s。

## 2 检测结果与讨论

### 2.1 漫反射光谱分析

测试时,将样品置于仪器测试孔下,通过测量待测物对不同波长光的漫反射光谱曲线,获取有关物质表层信息。此方法可实现文物颜料的完全无损鉴别,是一种便捷安全的文物分析技术。

根据前人对大量彩绘颜料的反射系数~波长( $R \sim \lambda$ )光谱的相关研究<sup>[9]</sup>,颜料的漫反射光谱曲线可分为 3 种类型,即“钟”型、“S”型和“斜线”型。根据反射光谱曲线的形状和特征或一阶导数峰的位置,可实现对彩绘颜料的鉴别。需要指出的是,由于黑、白及介于两者之间的颜色为“斜线”型反射光谱,没有特征或一阶导数峰,故不宜采用此法。本工作对画像中的红、绿、蓝三种颜色进行了漫反射光谱分析。

图 2 为红色颜料的反射系数-波长反射光谱曲线,呈“S”型。通过对图 2 求一阶导数作图(图 3),发现其在 600nm 附近出现一个显著的反射峰,该特征峰与朱砂的特征反射峰位置(600~610nm)符合。所以,红色颜料应该为朱砂( $\text{HgS}$ )。

图 4 为绿色颜料的反射光谱曲线,呈“钟”型,在 580nm 附近出现特征反射峰。通常,孔雀石  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  和氯铜矿  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  的特征峰位分别出现在 535nm 和 560nm 左右。因此,初步判断绿色颜料不属于这两者。

