

拉曼微区分析技术在古颜料研究中的应用*

左 健 许存义

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室 合肥 230026)

摘 要 拉曼微区分析技术可进行空间分辨的原位无损检测,为其他现代分析技术所不及.文章介绍了这一分析技术在古代文稿、油画、水彩画、壁画、陶釉等颜料分析中的应用.

关键词 拉曼微区分析,古颜料

ANALYSIS OF ANCIENT PIGMENTS BY RAMAN MICROSCOPY

Zuo Jian Xu Cunyi

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Raman microscopy can be applied for the spatial resolution, and non-destructive in situ analysis of inorganic pigments in pottery, manuscripts and paintings. Compared with other techniques, it is the best single technique for this purpose. An overview is presented of the applications of Raman microscopy in the analysis of ancient pigments.

Key words Raman microscopy, ancient pigment

随着拉曼微区分析技术的发展和计算机处理数据能力的加强,拉曼光谱分析技术的应用领域越来越广泛,这一技术应用于颜料和染料的表征则始于80年代中期^[1,2].由于拉曼光谱是以光子为探针,可进行原位的无损检测,同时它对样品的结构和成分极为敏感,就像人的指纹一样,各种物质的拉曼光谱都有自己的特征,因而成为一种十分有力的无损检测手段.特别是配有显微装置的拉曼光谱系统可进行空间分辨的无损检测,为其他现代分析技术所不及.事实证明,这一技术非常适合于易损和不允许取样的珍贵艺术品颜料的无损分析,如中世纪古画和手稿等^[3].准确地测定这些珍贵文物所用的颜料,不仅可以为这些文物的有效保护和修复以及真伪鉴别提供依据,还可以帮助人们了解当时的工艺水平、文化和贸易交流、社会经济状况等方面的信息^[4-6],如根据一些地方特征明显的矿物颜料的分析,拉曼光谱分析技术可以帮助人们了解古代的贸易路线;同时根据一些颜料的合成年代,这一技术还可以帮助人们

估计一幅画的创作年代和识别赝品.例如:曾有人宣称找到一幅失踪多年的中世纪古画,正当艺术家和文物鉴赏家难辨真伪时,显微拉曼的分析结果表明:这幅画中的蓝色是由一种叫普鲁士蓝的合成颜料画成的,而这种颜料1704年才合成出来,由此可以推断这幅画只不过是一幅仿制品.

Porter指出^[7],在对一些古画进行最适当的处理之前,正确的判定这些古画所用的颜料是十分重要的.为了帮助同行,Porter建立起了各种颜料的拉曼光谱数据库.除了中世纪所使用的无机颜料的拉曼光谱外,数据库还包括年代、有机和现代颜料方面的信息.这后一部分信息,虽然不是数据库的重点,但在鉴定古画的真伪方面是很有用的.

Bussotti等人将质子X射线荧光和显微拉曼光谱结合起来分析14世纪袖珍画的颜料,并

* 国家自然科学基金资助项目

1998-10-05 收到初稿,1999-02-23 修回

展示了这两种技术结合所产生的优越性^[8]。他们利用这两种技术对画中的各种颜色进行了分析,得到了非常有意义的结果,确定出了此画的创作年代以及艺术家所用的颜料。Bussotti 等人还建议将这两种技术结合起来用于文稿中所用的墨水和纸张的研究。

Best 等人^[9]对几种主要的颜料分析技术进行了综合评估,这些技术包括 X 射线荧光(XRF)、X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱、电子显微镜、质子 X 射线荧光(PIXE)、红外光谱、紫外/可见光谱等。拉曼光谱名列榜首,它是唯一的在特征性、灵敏度和空间分辨 3 项指标上获得优秀的分析技术,并具有良好的抗干扰能力(但较易受荧光的干扰),同时还可以进行原位分析。Best 等人通过对一幅 16 世纪德国宗教画的研究,显示了这一技术可进行原位分析的优越性。他们利用显微拉曼光谱对该画进行了原位分析,鉴定出了画中的绝大多数颜料,其中包括一些颜料的混合物。在这些检测结果中,一个有趣的发现就是两种看上去明显不同的蓝色,只需简单的通过调节粘合剂对颜料的比例即可获得。这样看来,根据作品创作年代的工艺技术水平,像石青等颜色可通过其他颜料的混合而得到。尽管如此,荧光给粉红色颜料的分析带来了困难。

