

# 颜料层微观形貌对古代壁画褪色及显现影响

郑丽珍<sup>1,2</sup>, 胡道道<sup>1,2\*</sup>

1. 陕西师范大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710119

2. 陕西师范大学历史文化遗产保护教育部工程研究中心, 陕西 西安 710119

**摘要** 文物壁画在自然环境下产生褪色现象具有复杂性, 严格意义上讲, 人们无法重现自然环境下这种褪色发生的条件, 但这并不妨碍人们研究其褪色原因的可能性和途径。通过实验来验证所提出机制的合理性, 这也符合自然科学普遍采用的研究方法。提出颜料层微观形貌变化是引起壁画褪色的一种重要原因。胶料作为颜料层的连续相, 当胶料分解时, 颜料层微观形貌必然产生变化, 为证明这种变化会引起颜料层褪色, 而非颜料变化所致。建立了以具有较高热稳定性的赭石为颜料, 以明胶作为粘接剂制成模拟的壁画颜料层。然后通过加热处理使胶料发生氧化分解, 从而造成颜料层微观形貌发生变化, 但赭石颜料依然稳定, 期望证明在颜料赭石不发生变化时, 由于颜料层微观形貌变化也可引起颜料褪色。实验通过煅烧壁画颜料层模拟样获得胶料降解的壁画模型, 分别以 SEM 及多角度反射率光谱等技术, 考察模拟样胶料降解前后表面微观形貌和光学性质变化。结果表明: 壁画模拟样煅烧后, 颜料层表面产生空隙结构, 样品表面多角度反射率光谱表明煅烧后样品颜料层对可见光的反射增加而吸收降低, 并观察到模拟样颜色淡化。以无色, 难挥发, 且不与颜料层发生化学反应的离子液体涂覆褪色样品表面, 以上技术表征涂覆处理前后颜料层表面微观形貌和表面光学性质变化, 结果表明: 离子液体填充了褪色样品表面颗粒间空隙, 检测到样品表面对可见光的反射降低而吸收增加, 观察到褪色样品的颜色加深。以上实验结果证明了推测合理性, 即微观形貌变化确实会引起颜色变化。依据此原理以唐代墓室褪色壁画为例, 进行了显现修复应用研究, 其颜色显现效果显著。

**关键词** 古代壁画; 褪色; 微观形貌; 光散射; 多角度反射率光谱

**中图分类号:** O435.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1493-06

## 引言

我国古代壁画类文物彩绘大多绘制于墓穴、石窟及寺庙等的墙壁上, 这些壁画长期受自然环境和内在原因影响会出现多种病害, 其病害主要可以归纳为几个方面: 起甲、脱落、酥粉、褪色模糊、霉菌、蓝藻等<sup>[1-4]</sup>。一般认为, 壁画褪色与颜料的氧化分解有关, 即褪色一定是颜料发生变化的结果。事实上, 颜色的变化除颜料变化外, 也可能是颜料层微观形貌变化造成的, 并非颜料自身变化, 即颜料并未发生变化, 也可能产生褪色现象。

材料的颜色是光与物质相互作用的结果<sup>[5]</sup>。色彩的形成不仅仅与颜料有关, 同时与材料表面结构也有非常密切的关

系<sup>[6]</sup>。我国古代壁画彩绘层大多由矿物颜料和胶料构成, 胶料则多采用动物明胶, 与颜料层中相对较稳定的矿物颜料比较, 明胶是有机组分, 受到长期湿热等外界因素的影响, 组成明胶的氨基酸发生降解在所难免。由此可推测明胶降解之后将在彩绘颜料层原位形成裂隙, 颜料层界面结构将由原来的以明胶为连续相, 颜料粒子为分散相的结构变为颜料空隙一粒子结构。根据 Fresnel 公式  $R = [(n-1)/(n+1)]^2$ , 物质表面对光的反射与其界面相对折射率有关, 界面改变引起相对折射率的变化, 最终使表面反射光谱发生变化。反射率光谱改变反映出的直观变化就是带来颜色视觉上的改变。因此, 认为壁画颜料层中胶料降解引起的界面结构变化将会引起其表面对可见光反射强度的改变, 从而导致其特征颜色在视觉上的颜色深浅改变。因此, 填充颜料层裂隙降低界面上

