

# 明代古墓葬壁画颜料的显微拉曼光谱分析

刘照军<sup>1</sup> 韩运侠<sup>1</sup> 杨蕊<sup>2</sup> 程龙<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 洛阳师范学院物理与电子信息学院, 河南 洛阳 471022; <sup>2</sup> 洛阳古代艺术博物馆, 河南 洛阳 471011)

**摘要** 利用显微拉曼光谱技术对河南省济源市一座明代古墓葬出土壁画的颜料以及壁画表面结晶物质进行了分析。通过与标准样品的拉曼光谱相比较, 识别出了壁画所使用的红色、绿色、黑色和黄色颜料的显色物相, 其中红色颜料为赤铁矿和朱砂, 绿色颜料为石绿, 黑色颜料为碳黑, 黄色颜料为黄赭石, 而出现在壁画表面的结晶物为石灰质地仗层中的碳酸钙在地下水作用下, 透过颜料层在壁画表面重新结晶而形成的。研究结果表明, 显微拉曼光谱是一种高效率的分析方法, 非常适合对古墓葬壁画颜料以及相关成分进行鉴别分析。

**关键词** 光谱学; 拉曼光谱; 壁画; 颜料; 表面结晶物

**中图分类号** O657.37 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0615003

## Micro-Raman Analysis of the Pigments in the Mural Paintings from a Ming Dynasty Tomb

Liu Zhaojun<sup>1</sup> Han Yunxia<sup>1</sup> Yang Rui<sup>2</sup> Cheng Long<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics & Electronic Information, Luoyang Normal College, Luoyang, Henan 471022, China)

<sup>2</sup> Luoyang Museum of Ancient Art, Luoyang, Henan 471011, China

**Abstract** The pigments on the mural paintings from a Ming Dynasty tomb excavated in Jiyuan City are analyzed by micro-Raman spectroscopy. All the pigments are identified compared with the Raman spectra of standard pigments. The red pigments are identified as cinnabar and haematite, the green pigment as malachite, the black pigment as carbon black and the yellow pigment as yellow ochre. Moreover, the white or grey-white crystal deposits on the mural paintings are also identified by Raman analysis as calcium carbonate in the form of calcite. It is deduced that these crystal deposits originated from the calcium carbonate in the limestone base layer. Driven by the underground water, they penetrated through the pigment layer and re-crystallized on the surface of the mural paintings. The results show that micro-Raman spectroscopy is an effective analytical method for the identification of the pigments and other materials on ancient mural paintings.

**Key words** spectroscopy; Raman spectroscopy; mural painting; pigments; surface crystal deposits

**OCIS codes** 180.5655; 290.5860; 300.6450

## 1 引 言

拉曼光谱分析可以获得样品结构和成分的综合信息, 并具有非接触无损探测、样品无需特殊制备、测量需要样品量少、可进行在位测量等突出优势, 显微拉曼光谱还具有高灵敏度和高空间分辨率等优势。近年来显微拉曼光谱广泛应用于古代文物艺术品的分析和研究, 研究对象包括陶瓷<sup>[1]</sup>、绘画书籍<sup>[2]</sup>、金属锈蚀物<sup>[3]</sup>、纺织品<sup>[4]</sup>、颜料<sup>[5~7]</sup>、胶结物<sup>[8]</sup>

以及珠宝首饰<sup>[9]</sup>等。颜料是艺术品的重要组成部分, 中国古代颜料应用具有鲜明的时代特征和显著的地域特点, 因而对古代艺术品颜料进行分析, 对于研究中国古代墓葬文化、中国美术史都有着重要意义, 其结果能为艺术品文物的产地、断代、辨伪、鉴定、装饰工艺以及时间演化研究提供科学依据。利用显微拉曼技术分析古代文物和艺术品上所使用的颜料, 是一种非常有效的方法, 近年来已经有很多卓

收稿日期: 2013-02-04; 收到修改稿日期: 2013-03-01

基金项目: 河南省 2012 科技发展计划项目(122102310453)和洛阳市 2011 科技发展计划项目(1101041A)资助课题。

作者简介: 刘照军(1966—), 男, 博士, 副教授, 主要从事拉曼光谱方面的研究。E-mail: zhaojunliu@gmail.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