Best 等人^[10]还利用显微拉曼光谱对一本 13 世纪圣经中所用的颜料进行了分析,这种圣经在当时出的数量较大。Best 等人成功地鉴定出了该圣经中所用的 8 种颜料,并发现在完成这本圣经时,插图画家严格的遵守着颜料所有的等级制度。贵重的颜料,如青金石,仅用于首字母等重要部位的装饰,而较普通的颜料,如石青,既用于首字母,也用于一般的装饰。另外,当时出的这种圣经数量较大,而且每本圣经均使用了价格昂贵的颜料青金石来装饰,这就使人们产生疑问:是否当时欧洲的青金石就像人们所想的那么稀有?

关于文稿方面的研究, Best 等人^[11]还利用显微拉曼光谱和反射光谱对一份冰岛语的法律文本中所用的颜料进行了分析。利用显微拉曼

光谱确认出了其中的 6 种颜料,其余的颜料在反射光谱的协助下也得到确认。令人惊奇的发现是,通常不使用的骨灰白[$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]被用作颜料的调色剂,也许当时没有铅白或其他合适的颜料可供装饰书稿的人使用。人们认为这也许是唯一被使用的冰岛本地产的颜料。这一工作再一次表明显微拉曼光谱可进一步增进人们对于颜料传播的地理学与年代学方面知识的了解。

1993 年, Singer 等人^[12]运用显微拉曼光谱对水彩画的颜料进行了鉴定,尤其是他们用事实说明了这一技术在辨别真伪方面的应用。在两幅中世纪水彩画上均发现用白色颜料进行过修饰,人们怀疑这些修饰为后人所为。其中一幅水彩画为 J. M. W. Turner 所创作,利用显微拉曼光谱测定出用于修饰的白颜料为 CaCO_3 ,从而使上述疑问得到证实,因为 Turner 通常喜欢用铅白[$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$]而不是 CaCO_3 。另一幅水彩画为 J. S. Cotman 所创作,用于修饰的白颜料在紫外光照射下发黄绿色荧光,说明此颜料中含有 ZnO ,这一推测被显微拉曼的结果所证实。但这一结果还不能够辨别真伪,因为在此画创作的年代, ZnO 通常也作为白色颜料。尽管如此,根据白色修饰颜料下面的棕色斑点以及画家当年所用的颜料盒中没有 ZnO 的事实,可以判定这些修饰也为后人所为。

Davey 等人^[13]进一步给出了应用显微拉曼研究水彩画颜料的实例。他们的工作表明,在决定对水彩画进行保护处理之前,准确地判定其所用的颜料是非常重要的。尤其是他们利用这一技术成功地鉴别出一幅石板画上的微量黄色墨水是由几种不同的颜料混合而成,如此少的样品量对于光学显微镜以及微量化学分析是相当困难的。尽管如此,当他们试图将这一技术应用于油画颜料的分析时,发现介质油所产生的荧光能把拉曼信号掩盖。这一困难通过利用二氯甲烷来去除油膜而被部分克服。他们的工作表明,显微拉曼光谱的确可以用于油画颜料的分析。

1997 年, Clark 等人^[14]还利用显微拉曼光

物理

谱对中国的文物进行过研究,他们对 8 张有红墨水或红颜料痕迹的纸片和一块染有红色的纺织品进行了原位无损分析.这些样品均出土于离敦煌不远的的一个遗址,年代为 10 世纪初期.他们从其中的 4 张纸片和那块纺织品中发现了辰砂的存在,这些发现支持 Tsien^[15]的推论,即辰砂为 10 世纪初期中国红墨水的主要矿物源.