收稿日期: 2020-04-15, 修订日期: 2020-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21773150), 陕西省科技计划重点研发计划重点产业创新链群项目(2020ZDLGY10-03), 陕西省自然科学基金基础研究一般项目(青年)(2021JQ-305), 中央高校基本科研业务费专项资金(GK202003029)资助

作者简介: 郑丽珍, 女, 1984年生, 陕西师范大学助理研究员 e-mail: lizhenzheng@snnu.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: daodaohu@snnu.edu.cn

的相对折射率对于褪色颜料层来说将会一种有效的显现途径。

本研究通过构建以赭石为颜料、明胶为胶料的颜料层模拟样, 650 °C 下煅烧模拟样以充分降解颜料层中胶料组分, 从而去除样品表面的胶料组分以模拟古代壁画颜料层中胶料降解产生的微观形貌变化。通过对模拟样结构和颜色等光学性质的表征, 揭示壁画颜料层胶料降解产生的微观形貌变化是其褪色的重要原因; 以揭示通过褪色样品表面填充处理改变颜料层界面结构是实现褪色颜料层显现的有效途径; 结合实际褪色壁画的显现应用实践, 依据模拟实验结果, 通过消除界面降低界面反射, 实现颜色淡化颜料层壁画的显现, 为褪色壁画文物修复提供理论与技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

赭石矿物颜料(曲江县众达颜料有限公司, 研磨成粉末过 400 目筛)、明胶(分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司)、土壤粉末、面粉(普通家用面粉)、二次去离子水、离子液体([BmIm]PF<sub>6</sub>, 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐, 分析纯, 兰州中科凯特科工贸有限公司)、丙酮(分析纯, 洛阳昊华化学试剂有限公司)、80 目砂纸。所有试剂使用前未经任何处理。马弗炉(合肥科晶, KSL-1200X)。

多角度分光光度计(美国爱色丽公司, X-Rite, MA98, 光源为 D65); 干湿法激光粒度测试仪(美国贝克曼库尔特仪器有限公司, LS13320); 红外光谱仪(德国布鲁克, Tensor27, 采用 KBr 压片法进行测定。测试过程选择透射模式, 收集 4 000~400 cm<sup>-1</sup> 光谱)。X 射线衍射仪(丹东浩元仪器有限公司, DX-2700, 测试电压 40 kV, 电流 30 mA, 铜靶( $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$ ),  $2\theta$  角范围 10°~80°); TG/DTA 热分析仪(美国 TA-沃特斯公司, Q600, 测试气氛为空气, 温度从室温到 800 °C, 加热速率为 10 °C·min<sup>-1</sup>)。

环境扫描电子显微镜(FEI, Quanta200, 测试的加速电压为 20 kV, 选择高真空模式下进行样品 SEM, EDS 及 mapping 的测定)。

### 1.2 壁画颜料层模拟样制备

壁画颜料层模拟样的制备步骤:

(1) 土坯制作: 将 5 g 面粉(加入面粉的作用是为了土坯具有可塑性)与 20 mL 去离子水混合并搅拌均匀, 然后加入 50 g 土再搅拌均匀, 最后制成可塑性的泥坯。取适量泥胚在圆形模具中将泥胚塑造成圆形土坯, 放置于空气中自然晾干得到土坯。将晾干的土坯放入马弗炉, 从室温升到 650 °C, 煅烧 2 h, 马弗炉温度降到室温后取出。这里将土坯进行煅烧是因为, 土中的某些无机盐煅烧后生成的氧化物具有颜色, 避免对后期实验的颜色评价造成影响。煅烧后的土坯表面再用 80 目砂纸打磨平整。

(2) 模拟颜料层样品制备: 配置矿物颜料的胶液。实验中所使用的赭石颜料预先在马弗炉中经过煅烧处理(马弗炉中温度从室温升到 650 °C, 并在 650 °C 下煅烧 2 h), 同样也是为了避免后续样品煅烧处理后对颜色评价的影响。矿物颜料