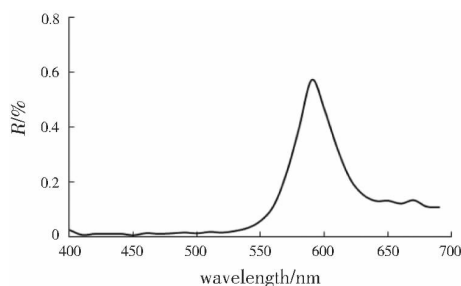


图3 红色颜料一阶导数反射光谱曲线

Fig. 3 The first derivative spectra of red pigment

图 5 为蓝色颜料的反射系数 - 波长反射光谱曲线,曲线在 470nm 附近出现明显的特征反射峰,在

530 ~ 670nm 出现一个反射系数的平台,这和群青的反射光谱曲线极为类似。

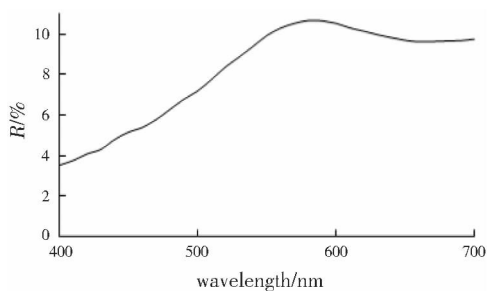


图 4 绿色颜料反射光谱曲线

Fig. 4 The reflectance spectra of green pigment

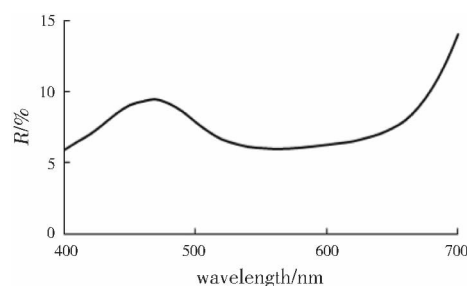


图 5 蓝色颜料反射光谱曲线

Fig. 5 The reflectance spectra of blue pigment

## 2.2 显微激光拉曼光谱分析

对画像中出现的红、黑、黄、蓝、绿、白、肉色七种颜色进行了原位激光拉曼无损分析,除红色采用

785nm 激发波长外,其余均采用 532nm 的激发波长。测试结果见图 6。为便于识别谱图特征峰位,对荧光背景较强的谱图采用基线校正处理。

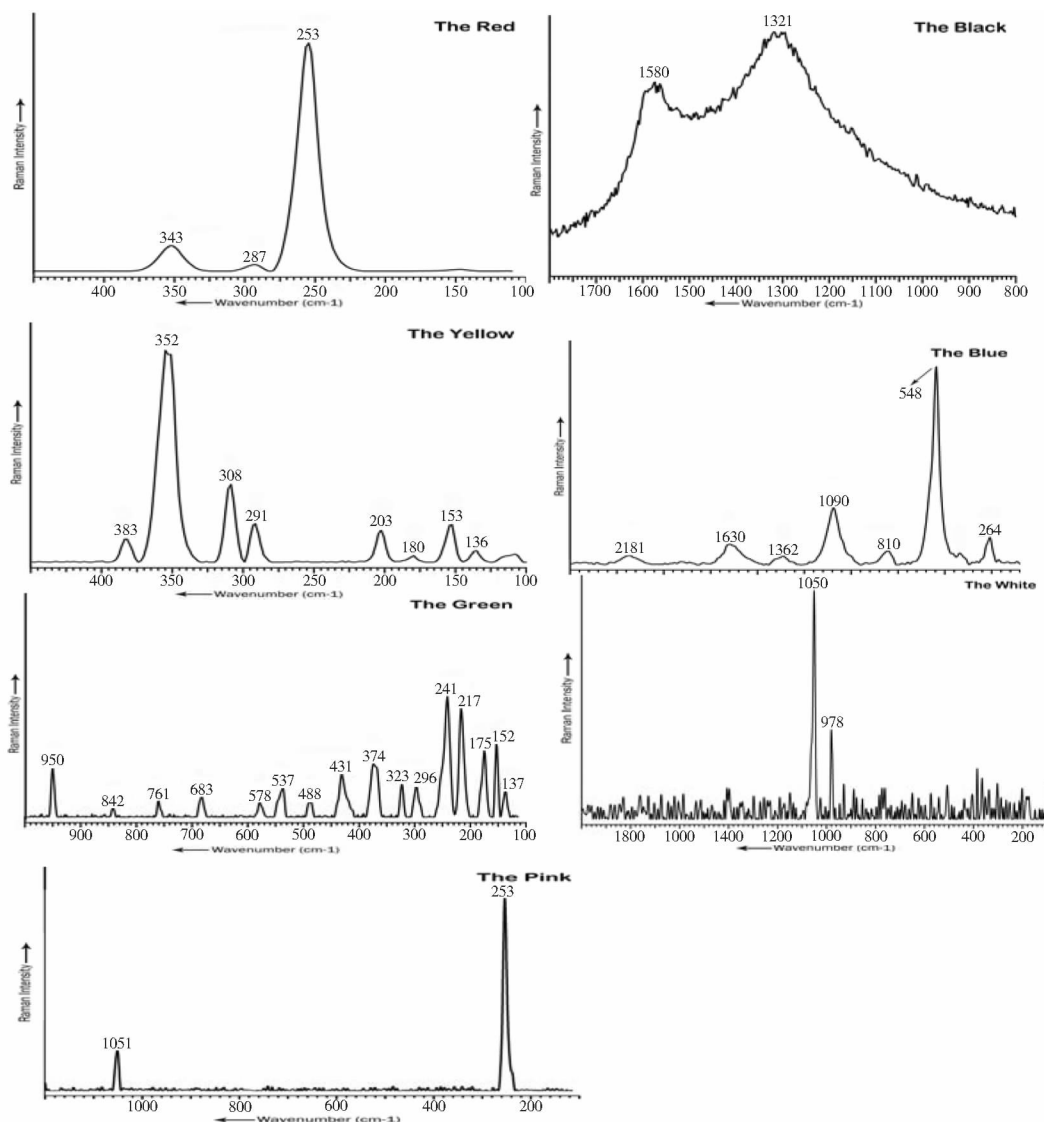


图 6 画像各颜料拉曼光谱测试结果

Fig. 6 Raman spectra of pigments on figure portrait

图 6 红色颜料(The red)的拉曼光谱图中,拉曼峰 253、287、343 $\text{cm}^{-1}$ 与文献[13]中朱砂(Cinnabar,  $\alpha$ -HgS)的拉曼特征峰值(254vs, 285w, 344s)非常吻合,表明红色颜料确系朱砂。这一结果与漫反射光谱测试结果一致。