有成效的相关工作<sup>[5~7,10~12]</sup>。

在洛阳地区历年来的古墓葬考古发掘中,出土了大量的墓室壁画,它们作为物证真实承载了古代社会的多种信息,对研究古代社会的政治、军事、文化和社会生活都有重要的意义。对所使用颜料进行分析,从中可以提取出相关的历史、文化和艺术信息,并为其保护和修复提供科学依据和建议。本文利用显微拉曼光谱技术对一座明代古墓葬壁画所使用的颜料进行了分析,并对相关的结果进行了进一步讨论。

## 2 实 验

### 2.1 样品说明

该古墓葬发现于2012年3月,是在河南省济源市内一处建筑工地开挖地下工程时发现的,根据墓志记载,其纪年为明万历四十年(公元1612年),墓室坐西面东,墓室平面呈长方形,东西长约3 m,南北宽约2.2 m,穹窿顶最高处约2.5 m,四壁及穹顶均绘有精美的壁画,其间由很宽的黑色带状线条分隔。穹顶绘画为太阳、仙鹤和各色祥云图案,四壁绘画为主人宴饮、赏乐和游玩等生活场景,背景多为花草、树木和亭台等。图1所示为西壁壁画全貌。



图1 位于明墓葬西墙的壁画

Fig.1 Mural paintings on the west wall of the Ming Dynasty tomb

根据需要,洛阳古代艺术博物馆决定对该墓葬进行拆解后迁址保护,在此之前对壁画颜料进行了取样。在现场用手术刀从壁画表面颜料层刮取少量颜料粉末,共取样23处,包括颜料样品15处,壁画表面附着的未知物种6处及地仗层样品2处。

### 2.2 实验测量

使用 Horiba Jobin-Yvon 公司的 HR 800 型显微拉曼光谱仪进行拉曼光谱测量,激发光源使用了波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器、波长为 514.5 nm 的 Ar<sup>+</sup> 激光器以及波长为 785 nm 的半导体激光

器。采用多个激发波长目的在于避免荧光干扰,获得信噪比较好的光谱。分别使用 50 倍长焦显微物镜和 20 倍紫外显微物镜将激发光聚焦在样品上,使用 1800 line/mm 光栅分光,电荷耦合器件(CCD)探测器接收拉曼信号,针孔直径 300  $\mu\text{m}$ ,相应的光谱分辨率约为  $1\text{ cm}^{-1}$ 。

为避免因激光功率过大而导致样品光分解,在测量时使用了一组不同透射率的中性滤光片以减小照射到样品上的激光功率,使之不超过 1 mW,通过延长积分时间和多次累积平均来提高光谱信噪比。此外为保证获得颜料显色物相的光谱,需要在显微镜下选择多个测量点采集光谱,通过比较分析排除来自其他杂质的信号。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红色颜料

红色颜料在该墓葬壁画上的使用最为多见,实验选取了墓门左侧所绘建筑物(R-1)、穹顶上红色祥云(R-2)、北墙牡丹花瓣(R-3)、北墙左二人物衣袖(R-4)、穹顶太阳图案(R-5)等5处红色颜料进行了拉曼光谱分析。图2是这些样品、作为参考的朱砂(HgS)以及赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )在785 nm激光激发下的拉曼光谱,可以看出R-1和R-2为赤铁矿,而R-3、R-4和R-5为朱砂。

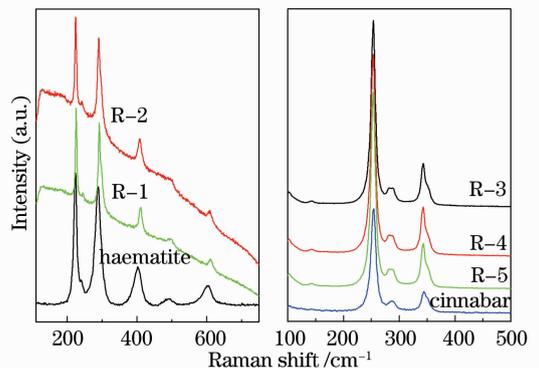


图2 壁画上红色颜料以及标准朱砂和赤铁矿的拉曼光谱  
Fig.2 Raman spectra of the red pigments from the mural paintings

赤铁矿和朱砂都是中国古代艺术品中常用的红色颜料,其中朱砂的红色非常纯正、鲜艳,但是因制作相对不易而价格昂贵。赤铁矿颜色虽然没有朱砂明艳,但是价格较为便宜,在本墓葬壁画中,表现太阳、花瓣以及人物衣物时使用朱砂,而表现其他物品时使用赤铁矿,既符合美术学要求,也是墓主人身份的体现。