胶液配制中称取 0.061 g 煅烧后的赭石颜料与 5 mL 的明胶溶液(明胶溶液中明胶和二次去离子水的质量比是 3:10)混合均匀, 最终形成赭石矿物颜料胶液。然后利用毛刷将矿物颜料胶液均匀涂刷在经过处理的土坯表面, 自然晾干后, 最终获得壁画颜料层模拟样。

### 1.3 壁画颜料层模拟样的煅烧和显现处理

将所制备的壁画颜料层模拟样在马弗炉中煅烧, 温度从室温升到 650 °C, 并在 650 °C 下煅烧 2 h, 再自然降到室温, 样品从马弗炉里取出, 即为褪色壁画颜料层模拟样。褪色壁画模拟样的显色采用体积比为 1:2 的离子液体的丙酮溶液滴在褪色模拟样表面, 待丙酮挥发之后, 即为显色处理后壁画颜料层模拟样。

### 1.4 唐代墓室壁画的显色处理

以发掘于陕西西安长安区的唐代韩休墓内壁画上的颜料层碎片为例, 采用 1.3 方法对其进行显现处理。通过观察显现前后颜色和微观形貌变化, 验证模拟实验中所揭示的古代壁画褪色和显现与微观形貌之间的关联性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煅烧对赭石颜料胶液的影响

通过煅烧的方法模拟壁画彩绘颜料层中胶料的降解, 以赭石颜料胶液为研究对象, 利用热重和红外等手段对煅烧前后的赭石颜料胶液进行表征, 考察模拟样颜料层在煅烧过程中是否只有胶料发生了降解。热重和红外光谱测试结果如图 1 所示。

图 1(a) 是颜料溶液自然干燥后薄膜的 TG 曲线, 可以看出颜料胶液在 650 °C 之后基本恒重, 大约有 19.8% 的残渣, 由此可推测赭石颜料胶液在煅烧后有残留物。为了查明残留物中的具体组成, 对赭石颜料胶液煅烧前后进行了红外分析。图 1(b) 是赭石颜料溶液自然干燥后煅烧前后的红外光谱图。从图 1(b) 中可以看出, 煅烧前在 3 552, 3 072, 1 660, 1 544 和 1 238 cm<sup>-1</sup> 出现明胶四个典型的吸收峰, 分别表征 amid A, amid B, amid I, amid II 和 amid III<sup>[7]</sup>; 1 436 和 873 cm<sup>-1</sup> 为方解石的特征吸收峰<sup>[8]</sup>, 1 083, 802 和 702 cm<sup>-1</sup> 为蒙脱石粘土的吸收峰<sup>[9-10]</sup>, 462 和 538 cm<sup>-1</sup> 为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征吸收峰<sup>[11]</sup>, 无机矿物方解石和脱石粘土可能来自赭石矿物颜料。以上结果表明赭石颜料胶液的主要组成确实为明胶和赭石矿物颜料。而煅烧后, 属于明胶的四个特征吸收峰消失, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征吸收峰仍然存在。由此可以断定颜料层模拟样经过煅烧后, 赭石颜料胶液中的明胶组分基本完全分解, 而赭石颜料将会保留在模拟样表面。

### 2.2 煅烧对颜料层结构和颜色的影响

#### 2.2.1 煅烧对颜料层结构的影响

煅烧前后模拟样表面的 SEM 照片如图 2(a, b) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 模拟样在煅烧前表面比较平整, 颜料颗粒被胶料包裹, 颜料颗粒之间被胶料所填充。而经过煅烧之后, 由于明胶发生了降解, 样品表面颜料颗粒被暴露于表面, 所以样品表面颗粒明显增多, 表面明显变得粗糙。同时可以看到由于胶料在煅烧过程中发生了降解, 图 2(b) 样品表