黑色颜料(The black)的拉曼光谱图中 1321、1580 $\text{cm}^{-1}$ 出现了很明显的双峰,该双峰位置与文献[13]中炭黑(Carbon Black, C)的特征峰位(1315br, 1600br)吻合,说明黑色颜料应为炭黑。

黄色颜料(The yellow)的拉曼光谱图中拉曼峰 136、153、180、203、291、308、352、383 $\text{cm}^{-1}$ 与文献[14]中雌黄(Orpiment,  $\text{As}_2\text{S}_3$ )的拉曼特征峰值(137w, 155m, 158sh, 180w, 183w, 193w, 203m, 221w, 294m, 308s, 353vs, 384w)很接近,说明黄色颜料应为雌黄。

蓝色颜料(The blue)的拉曼光谱图中 264、548、810、1090、1362、1630、2181 $\text{cm}^{-1}$ 与文献[15]中标准群青(ultramarine blue,  $\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ )的拉曼特征峰值(257m, 290sh, 548vs, 807m, 1096s,

1364m, 1648m)非常吻合,因此,蓝色颜料应为群青。

绿色颜料(The green)的拉曼光谱图,拉曼峰 137、152、175、217、241、296、323、374、431、488、537、578、683、761、842、950 $\text{cm}^{-1}$ 与文献[15]中巴黎绿(Paris green,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ )的特征拉曼峰位(153s, 174s, 216s, 242vs, 293s, 323s, 371s, 430s, 490s, 538s, 684m, 758m, 843m, 950s)非常相符,证实绿色颜料为巴黎绿,而非孔雀石或氯铜矿。

白色(The white)和肉色(The pink)颜料的拉曼光谱图均在 1051 $\text{cm}^{-1}$ 出现了拉曼峰信号,通过和文献[13]铅白(Lead White,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ )的特征峰(680w, 865vw, 974vw, 1051vs)比对,推断该白色和肉色颜料均应含有铅白。肉色颜料在 253 $\text{cm}^{-1}$ 还出现了较强的朱砂信号,可见该颜料可能为铅白与朱砂的混合色。

### 2.3 X 射线荧光分析

对画像部分颜料所含元素进行了 X 射线荧光测试(光斑直径 = 100 $\mu\text{m}$ ),分析结果见表 1。

表 1 画像颜料各元素 XRF 测试结果

Table 1 XRF results of the elements in pigments on figure portrait

(wt%)

颜料	Al	Si	K	Ca	Hg	Fe	S	Ti	Mn	Cu	Ag	Pb	P
红色	2.1	-	0.74	3.53	69.88	0.11	23.65	-	-	-	-	-	-
绿色	10.6	12.29	23.5	8.7	-	0.91	-	0.19	-	21.89	8.3	12.71	0.9
蓝色	20.79	42.53	17.06	4.15	-	3.23	-	0.56	0.18	0.04	-	11.46	-
黄色	8.31	6.81	3.88	54.18	-	2.14	-	-	0.13	-	23.95	-	-
白色	1.12	-	11.57	5.04	3.16	2.85	-	-	-	-	-	76.21	-
肉色	1.03	-	-	3.02	3.96	1.25	-	-	-	0.18	-	90.17	-
衬纸	11.6	21.33	21.07	26.32		13.48		2.07	1.28	1.16	1.70		

由表 1 可知,各颜料普遍含有 Al 元素和 Ca 元素,有可能来自保存环境中的方解石、伊利石等。

红色颜料中 Hg 元素含量将近 70%, S 元素含量近 24%,其他杂质含量非常少,结合红色的拉曼光谱图(图 6)可知,应为纯度较高的朱砂。由绿色颜料的 XRF 结果可知,其呈色元素为 Cu 和 As。浅绿色是由于混合较多含铅、含钙及含硅铝钾等物质的缘故。蓝色颜料中 Si、Al 含量远超过其它颜料,推测该蓝色颜料的显色物质应该是由 Si、Al 组成的群青。黄色颜料中显色元素 As 的含量达到了 23.95%, Ca 元素含量也较多,因此该黄色颜料也应是混合颜料。白色颜料中 Pb 含量最高,达到了

