

文章编号:1004-5929(2015)04-0355-04

成都武侯祠彩绘泥塑颜料的拉曼光谱分析

王玉,张晓彤,吴娜

(中国文化遗产研究院,北京 100029)

摘要:利用显微镜、激光拉曼光谱和扫描电子显微镜对成都武侯祠彩绘泥塑颜料进行了分析。结果表明:颜料有红色朱砂、赭石、铅丹,蓝色颜料为酞菁蓝和群青,绿色颜料是酞菁绿,黄色颜料为密陀僧,白色颜料钛白,黑色颜料是炭黑。研究发现合成有机颜料酞菁蓝和酞菁绿作为彩绘颜料使用,颜料分析结果为文物的保护修复和修复材料选择提供了科学数据。

关键词:彩绘泥塑、颜料、拉曼光谱

中图分类号:K879.4

文献标志码:A

doi:10.13883/j.issn1004-5929.201504009

Raman Analysis of the Painted Sculptures Pigments of Wuhou Temple in Chengdu

WANG Yu, ZHANG Xiao-tong, WU Na

(Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100029, China)

Abstract: Microscopy, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy were used to analyze the painted sculptures pigments of Wuhou Temple in Chengdu. The results show that the red pigments are cinnabar, red ochre, minium, the blue pigments are phthalocyanine blue and ultramarine, the green pigments are phthalocyanine green, the yellow pigments are massicot, the white pigments are Titanium oxide, the black pigments are carbon black. It was found that synthetic organic pigments—phthalocyanine blue and phthalocyanine green had been used as the painted pigments. The investigation supplies scientific information for the purpose of restoration and conservation of relics and selecting restoration materials.

Key words: painted sculptures; pigments; Raman spectroscopy

1 引言

成都武侯祠是纪念三国时期蜀汉君臣的祠庙,自三国蜀汉章武三年(公元 223 年)始建惠陵和汉昭烈庙,距今已有 1786 年历史。塑像是成都武侯祠文物之一大宗,年代久远,特色鲜明。祠内现有的 47 尊清代彩绘泥塑,具体塑制于 1672-1849(清康熙十一年至道光二十九年)年间。根据武侯祠博物馆“四有”档案记录,武侯祠博物馆及前身对馆内彩塑、壁画的维修、保养自 1971 年开始至今做了大量的工作。2008 年 5 月 12 日汶川大地震,

成都地区震感强烈余震不断,武侯祠建筑内部赋存的壁画、彩塑、碑刻等文物受到威胁。为进一步消除地震对武侯祠内文物造成的破坏隐患,保证文物安全,成都武侯祠博物馆于 2012 年委托中国文化遗产研究院就武侯祠内刘备殿、诸葛亮殿、文臣廊、武将廊内 47 尊彩塑及 20 幅壁画开展现状调查、信息留取工作,并在此基础上编制文物保护修复设计方案。本文利用显微镜、扫描电子显微镜和激光拉曼光谱等方法,对成都武侯祠彩绘泥塑颜料进行了分析和研究,为彩塑的修复颜料的选择和使用提供可靠的依据。

收稿日期:2015-01-04; 修改稿日期:2015-04-24

作者简介:王玉(1962-),女,副研究员,主要从事壁画、彩绘文物保护工作。E-mail:ywang03@163.com

2 分析方法

2.1 样品采集

选取了彩绘泥塑 8 个具有代表性的样品进行分析,颜色有红色、黄色、绿色、蓝色、白色和黑色。

2.2 实验仪器

样品的表面和截面采用显微镜和扫描电镜进行观察。日本基恩士公司 VHX-2000E 三维显微镜。日本 HITACHI S-3600N 扫描电镜,样品成分用扫描电镜 SEM 中 X-射线能谱(EDS)分析。法国 HORIBA JY 公司 XpLoRA 激光拉曼光谱仪,采用激发光波长为 785 nm、532 nm,物镜放大倍数 20 倍,采集时间 5~10 s 和累积次数 2。