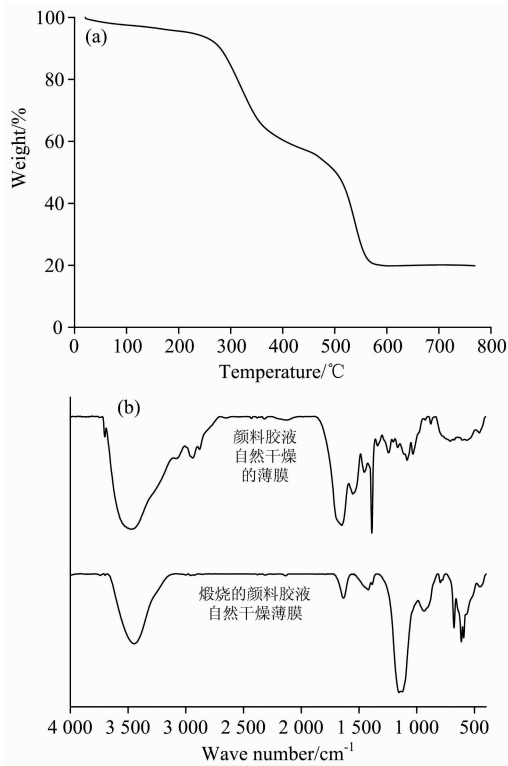


图 1 (a) 颜料胶液自然干燥薄膜 TG 曲线, (b) 颜料胶液自然干燥薄膜煅烧前后红外光谱图

Fig. 1 (a) TG curve and (b) FTIR spectra of pigment-gelatin compound before and after calcination

面颗粒之间产生了明显的空隙界面。

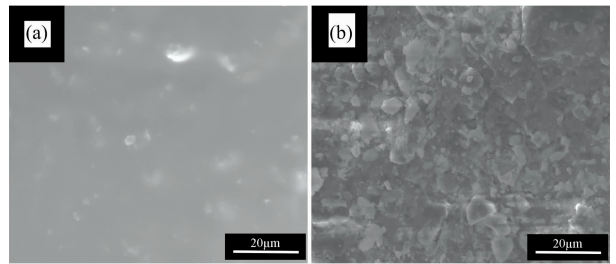


图 2 颜料层模拟样煅烧前(a)后(b)SEM 照片

Fig. 2 SEM images of pigment layer for simulated samples before (a) and after (b) calcination

由于颜料层胶料中明胶含有 C 元素, 因此样品表面 C 元素分布变化就可以反映模拟样颜料层中胶料的降解。为了再一次确定颜料层模拟样煅烧后表面胶料的降解, 对煅烧前后模拟样表面的 C 元素分布进行了 C 元素 mapping 检测。图 3 (a, b) 是颜料层模拟样煅烧前后表面 C 元素 mapping。对比图 3(a) 和 (b) 可以看到, 模拟样煅烧后表面 C 元素分布显著下降, C 元素在煅烧后样品表面的分布极少。因此, 再一次确定在煅烧过程中样品表面胶料发生了分解。图 3(c) 是模拟样煅烧后表面 EDS 谱(X 射线能量色散谱)。从图 3(c) 可以看出, C 元素的能谱峰几乎消失, 证明了颜料层模拟样中胶料已经降解。另外, 赭石颜料的主要成分是  $Fe_2O_3$ , 图 3(c) 中煅烧后样品表面 Fe 元素能谱峰的存在一定程度上也说明颜料层表面的部分颜料在煅烧过程中被保留了下来。

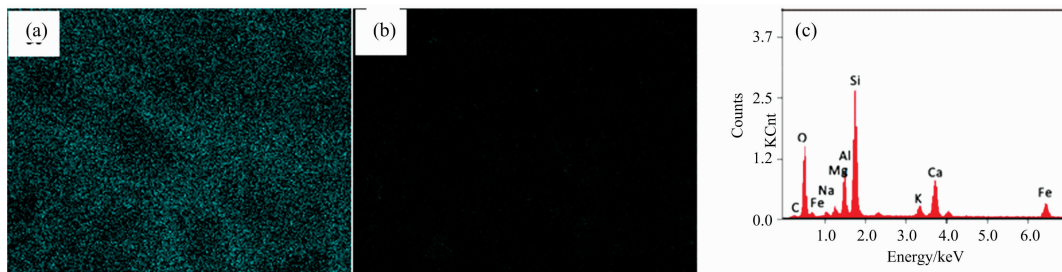


图 3 颜料层模拟样煅烧前(a)后(b)表面 C 元素 mapping 及 (c) 煅烧后样品表面 EDS 谱图

Fig. 3 C element mappings of pigment layer for simulated sample before (a) and after (b) calcination, (c) EDS spectra of calcined simulated sample