### 3.2 绿色颜料

绿色颜料主要出现在壁画中祥云以及植物叶子,实验选取了穹顶上靠近墓门顶部祥云(GR-1)以及西墙上左人物头部上面的植物叶子(GR-2)两处绿色颜料进行了拉曼分析。图3给出了这两个样品以及作为参考的石绿  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  在 514 nm 激光激发下的拉曼光谱,可以看出绿色颜料为石绿。石绿也称孔雀石,因其颜色酷似孔雀羽毛上斑点的绿色而得名,在中国古代作为绿色颜料广泛应用,在敦煌莫高窟壁画中就有多处使用孔雀石作为绿色颜料<sup>[12]</sup>。

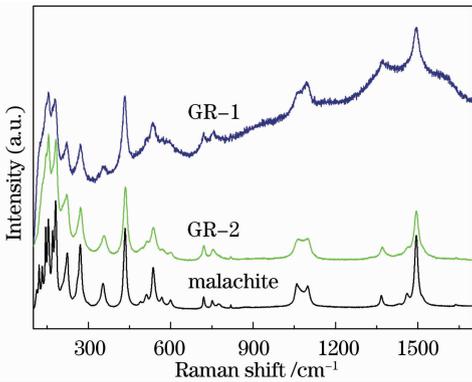


图3 壁画上绿色颜料以及标准孔雀石的拉曼光谱  
Fig. 3 Raman spectra of the green pigments from the mural paintings

### 3.3 黑色颜料

黑色颜料主要用于绘制壁画各板块之间的分界线,实验选取了不同部位的4个样品进行了拉曼分析。图4中给出了这些样品(B-1、B-2、B-3、B-4)以及作为参考的方解石( $\text{CaCO}_3$ )在 325 nm 激光激发下的拉曼光谱,光谱中位于  $1380 \text{ cm}^{-1}$  和  $1596 \text{ cm}^{-1}$  附近的两个宽峰属于无定形碳的特征峰 D 峰和 G 峰,因而所使用黑色颜料材料应是传统的墨。样品

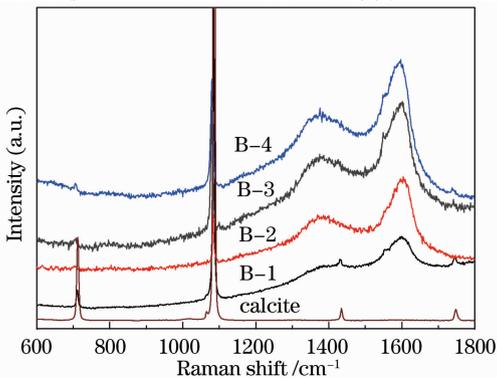


图4 壁画上黑色颜料的拉曼光谱  
Fig. 4 Raman spectra of the black pigments from the mural paintings

光谱中位于  $710, 1084, 1432, 1746 \text{ cm}^{-1}$  附近的几个峰对应于方解石的特征峰,应该来自样品中所混有的来自地仗层中的石灰质碳酸钙。

### 3.4 黄色颜料

黄色颜料主要出现在壁画中祥云以及人物服饰上,实验选取了北壁左侧黑线上黄色祥云(Y-1)以及北壁左下四人物衣带上黄色(Y-2)两处黄色颜料进行了拉曼分析。图5给出了这些样品以及作为参考的黄赭石样品在 785 nm 激光激发下的拉曼光谱。

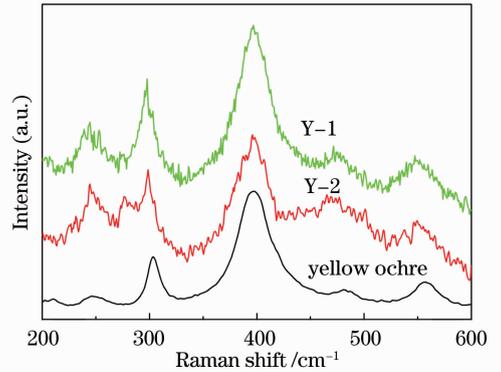


图5 壁画上黄色颜料以及标准黄赭石的拉曼光谱  
Fig. 5 Raman spectra of the yellow pigments and yellow ochre