76.21%,同样发现在肉色颜料中也有大量 Pb 元素,由于该画像系逐层绘制而成,在显微观察中发现白色与肉色颜料下有红色打底层存在, X 射线荧光检测均含有少量 Hg 元素。根据肉色颜料拉曼测试结果,有明显的铅白信号,所以该颜料应为铅白与朱砂的混合色。

以上分析表明,各颜料 EDXRF 的分析结果与拉曼测试结果有很好的 consistency。

### 2.4 画像绘制年代探讨

画像颜料的鉴定结果见表 2。其中,蓝色颜料(群青)和绿色颜料(巴黎绿)的鉴别结果对于画像年代的判定具有重要意义。现分别讨论如下:

表 2 画像颜料鉴定结果汇总

Table 2 Analysis results of main pigments on figure portrait

颜色	主量元素 (wt% >1%)	显色物相	化学式
红	Hg, S, Ca, Al	朱砂	HgS
绿	K, Cu, Pb, Si, Al, Ca, As	巴黎绿	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
蓝	Si, Al, K, Pb, Ca, Fe	群青	$\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$
黄	Ca, As, Al, Si, K, Fe	雌黄	$\text{As}_2\text{S}_3$
黑	-	炭黑	C
白	Pb, K, Ca, Hg, Fe, Al	铅白	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
肉	Pb, Hg, Ca, Fe, Al	铅白, 朱砂	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{HgS}$

**2.4.1 蓝色颜料** 群青的颜色鲜明及掩盖力较强, 所以古今彩绘艺术品应用较广。群青有天然和合成两种, 天然群青是指由青金石矿物加工的颜料, 以下均称青金石。青金石 (Lazurite) 是方钠石族的一种多种矿物的集合体, 其共生矿物中常含有云母、透辉石、黄铁矿等。它是一种珍贵的宝玉石, 世界上只有阿富汗、俄罗斯等几个国家有此矿藏, 且开采不易。关于青金石的化学组成及化学式, 国内外书刊有多种写法。按国际矿物协会 (IMA) 推荐的 M. Fiescher 的著作, 青金石的化学式为  $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}(\text{Al}, \text{Si})_{12}(\text{O}, \text{S})_{24}[\text{SO}_4, \text{Cl}_2(\text{OH})_2]$ <sup>[16]</sup>。人工合成群青 (ultramarine blue) 是指 18 世纪 30 年代 (最早 1828 A. D.) 西方用工业方法生产的群青<sup>[17]</sup>。群青又称沙青、佛青, 佛教绘画常用, 为复杂的铝钠的硫酸盐。实际化学组成由生产配方决定, 色相不同, 化学组成亦不同<sup>[18]</sup>, 蓝色中浅色为  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$ ; 中色为  $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ ; 深色为  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$ , 故其化学式可大约写为  $\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ 。我国清代晚期以前彩画, 所运用的颜料绝大部分为国产, 并以天然矿物颜料为主。直到清代晚期, 外国列强入侵我国, 欧洲合成群青也在此时输入到我国, 1927 年我国化学家戴安邦、凌鼎钟等先辈才发起用四川等地国产原料合成群青<sup>[17]</sup>。

由于青金石和合成群青的颜色及化学组成大体相同, 所以在对古代艺术的分析鉴定时容易混淆。目前, 区分青金石和合成群青可通过在偏光显微镜或者高倍放大的扫描电镜下对颜料颗粒的形貌、大小及分布情况进行比对或者利用傅立叶变换红外光谱对两种颜料的分子结构进行比较。王进玉<sup>[17]</sup>通过 X 射线衍射对青金石颜料与清代合成群青谱图进行分析, 结果表明, 合成群青的纯度很高, 不含透辉石等其它杂质, 证明在敦煌石窟清代壁画、彩塑艺术中都应用了合成群青颜料。Osticioli I 等<sup>[19]</sup>利用脉冲激光诱导击穿光谱 (LIBS)、显微拉曼光谱、偏光显微镜分析了天然和合成群青标准样品, 把两者