以上结果表明: 模拟样经过煅烧以后, 颜料层中的胶料发生降解而煅烧并不影响颜料层中的颜料, 煅烧后颜料仍然保留在样品表面。因此, 通过煅烧的方法模拟古代壁画颜料层中胶料的降解是可行的。

### 2.2.2 煅烧对颜料层颜色的影响

反射率光谱蕴含着物体表面颜色信息<sup>[12]</sup>, 因此通过检测样品表面的反射率光谱可以对其表面颜色进行表征。而不同角度反射率光谱的空间分布与样品表面的结构有着密切的关系<sup>[13]</sup>。图 4(a) 是模拟样煅烧前后的多角度反射率光谱, 其中红色和黑色曲线分别代表样品煅烧前后样品表面的多角度反射率光谱。从图 4(a) 可以看出, 模拟样煅烧前后反射率曲

线具有相似的形状, 这说明煅烧前后样品表面颜色的色相没有改变。煅烧前样品不同角度上的反射率差异较大, 这与样品表面颜料层的反光有关。煅烧后, 这种差异性降低, 而且与煅烧前相比各个角度上的反射率增加, 这一变化说明煅烧后样品的亮度增加。实际上, 具有相同曲线形状的两个反射率曲线, 反射率高的曲线对映的颜色亮度大, 而相同色相亮度大的颜色浅<sup>[14]</sup>。根据此依据, 从煅烧前后样品表面多角度反射率曲线可以得出: 煅烧后样品颜色的色相没有改变, 但是颜色淡化。图 4(b) 是图 4(a) 所对应的不同角度上的颜色视觉图以及样品煅烧前后的照片。左侧和右侧分别是模拟样煅烧前后的多角度视觉颜色图和照片, 通过对比可以看出,

煅烧后样品的颜色明显变浅,但是煅烧前样品不同角度上颜色差异较大,个别角度上的颜色很亮,这其实就与样品表面的反光有关,反光会造成颜色发亮角度上的反射率较高,这一点从反射率光谱也能看出[图 4(a)最上方的红色反射率曲线]。因此,图 4(b)的视觉结果和图 4(a)反映的结果一致。

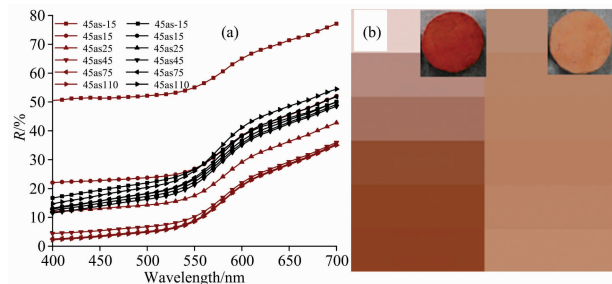


图 4 颜料层模拟样煅烧前后(a)多角度反射率光谱及(b)多角度视觉颜色图

Fig. 4 (a) Multiple-angled reflectance spectra and (b) multiple-angled color images for simulated samples before and after calcination

结合前面模拟样煅烧前后表面成分变化结果,我们可以得出:模拟样经过煅烧处理后,颜料层中的胶料分解,颜料层由原来的空气-明胶界面变成空气-颜料粒子界面,界面相

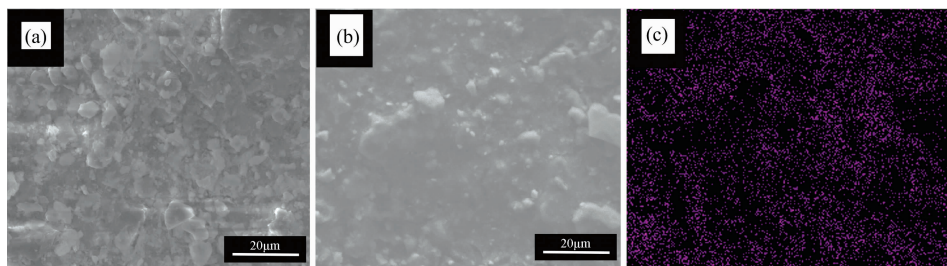


图 5 颜料层模拟样显现前(a)后(b)SEM 照片及显现后表面 F 元素 mapping

Fig. 5 SEM images of pigment layer for simulated sample before (a) and after (b) showing, (c) F element mapping on the surface of sample after showing