用作颜料的黄赭石也称土黄,是风化成的褐铁矿帽,由褐铁矿结核表面的黄色粉末经分选、漂洗、加工而成,其成分以针铁矿  $\text{FeO}(\text{OH})$  或水针铁矿  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  为主,并含纤铁矿、铝的氢氧化物、二氧化硅、黏土矿物等天然多矿物混合物,在中国古代常作为黄色颜料使用。

### 3.5 表面结晶物

在壁画表面发现了多处白色或灰白色结晶物,形状呈不规则片状或颗粒状。实验分析表明它们具有相似的拉曼光谱,图6给出了部分结晶物样品

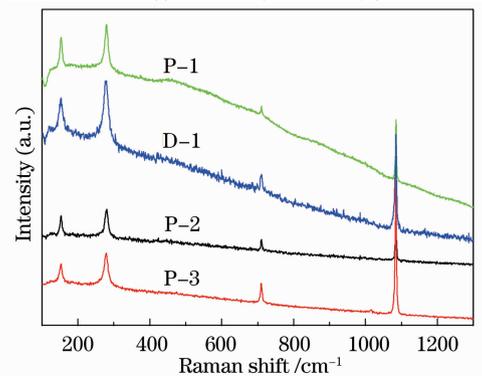


图6 壁画表面结晶物以及地仗层的拉曼光谱  
Fig. 6 Raman spectra of the crystals on the mural painting surface and the white material from the ground layer

(P-1、P-2、P-3)以及采自壁画地仗层中白色物质(D-1)的拉曼光谱。与图4中方解石的拉曼光谱比较可知,这些结晶物成分为碳酸钙,应是由石灰质地仗层中的碳酸钙在地下水作用下,透过颜料层在壁画表面重新结晶而形成的。

## 4 结 论

测量了河南省济源市一座明代墓葬出土壁画上的颜料以及表面附着结晶物的拉曼光谱,与标准颜料样品拉曼光谱进行比较分析,识别出了其物相。其中红色颜料为赤铁矿和朱砂两种,绿色颜料为石绿,黑色颜料为碳黑,黄色颜料为黄赭石,而出现在壁画表面的结晶物为石灰质地仗层中的碳酸钙在地下水作用下,透过颜料层在壁画表面重新结晶而成。

### 参 考 文 献

- 1 P. Colomban, G. Sagon, X. Faurel. Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2001, **32**(5): 351~360
- 2 K. L. Brown, R. J. H. Clark. Three English manuscripts post-1066 AD: pigment identification and palette comparisons by Raman microscopy[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2004, **35**(3): 217~223
- 3 L. I. McCann, K. Trentelman, T. Possley *et al.*. Corrosion of ancient Chinese bronze money trees studied by Raman microscopy[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 1999, **30**(2): 121~132
- 4 H. G. M. Edwards, E. Ellis, D. W. Farwell *et al.*. Preliminary study of the application of Fourier transform Raman spectroscopy

- to the analysis of degraded archaeological linen textiles[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 1996, **27**(9): 663~669
- 5 X. Cheng, Y. Xia, Y. Ma *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 Spectrosc.*, 2007, **38**(10): 1274~1279
- 6 H. G. M. Edwards, R. Wolstenholme, D. S. Wilkinson *et al.*. Raman spectroscopic analysis of the enigmatic Comper pigments[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**(6): 2255~2262
- 7 K. Trentelman, N. Turner. Investigation of the painting materials and techniques of the late 15th century manuscript illuminator Jean Bourdichon[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2009, **40**(5): 577~584
- 8 P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens *et al.*. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, **407**(1-2): 261~274
- 9 P. Colomban, G. March, L. Mazerolles *et al.*. Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2003, **34**(3): 205~213
- 10 L. Darchuk, G. Gatto Rotondo, M. Swaenen *et al.*. Composition of prehistoric rock-painting pigments from Egypt[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, **83**(1): 34~38
- 11 Li Zuixiong. Pigment analysis on Tang Dynasty murals at the Mogao Grottos[J]. *Dunhuang Research*, 2002, (4): 11~18  
李最雄. 敦煌莫高窟唐代绘画颜料分析研究[J]. *敦煌研究*, 2002, (4): 11~18
- 12 Han Weishi, Wang Liqin. Application of spectral technologies in analyzing pigments of colored relics[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(12): 3394~3398  
韩炜师, 王丽琴. 光谱分析技术在彩绘文物颜料分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(12): 3394~3398

栏目编辑:李文喆