的区别归结于天然群青中方解石的存在, 也指出了在实际工作中分析群青样品时, 由于灰尘、大气污染物、颜料混合物或者其他的钙污染来源 (例如壁画地仗中的石灰和石膏), 使分析检测工作变得非常复杂。

为了明确该蓝色颜料是否为人工合成, 本试验采用荷兰 X'Pert ProMPD X 射线衍射光谱仪 (测试条件: 管压 40kV, 管流 40mA, Cu 靶, 扫描范围  $2\theta$  为  $5^\circ \sim 70^\circ$ ) 对合成群青标准品、画像蓝色颜料进行了物相分析, 结果见图 7, 由图 7 可知该蓝色颜料与合成群青标准品有很好的 consistency。为了使结果更加清晰, 比较了蓝色颜料、合成群青标准品与文献中青金石的衍射角  $2\theta$  以及晶面间距  $d$  值<sup>[20]</sup>, 结果见表 3, 可见蓝色颜料的衍射数据与合成群青标准样品的值基本一致, 而与青金石区别较大。因此该颜料应为人工合成群青。

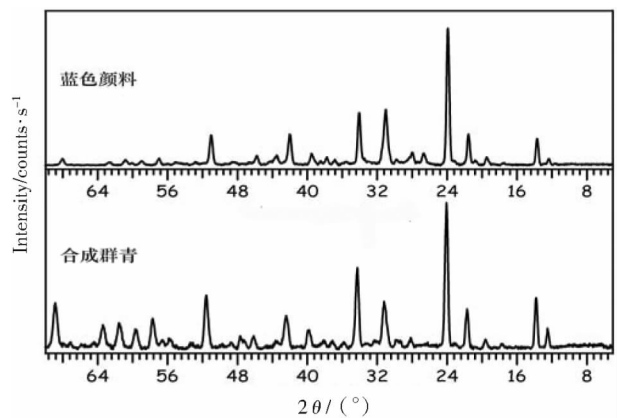


图 7 蓝色颜料 X 衍射测试结果  
Fig. 7 XRD results of the blue pigment

表 3 蓝色颜料、合成群青与青金石衍射数据比较  
Table 3 Comparison of XRD data about the blue pigment, ultramarine and lazurite

	$2\theta / (^\circ)$		$d$ - spacing/nm			
	蓝色颜料	合成群青	青金石	蓝色颜料	合成群青	青金石
	11.66			0.758		

(续表 3)

$2\theta/(\circ)$			$d\text{-spacing}/\text{nm}$		
蓝色颜料	合成群青	青金石	蓝色颜料	合成群青	青金石
12.33	12.49		0.717	0.708	
13.67	13.78	13.75	0.647	0.642	0.643
17.50	17.71		0.505	0.500	
19.42	19.59	19.50	0.457	0.452	0.455
20.74			0.428		
21.63	21.66		0.410	0.410	
23.93	23.98	23.94	0.371	0.370	0.371
	24.07			0.369	
26.71			0.333		
28.01	28.12	27.71	0.318	0.317	0.321
29.81	29.81		0.299	0.299	
30.99	31.33	31.06	0.288	0.285	0.287
33.99			0.263		
34.11	34.41	34.11	0.262	0.260	0.262
35.50	35.84		0.252	0.250	
36.80			0.244		
37.75	37.18	36.94	0.238	0.241	0.243
38.48	38.09		0.233	0.236	
39.51	39.90	39.59	0.228	0.225	0.227
41.99	42.47	42.11	0.215	0.212	0.214
43.46	43.56	42.11	0.208	0.207	0.214
45.75	46.15	46.80	0.198	0.196	0.194
	47.68			0.190	
48.48	48.70		0.187	0.186	
51.01	51.56	51.16	0.179	0.177	0.178
52.84	53.39		0.173	0.171	
55.03	55.80	55.26	0.166	0.164	0.166
56.95	56.54		0.161	0.162	
58.91	57.73	57.24	0.156	0.159	0.160
60.10	59.59	59.17	0.153	0.155	0.156
60.81	61.61	61.06	0.152	0.150	0.151
62.56	63.33	62.93	0.148	0.146	0.147
67.91	68.88	68.34	0.137	0.136	0.137