### 2.3.2 显现处理对样品颜色的影响

图 6 是离子液体的丙酮溶液处理后褪色样品表面的多角度反射率光谱和颜色视觉图。从图 6(a)可以看出,样品处理前和处理后表面的多角度反射率光谱具有相同的形状,但后者的反射率强度降低。从多角度反射率光谱可以得出:褪色样品显现处理前后的色相不发生改变,但是对光的反射降低而吸收增加,由此可推测显现处理后样品的颜色将加深。从图 6(b)多角度的颜色视觉图也能直观看到褪色样品经过离子液体的丙酮溶液处理后其颜色加深,这与图 6(a)的结果一致。

关联褪色样品显现处理前后微观形貌及颜色变化分析结果,可以得出:离子液体填充了样品表面颗粒之间的空隙界面,使样品表面的相对折射率降低,样品对可见光的反射降低吸收增加,即就是颜料层中颜料粒子对可见光的特征吸收增大,从而使褪色样品颜色加深。因此,褪色颜料层的显现机理在于,填充颜料层表面颗粒间的空气界面,降低样品表面的相对折射率,使颜料粒子对可见光的吸收增加。

对折射率由  $n_{\text{明胶/空气}}$  变成  $n_{\text{颜料粒子/空气}}$ ,界面上的相对折射率变大,根据 Fresnel 公式  $R = [(n-1)/(n+1)]^2$ ,煅烧后样品表面的反射率增加。样品对可见光的反射增加,也就是说样品对可见光吸收降低,从而导致样品表面颜料粒子对可见光的特征性吸收降低,即就是颜料的特征颜色信息被削弱,颜料层表面颜色变浅。因此,颜料层颜料存在而胶料降解条件下产生的颜料层颜色变浅与颜料层胶料降解后产生的空隙界面改变了表面光学性质有关。

### 2.3 显现处理对褪色样品结构和颜色的影响

#### 2.3.1 显现处理对样品结构的影响

以离子液体的丙酮溶液涂覆在煅烧后样品的表面进行褪色样品的显现,显现前后样品表面的 SEM 照片及显现后样品表面 F 元素 mapping 如图 5 所示。从图 5(a, b)可以看出,经过离子液体涂覆处理以后,样品表面颗粒之间的界面被填充,表面变色平整。而离子液体中含有 F 元素,因此显现后样品表面 F 元素 mapping 代表了离子液体在样品表面的分布。图 5(c)是与图 5(b)相对应的 F 元素 mapping,从 F 元素的分布来看,可以看出褪色样品经过离子液体的丙酮溶液处理后,褪色样品表面颗粒之间的间隙被离子液体填充。通过以上结果可以说明:采用离子液体的丙酮溶液处理褪色样品,样品表面颗粒间的空气界面被离子液体填充,即颗粒之间的空气界面消失,使样品表面变得平整。

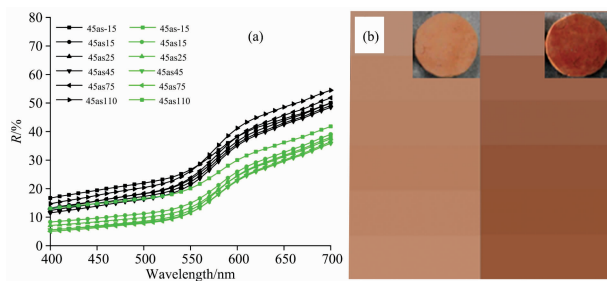


图 6 褪色颜料层模拟样(a)显现前后多角度反射率光谱及(b)多角度视觉颜色图

Fig. 6 (a) Multiple-angled reflectance spectra and (b) multiple-angled color images of simulated samples before and after showing

### 2.4 唐代壁画颜料层显现应用

为验证以上模拟实验研究结果,对真实褪色壁画文物进



行局部显现研究。图 7(a)为发掘于陕西省西安市长安区的唐代韩休(672 年—740 年)墓的墓室内壁画,从该壁画上取一颜料层残片如图 7(b)所示。从图 7(b)可以看出该颜料层的颜色虽然视觉上可以辨别为红色,但是颜色非常浅。按照前