3 结果与分析

采用拉曼光谱分析使用的样品量很少,不需要特别制样^[1]。样品放置于显微镜下,选择合适的测试参数进行分析。

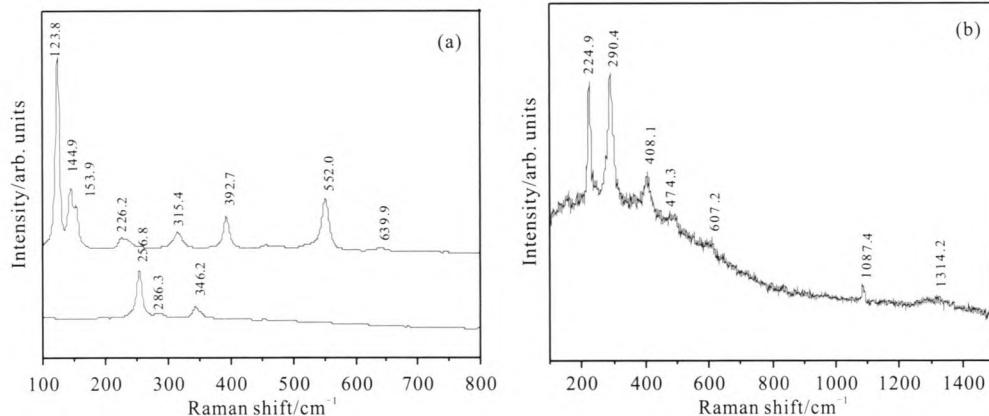


Fig. 1 Raman spectra of the red pigments

图 2 为黄色颜料的拉曼光谱图。经过比对其特征峰的波数 144.3、281.8 和 392.9 cm⁻¹,与密陀僧(PbO)的相一致,所以确定黄色颜料含有密陀僧。曲线峰位在 125.8 和 546.9 cm⁻¹ 出现的拉曼峰,属于铅丹特征峰,而在波数 198.5 和 640.1 cm⁻¹ 出现的拉曼峰,与钛白的吻合,由此判断该黄色样品由密陀僧、铅丹和钛白粉混合组成。对样品扫描电镜 X 射线能谱(EDS)分析,结果表明,样品中含量较高的元素为铅(69.36wt%)、钛(14.16wt%)和氧(13.15wt%),其他元素 3.33wt%。钛白粉作为调色材料加入,铅丹是人为加入调色还是在制备密陀

红色颜料有朱红、橘红和红褐色。朱红和橘红色取自人物的袍子正面和肩部,红褐色样品选自彩塑的座台。图 1 是红色颜料的拉曼光谱图。(a) 谱图中上面一条为橘红色颜料的拉曼光谱,显示在波数 123.8、153.9、226.2、315.4、392.7、552.0 cm⁻¹ 处的峰值与铅丹的特征峰相吻合,其中 144.9 和 639.9 cm⁻¹ 出现的拉曼峰,可以确定是钛白的特征峰,添加钛白粉起到调色作用,由此断定橘红色颜料为铅丹。下面一条曲线为朱红色颜料的拉曼光谱,在波数 256.8、286.3、346.2 cm⁻¹ 处出现了明显的特征峰,与朱砂的特征峰相符,表明朱红色颜料为朱砂。彩塑座台红褐色颜料的拉曼光谱(b) 显示在波数为 224.9、290.4、408.1、474.3、607.2、1314.2 cm⁻¹ 出现了与红赭石(red ochre, Fe₂O₃)较为匹配的特征峰^[2],推断使用的材料为赭石。而在波数 1087.4 cm⁻¹ 出现的峰为方解石的特征峰,应该是样品中混入的来自座台地仗层的碳酸钙。

僧时产生的,有待进一步考量和研究。

白色颜料的拉曼光谱图见图 3,谱图在波数 143.5、192.3、396.8、514.8 和 640.9 cm⁻¹ 处有明显的特征峰,比对谱图得知与钛白的特征峰十分接近,表明使用的白色颜料为钛白粉。钛白粉具有优良的遮盖力和着色牢度,可以单独使用或用于其它颜料的调色。

在显微镜下对深蓝色颜料观察发现其是具有发红色光物质,见图 4。扫描电镜 X 射线能谱(EDS)图 5 分析,颜料含有氧、氮、硫、钠、钙、铜、硅和铝元素,初步推测显色物相为铜的化合物。