**2.4.2 绿色颜料** 巴黎绿 (Paris green) 又名翠绿 (Emerald green), 帝绿 (Schweinfurt green), 苔绿 (Imperial green)。20 世纪 30 年代万希章编《矿物颜料》一书将其称为耶绿, 为醋酸铜及砷酸铜之复合, 并介绍了该颜料的制作工艺。《化学化工大辞典》中巴黎绿的分子式为  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , 学名醋酸铜合亚砷酸铜化合物<sup>[21]</sup>。马世昌著《化学物质辞典》又将其称之为醋酸亚砷酸铜或醋酸偏亚砷酸铜<sup>[22]</sup>。

巴黎绿首次发现于 19 世纪初。1814 年, 位于德国施韦因富特 (Schweinfurt) 的 Wilhelm Sattler 公

司第一次商业生产了巴黎绿。1822 年, Braconnot 和 Liebig 分别撰写文章, 公开了巴黎绿的成分和制作方法, 此后, 巴黎绿得以被广泛生产和使用。因为有剧毒, 加之一接触到空气中的硫化氢便很快变黑, 巴黎绿最初很少被作为颜料使用。19 世纪晚期至 20 世纪初 (尤其是 19 世纪中期以后), 巴黎绿才被作为颜料普遍应用于屏风 (dressing screens) 和墙纸 (wallpapers) 的装饰, 甚至还曾被用于青铜器锈色的修复。20 世纪末至 21 世纪初, 巴黎绿在西方国家陆续停止使用<sup>[23]</sup>。

巴黎绿在我国的应用多发现于重绘的古建彩画中, 沈爱国等<sup>[24]</sup>利用显微拉曼光谱 (MRS) 以及能量色散 X 射线荧光 (EDX) 证实故宫武英殿彩画绿色颜料是巴黎绿, 为 1869 年失火后重绘颜料, 该颜料广泛使用于 19 世纪晚期; 成小林等<sup>[25]</sup>采用能量色散 X 射线荧光 (EDX) 及偏光显微分析 (PLM) 认为故宫贞度门绿色颜料为重修时替代过去绿色颜料的巴黎绿。Rocco Mazzeo 等<sup>[26]</sup>通过热裂解气相色谱 (PY-GC-MS) 及 X 射线衍射 (XRD) 检测到鼓楼的绿色颜料为一种醋酸铜-亚砷酸铜的复合物, 为 18 世纪修复时引入的。此外, 根据对山西云冈石窟第 12 号窟中清代重绘绿色颜料的 X 射线衍射、X 射线荧光分析显示该绿色颜料为醋酸砷酸铜类化合物。但是否还存在更早的使用实例, 目前尚无法预测。

合成群青和巴黎绿首次分别合成于 1828 A. D. 和 1814 A. D., 然而它们引入中国用了较长的时间。清代晚期, 外国列强入侵我国, 各种化学合成颜料也进入我国市场, 这个时期乃至以后的彩画, 在仍继续延用部分国产传统颜料的同时, 还较大量地运用了从国外进口的各种近代化工颜料。综合以上讨论, 推断该画像应该在清代晚期以后绘制。

### 3 结 论

综合采用漫反射光谱、显微激光拉曼光谱、能量色散 X 射线荧光分析技术, 成功地对道教人物画像颜料进行了原位无损检测。检测结果表明该画像主要使用的颜料包括朱砂、巴黎绿、群青、雌黄、碳黑和铅白。采用 X 射线衍射技术对画像蓝色颜料进行分析, 表明该颜料确为合成群青。该画像中群青和巴黎绿均为人工合成颜料, 其首次合成时间分别为 1828 年和 1814 年, 清代晚期以后引入我国, 据此判断该画像应在清代晚期以后绘制。这一研究表明上述三项技术联用非常适合于易损和不允许取样的古字画颜料的无损分析鉴定, 在纸张类文物分析中具