Clark 等人^[16]利用显微拉曼光谱对中世纪(13—14 世纪)意大利陶釉的颜料进行了成功的分析,其中有一类陶器比较特殊,它们均用蓝色的釉进行装饰,釉中蓝色颜料的颗粒尺寸在 1—20 μm 之间.Clark 等人利用显微拉曼光谱对这类陶釉中的蓝色颜料的颗粒进行分析,确认其为青金石.而在此之前,还没有其他分析技术对这种釉的蓝色颜料进行过成功的确认,这也说明了拉曼光谱的高度特征性在颜料分析中的作用.

最近,Burgio 等人^[17]利用显微拉曼光谱对 3 份中世纪拉丁文手稿中所用的装饰颜料进行了研究,鉴定出了其中 7 种颜料,它们为辰砂(HgS)、胭脂虫粉(Kermesic acid)、石青[$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]、孔雀石[$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]、象牙黑[$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$]、铅白[$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$]、铅锡黄 I(Pb_2SnO_4).这一工作的完成,对于了解这些文稿的创作和它们之间的联系、文稿主人的社会地位以及颜料随时间的变化等均有较重要的意义.

左健等人^[18]利用拉曼微区分析技术对仰韶彩陶陶彩的颜料进行了原位无损分析.仰韶文化以彩陶闻名于世,对于其陶彩的研究,无疑对了解当时的制作工艺、文化交流等有着重要的意义.他们对 2 块白彩、3 块黑彩进行了分析,这些彩陶片取自河南班村遗址,为典型的仰韶文化遗址,距今约 6000—7000 年.研究发现白彩为铝土矿,用铝土矿作为白彩的颜料,国内尚不多见.据了解,河南北部有丰富的铝土矿,看来此白彩为就地选材的结果,黑彩比较特殊,为纳米磁铁矿,原则上说拉曼光谱不仅可以判断颜料的成分,还可以估计颜料的晶粒尺寸.

最近,左健等人^[19]利用拉曼光谱对河北磁

县湾漳大型壁画墓中的壁画颜料进行了原位无损分析.该墓位于磁县南部,据推测为北齐文宣帝高洋的陵墓,墓中保存着大量内容丰富生动、技艺高超的壁画.他们选择了几块壁画碎片进行了原位无损分析,确认出红色颜料为辰砂,黄色颜料为针铁矿,黑色颜料为碳黑,结合 XRF 结果认为浅蓝色颜料为有杂质替代的方解石,其化学式为 $\text{Ca}_x(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_{1-x}\text{CO}_3$.在此之前,曾利用 X 射线衍射(XRD)对上述壁画颜料进行了分析,除了红色颜料被确认为辰砂外,其他颜料均未得到明确的结论,主要困难是衬底(地仗)的衍射信号太强,将颜料的信息淹没.

拉曼光谱分析技术在古颜料研究中常遇到的困难是荧光的干扰,通过采用紫外光激发可以将这一困难克服.这是因为绝大多数凝聚态物质的荧光均发生在波长大于 265nm 的光谱区,当用波长小于 260nm 的紫外光激发时,电子跃迁能量一般将大于电子态跃迁所需的最小能量,激发态电子经无辐射弛豫能量降低后退激发,其产生的荧光一般均红移到拉曼光谱区以外.至于由样品中其他杂质所引起的长波长荧光当然更不会干扰紫外拉曼散射谱了^[20].Asher 等在这一领域做了大量富有成效的工作.他们采用波长为 244nm 的激光激发,成功地测得了茈和若丹明染料浓度均为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 的混合水溶液中茈的拉曼光谱^[21].对于这类有非常强荧光的染料来说,如用可见光是很难办到的.

B. Guineau, S. P. Best, C. Porter 和 B. W. Singer 等分别建立起了传统和现代颜料的拉曼光谱数据库,也许不久人们就可以通过光盘或因特网直接享用这些资源.这些数据库的建立,对拉曼光谱分析技术在古颜料研究领域的应用将产生积极的推动作用.

我国是世界上唯一历史连绵不断、文明常盛不衰的大国,祖先给我们留下了无数的珍贵文物,其古代绘画和彩陶等艺术更是闻名世界.可以预计,拉曼光谱技术必将在我国珍贵文物的研究中发挥重要的作用.

(下转第 745 页)