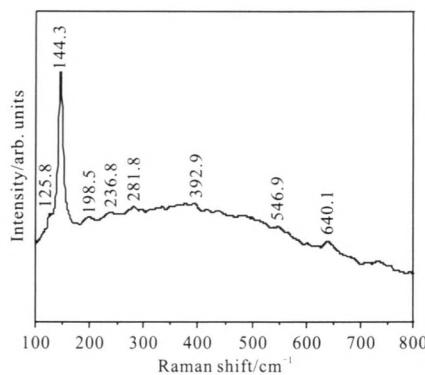


Fig. 2 Raman spectra of the yellow pigment

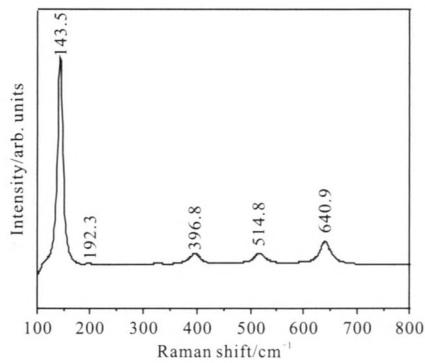


Fig. 3 Raman spectra of the white pigment

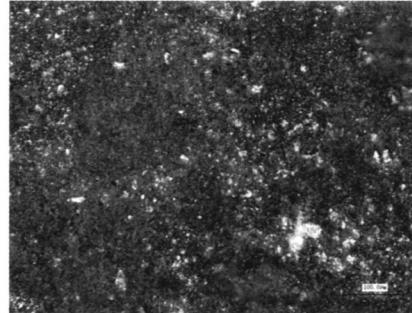


Fig. 4 Microscope picture of the blue pigments

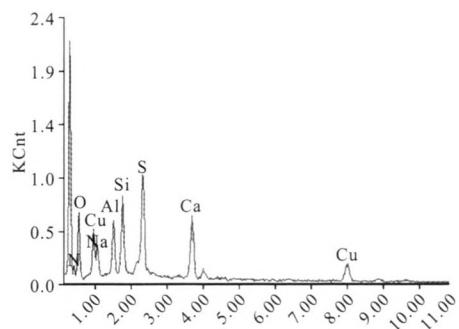


Fig. 5 EDS pattern of the blue pigments

图6为蓝色颜料的拉曼光谱图。谱图(a)有227.0、251.1、588.2、672.8、740.8、827.0、946.4、1031.0、1136.8、1333.3、1445.2、1517.7 cm^{-1} 拉曼峰,与酞菁蓝的特征峰吻合度很高,证明颜料是酞菁蓝($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$),也印证了前面显色物相为铜化合物的推测。酞菁蓝是现代有机合成颜料^[3],深蓝色带红光粉末,色泽鲜艳,着色力强。颗粒细,极易分散和加工研磨,在油墨、涂料、绘画水彩、油彩颜料等方面广泛应用。蓝色颜料样品的另一种拉曼光谱图见图(b),在波数为253.2、545.1、588.0、676.6、827.1和1097.5 cm^{-1} 处出现了明显的强峰,这与青金石的特征峰一致。青金石又名天然群青($\text{Na},\text{Ca})_{4-8}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})_{1-2}$,颜色浓艳的蓝色,是青金石矿物研磨加工而成^[4]。在显微镜下观察蓝色颜料样品颗粒均匀细小,确定彩塑使用的蓝色颜料为无机颜料合成群青,不是青金石^[5]。通过分析发现酞菁蓝和群青两种蓝色颜料既有单独使用,也有混合使用,亦可能是后期修复使用的现代合成酞菁蓝颜料覆盖在早期使用的群青颜料上面。

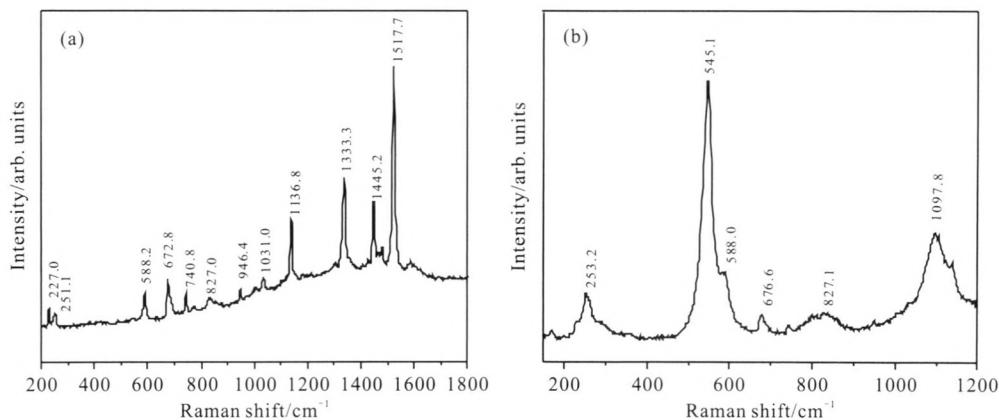


Fig. 6 Raman spectra of the blue pigments

绿色颜料样品拉曼光谱图 7。其在 680.5、812.8、975.7、1077.4、1138.5、1197.9、1275.9、1336.9、1382.7、1440.4 和 1533.7 cm^{-1} 的拉曼峰, 与酞菁绿特征峰基本一致, 可以确定绿色颜料为酞菁绿。在 1138.5 和 1499.8 cm^{-1} 出现的拉曼峰, 与酞菁蓝的拉曼特征峰接近, 有可能是在制备酞菁绿过程中残存的酞菁蓝所致^[6]。酞菁绿 (CuPc-Cln, n = 13-15) 是铜的有机化合物, 属于现代合成颜料。