有广阔的应用前景。

**致谢:**在此工作中,曾得到首都博物馆王武钰副馆长,北京市文物局王有泉处长,馆文物保护修复中心刘树林主任及实验室研究人员的热情帮助,在此表示真挚的感谢!

#### 参考文献:

- [1] Edwards H G M, Newton E M, Russ J. Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art[J]. *J Mol Struct*, 2000, (550-551):245-256.
- [2] Francesca Ospitali, David C. Smith, Michel Lorblanchet. Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France [J]. *J Raman Spectr*, 2006, (37):1063-1071.
- [3] Perez J M, Esteve-tebar R. Pigment identification in greek pottery by raman microspectroscopy [J]. *Archaeometry*, 2004, **46**(4):607-614.
- [4] Szokefalvi-Nagy Z, Demeter I, Kocsonya A, et al. Non-destructive XRF analysis of paintings [J]. *Nucl Instr Methods Phys Res B*, 2004, (226):53-59.
- [5] Bernhard Wehling, Peter Vandenabeele, Luc Moens, et al. Investigation of pigments in medieval manuscripts by micro raman spectroscopy and Total Reflection X-Ray fluorescence spectrometry [J]. *Mikrochim Acta*, 1999, **130**:253-260.
- [6] Bacci M. Fibre-optics applications to works of art [J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, **29**:190-196.
- [7] 左键, 赵西晨, 吴若, 等. 汉阳陵陶俑彩绘颜料的拉曼光谱分析[J]. *光散射学报*, 2002, **14**(3):162-165.  
ZUO Jian, ZHAO Xi-chen, WU Ruo, et al. Identification of the Pigment in Painted Pottery Figurine from the Han Dynasty's Yang Ling Tombs by Raman Microscopy [J]. *Chin J light Scat*, 2002, **14**(3):162-165.
- [8] 左键, 许存义. 古壁画、陶彩颜料的拉曼光谱分析[J]. *光散射学报*, 1999, **11**(3):215-219.  
ZUO Jian, XU Cun-yi. The Study of Ancient Coating Pottery and Wall Painting by Raman Spectra [J]. *Chin J light Scat*, 1999, **11**(3):215-219.
- [9] 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]. *Sci Conserv Archaeol*, 2007, **19**(4):1-5.
- [10] 范宇权, 李燕飞, 李宗仁, 等. 莫高窟第285窟南壁多光谱无损分析初步报告(I) [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 (I) [J]. *Dunhuang Res*, 2007, (5):49-53.
- [11] 雷勇, 冯松林, 徐清, 等. 不同产地唐三彩的SRXRF无损分析研究[J]. *核技术*, 2002, **25**(10):822-826.  
LEI Yong, FENG Song-lin, XU Qing, et al. Study of the compositional differences among different kilns' Sancai of Tang Dynasty by SRXRF [J]. *Nucl Techn*, 2002, **25**(10):822-826.
- [12] 董俊卿, 冯敏, 王昌燧, 等. 双墩彩陶颜料来源的测试研究[J]. *岩矿测试*, 2007, **26**(1):13-16.  
DONG Jun-qing, FENG Min, WANG Chang-sui, et al. Research on the Pigment Provenance of Painted Pottery Samples from Shuangdun Site [J]. *Rock and Min Anal*, 2007, **26**(1):13-16.
- [13] Perez-Alonso M, Castro K, Martinez-Arkarazo I, et al. Analysis of bulk and inorganic degradation products of stones, mortars and wall paintings by portable Raman microprobe spectroscopy [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, **379**:42-50.
- [14] Lucia Burgio, Robin J. H. Clark. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2001, (57):1491-1521.
- [15] Andreia M Correia, Robin J H Clark, Maria I M Ribeiro, et al. Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousao (1859-1884) [J]. *J Raman Spectr*. 2007, **38**:1390-1405.
- [16] 王进玉. 中国古代彩绘艺术中应用青金石颜料的产地之谜[C]//第二届秦俑及彩绘文物保护与研究国际学术研讨会论文集, 2009:507-517.  
WANG Jin-yu. Pigment of for polychrome arts on ancient China summary [C]//The Second International Symposium of the Terra-cotta Figures and Painted Cultural relics preservation and research, 2009:507-517.
- [17] 王进玉. 敦煌石窟合成群青颜料的研究[J]. *敦煌研究*, 2000, (1):76-81.  
WANG Jin-yu. The study on composed ultramarine of Dun huang grottoes [J]. *Dun huang Research*, 2000, (1):76-81.
- [18] 涂料工艺编委会编. 涂料工艺(上册) [M]. 北京:化学工业出版社, 1997:1-10.  
Paint Technology Editor Committee. *Paint technology*. Vol. 1). [M]. Beijing:Chemical Industry Publishing House, 1997:1-10.
- [19] Osticioli I, Mendes N F C, Nevin A, et al. Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy [J]. *Spectrochim Acta Part A*. 2009, **73**:525-531.
- [20] Hassan I, Peterson R C, Grundy H D. The structure of lazurite, ideally  $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ , a member of the sodalite group [J]. *Acta Crystallogr C*, 1985, **41**:827-832.
- [21] 《化学化工大辞典》编委会, 化学工业出版社辞书编辑部编. 化学华工大辞典(上、下册) [M]. 北京:化学工业出版社, 2003:56.  
Chemical Engineering Dictionary Editor Committee, Chemical Industry Publishing House Dictionary Editorial department. *Chemical engineering dictionary* Vol. 1, 2. [M]. Beijing:Chemical Industry Publishing House, 2003:56.
- [22] 马世昌. 化学物质辞典 [M]. 西安:陕西科学技术出版社, 1999:893.  
MA Shi-chang. *Chemical substances dictionary* [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Publishing House, 1999:893.
- [23] Christina Lombardo, Forever Gothic. Analysis and interpretation of the interior of the Great North Bedchamber at Strawberry Hill [M]. University of Pennsylvania, 2006:90-92.
- [24] SHEN Ai-Guo, WANG Xiao-Hua, XIE Wei. Pigment identifica-