述实验方法,以离子液体的丙酮溶液为显现剂,滴加在该颜料层表面,颜料层显现后的效果如图 7(d)所示。通过对比图 7(b)和图 7(d)可以看出,经过显现处理后壁画颜料层的颜色明显加深,显现效果比较明显。

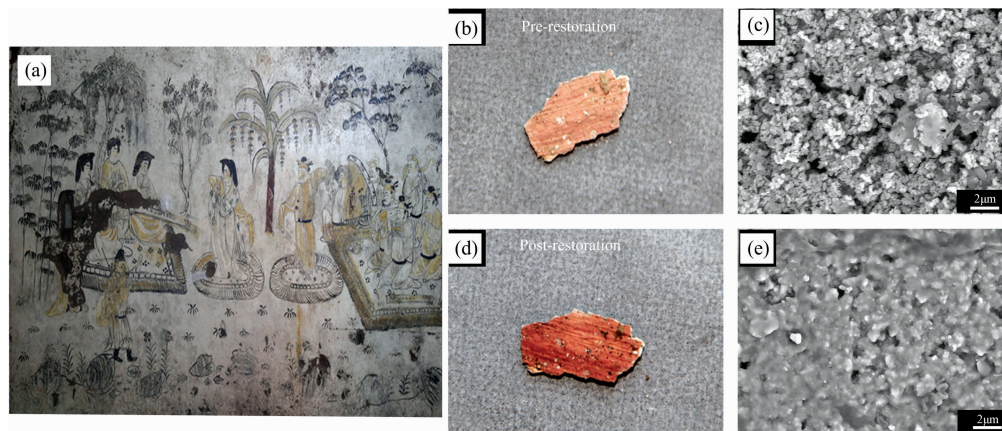


图 7 唐代韩休墓部分壁画照片(a), (b, d)壁画颜料层碎片显现前后照片以及(c, e)与之对应的 SEM 照片

Fig. 7 Photographs of (a) partial mural painting (Tang Daynasty, Hanxiu Mural, Shaanxi, Chian) and (b, d) pre-restoration and post-restoration mural fragment; (c, e) SEM images of mural fragment corresponding to (b, d)

为了揭示文物壁画颜料层显现前后颜色变化与微观形貌之间的关联性,对壁画颜料层残片样品显现前后的微观形貌进行了扫描电子显微镜(SEM)表征,其结果如图 7(c, d)所示。从图 7(c)可以看出,未显现前壁画颜料层表面存在大量颗粒状物质并且颗粒之间存在明显的空隙界面,由此可推测,壁画颜料层中原本以胶料为连续相的组分发生了降解,从而使颜料颗粒之间产生空气界面。根据模拟实验的结果可知,颜料层界面结构的这种变化会导致颜料层对入射光的吸收降低反射增加,即颜料层中颜料粒子对可见光的特征吸收降低,从而引起颜料层的特征颜色变浅。这也再一次证明壁画颜料层胶料降解引起的微观形貌变化是壁画颜色褪色的一个重要原因。

壁画颜料层经过显现处理后的微观形貌如图 7(e)所示。从图 7(e)可以看出,颜料层表面颗粒之间被离子液体填充,同时与未显现前的微观形貌[图 7(c)]相比,可以看出壁画颜料层结构呈现以离子液体为连续相,表面颗粒(包含颜料颗粒)为分散相的分布状态,而且颗粒之间的空气界面消失。

与褪色模拟样显现实验类似,壁画颜料层表面由图 7(c)到图 7(e)的这种微观形貌上的界面变化影响其光学性质的改变,是导致其对可见光吸收增加,颜色加深的根本原因。

### 3 结 论

利用模拟实验研究了壁画颜料层胶料降解引起微观形貌变化与其颜色淡化的关联性。胶料降解可在颜料层形成丰富空隙,该结构产生的光散射导致颜料对可见光的吸收降低,宏观上引起颜色淡化。填充因胶料降解产生的空隙,将消除光散射而增强颜料对可见光的吸收,从而导致表面颜色加深。此外,将模拟研究结果成功应用于唐代墓室壁画颜料层残片的显现,再一次证明了本研究所提出壁画颜料层中胶料降解引起的微观形貌变化是古代壁画颜料层颜色变浅的一个重要原因,同时,消除空气界面是褪色壁画的显现原因。该研究结果对于中国古代褪色壁画文物的显现修复工作具有重要借鉴价值。