图 8 为黑色颜料的拉曼光谱图, 在波数 1355.1 和 1588.4 cm^{-1} 有两个明显的谱峰, 这是碳的特征拉曼峰, 表明黑色颜料显色物相为炭黑^[7]。炭黑是人类使用最早的绘画颜料之一。炭黑是一种无定形碳, 具有石墨的结构, 并不是严格意义的不定形, 只是其晶粒较小且相邻两层碳原子排列紊乱。

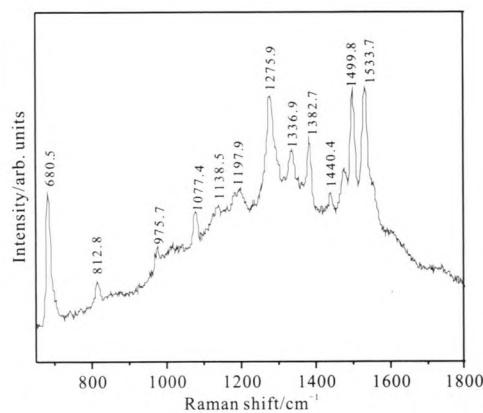


Fig. 7 Raman spectra of the green pigments

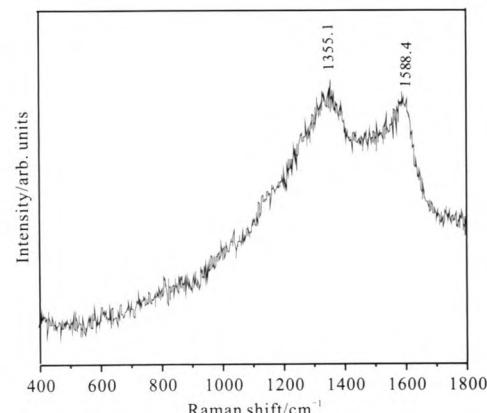


Fig. 8 Raman spectra of the black pigments

4 结论

成都武侯祠彩绘泥塑颜料的拉曼光谱等技术分析结果表明, 使用颜料主要有朱砂、赭石、铅丹、密陀僧、钛白、酞菁绿、酞菁蓝、群青和炭黑。研究发现彩塑所使用的颜料既有传统无机颜料, 也有现代有机合成颜料酞菁蓝和酞菁绿。

参考文献

- [1] 郭瑞, 王丽琴, 杨璐. 拉曼光谱法在彩绘文物修复中的应用进展 [J]. 光散射学报, 2013, 25 (3): 235-242 (Guo Rui, Wang Liqin, Yang Lu. The application of Ramanspectroscopy in analyses of colored relics [J]. The Journal of Light Scattering, 2013, 25 (3): 235-242)
- [2] 王继英, 魏凌, 刘照军. 中国古代艺术品常用矿物颜料的拉曼光谱 [J]. 光散射学报, 2012, 24 (1): 86-91 (Wang Jiying, Wei Ling, Liu Zhaojun. Raman spectra of some mineral pigments used in ancient Chinese artworks [J]. The Journal of Light Scattering, 2012, 24 (1): 86-91)
- [3] 郑少琴. 有机颜料酞菁蓝的合成及颜料化 [J]. 染料与染色, 2008, 45 (3): 15-18 (Zheng Shaoqin. The synthesis and pigmentation of copper phthalocyanine organic pigment [J]. Dyestuffs and Coloration, 2008, 45 (3): 15-18)
- [4] 纪娟, 张家峰. 中国古代几种蓝色颜料的起源及发展历史 [J]. 敦煌研究, 2011, 130 (6): 109-114 (Ji Juan, Zhang jiafeng. The origin and history of some blue pigments in ancient China [J]. Dunhuang Research, 2011, 130 (6): 109-114)
- [5] 王进玉, 郭宏, 李军. 敦煌莫高窟青金石颜料的初步研究 [J]. 敦煌研究, 1995, (3): 74-86 (Wang Jinyu, Guo Hong, Li Jun. An initial studies of Lapis Lazuli pigment from Dunhuang Mogao grottoes [J]. Dunhuang Research, 1995, (3): 74-86)
- [6] 项斌, 高建荣. 化工产品手册(颜料) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008 (Xiang Bin, Gao Jianrong. Handbook of chemical products (Pigments) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008)
- [7] 杨序纲, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008 (Yang Xugang, Wu Qilin. Raman spectroscopy analysis and application [J]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008)