tion of colored drawings from Wuying Hall of the Imperial Palace by micro-Raman spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy[J]. *J Raman Spectr.* 2006, **37**:230-234.

- [25] CHENG Xiao-lin, XIA Yin, MA Yan-ru, *et al.* Three fabricated pigments (Han purple, indigo and emerald green) in ancient Chinese artifacts studied by Raman microscopy, energy-dispersive X

-ray spectrometry and polarized light microscopy[J]. *J Raman Spectr.* 2007, **38**:1274-1279.

- [26] Rocco Mazzeo, Darinn Cam, Giuseppe Chiavari, *et al.* Analytical study of traditional decorative materials and techniques used in Ming Dynasty wooden architecture, The case of the Drum Tower in Xi'an, P. R. of China[J]. *J Cult Herit*, 2004, (5):273-283.

## Non-destructive in-situ characterization of pigments on a portrait of Chinese Taoism figure

HE Qiu-ju<sup>1</sup>, LI Tao<sup>2</sup>, SHI Ji-long<sup>3</sup>, ZHAO Rui-ting<sup>1</sup>, LI Yu-ling<sup>1</sup>, SHAO Fang<sup>1</sup>

- (1. Centre for the Conservation and Restoration of Cultural Heritage, Capital museum, Beijing 100045, China;
2. Department of Scientific History and Archaeometry, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Printing and Packaging Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

**Abstract:** Diffuse reflectance spectroscopy (DRS), laser-Raman spectrometry (LRS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) were employed for the characterization of pigments on a portrait of Chinese Taoism figure on paper. The results showed clearly cinnabar, emerald green, ultramarine, orpiment, carbon black, and lead white were mainly used. To determine whether the ultramarine used was synthetic or natural, its crystal structure was characterized by X-ray diffraction (XRD). The results showed the blue pigment was synthetic ultramarine. Ultramarine blue and emerald green were synthesized in 1828 and 1814, respectively and introduced to China in the late Qing Dynasty. It was concluded that the portrait was made no earlier than the late Qing Dynasty. This study shows that DRS, LRS, and EDXRF are ideal and powerful tools for non-destructive identification of pigments on fragile paper-based cultural materials. The technique has broad application in analysis of cultural relics.

**Key words:** Paper-based cultural objects; Pigment; DRS; LRS; EDXRF

(责任编辑 谢 燕)