### References

- [ 1 ] JIN Zhi-liang, CHEN Gang-quan, QIAN Ling, et al(靳治良, 陈港泉, 钱 玲, 等). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2009, 21(4): 450.
- [ 2 ] HOU Xian-ting, LI Li, LIU Cheng(侯鲜婷, 李 立, 刘 成). Journal of Chongqing Jiaotong University(重庆交通大学学报), 2014, 14(4): 109.
- [ 3 ] Pavić A, Ilić-Tomić T, Pačevski A, et al. International Bioeterioration & Biodegradation, 2015, 97: 40.
- [ 4 ] Roig P B, Ros J L R, Estellés R M. International Bioeterioration & Biodegradation, 2013, (84): 266.
- [ 5 ] Burri P, Naydowski C, Spielmann D C, et al. Tappi Journal, 1997, 80(11): 193.
- [ 6 ] Yoshioka S, Kinoshita S. Forma, 2002, 17: 169.
- [ 7 ] Gautam S, Chou C F, Dinda A K, et al. Materials Science and Engineering C, 2014, 34: 402.
- [ 8 ] Xu F G, Xiang N, Li D, et al. Progress in Organic Coatings, 2014, 77: 1613.

- [9] Khoury H N, Al-Zoubi A S. *Applied Clay Science*, 2014, 90: 43.
- [10] Cubuk O, Caglar B, Topcu C, et al. *Applied Surface Science*, 2015, 338: 99.
- [11] Khalil M, Lee R L, Liu N. *Fuel*, 2015, 145: 214.
- [12] Mizokami Y, Webster M A. *Journal of the Optical Society of America A*, 2012, 29(2): 10.
- [13] WANG Jian-geng, FENG Xue-zhi, XIAO Peng-feng, et al(王剑庚, 冯学智, 肖鹏峰, 等). *Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报)*, 2013, 32(3): 283.
- [14] Cheilakou E, Troullinos M, Kouli M. *Journal of Archaeological Science*, 2014, 41: 541.

## Effect of Surface Morphology on the Fading and Showing of Ancient Mural Painting

ZHENG Li-zhen<sup>1,2</sup>, HU Dao-dao<sup>1,2\*</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

2. Engineering Research Center of Historical and Cultural Heritage Protection, Ministry of Education, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

**Abstract** Fading phenomenon under natural environment is complicated. Strictly, it is impossible to reproduce above phenomenon. However, it is possible to reveal a reasonable mechanism for fading ancient mural, and the rationality proposed mechanism could be verified by experimental method, which is a basic point of view of natural science. In this paper, the viewpoint that the fading of mural painting caused by degradation of binder rather than change of pigments, was proposed. To verify this viewpoint, the following experiments were conducted. To construct the simulated mural painting with stable pigments and degradable binder, thermally stable ochre and thermally degradation gelatin were used in preparation of simulated mural painting. The composition and surface of simulated painting before and after calcination were characterized by TG, IR, SEM and reflectance spectroscopy, respectively. The following results were obtained. After calcination, pore structure emerged in painting layer. From multiple-angled reflectance spectra, the reflectance of visible light increased and the absorption decreased, and the color fading of the simulated sample was observed. The ionic liquid, colorless, nonvolatile and no reaction with painting layer, was coated on the surface of faded sample. Taking the same characterization method to investigate the surface morphology and optical properties changes before and after ionic liquid treatment, the results indicate that the pore in faded painting layer was filled by ionic liquid. Furthermore, reflectance for treated painting layer decreased, the absorption improved and the color of faded painting layer changed to deep color. In fact, this experiment result could verify the conjecture that morphology changes in painting layer could cause the fading. According to this results, a real faded ancient mural painting was restored using the same method and the restoration is remarkable.

**Keywords** Ancient mural; Fading; Morphology; Scattering; Multiple-angled reflectance spectra

(Received Apr. 15, 2020; accepted Aug. 2, 2020)

\* Corresponding author