

微区光谱分析技术在文物颜料保护中的研究进展

郑利平^{1,2}, 王丽琴^{1*}, 赵星¹

1. 西北大学文化遗产学院, 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710127
2. 重庆师范大学历史与社会学院, 科技考古与文物保护技术实验室, 重庆 401331

摘要 颜料是彩绘文物的重要物质组成和艺术表现形式, 文物颜料的保护一直是文化遗产保护领域的热点和难点。文物具有不可再生的特性, 文物颜料的原位、无损、微样本的准确分析是该类文物保护的重要工作。随着各种微束技术的进步, 微区光谱分析技术以精准微区定位、快速光谱扫描的工作方式, 在文物保护研究中具有独特的优势, 因而其应用得到了快速发展。从颜料成分分析、颜料降解褪色分析、保护效果评价等方面探讨了微区 X 射线荧光光谱分析(μ -XRF)、微区激光诱导击穿光谱分析(μ -LIBS)、微区拉曼光谱分析(μ -Raman)、微区红外光谱分析(μ -FTIR)、微区 X 射线吸收近边结构光谱分析(μ -XANES)、微区时间分辨光致发光光谱分析(μ -TRPL)、微区褪色测试(μ -FT)等技术在彩绘文物颜料保护中的应用、特点及技术难点, 并从消除测量干扰、改进测量装置、研发联合装置等方面展望了微区光谱技术的发展趋势。其中, μ -XRF, μ -LIBS, μ -Raman 和 μ -FTIR 是目前颜料成分分析常用的微区光谱分析技术, 而且 μ -Raman 和 μ -FTIR 在保护效果评价中应用广泛, μ -FTIR 和 μ -XRF 还可用于颜料降解分析。常用微区光谱技术联用并结合 PCA 分析和相关分析技术不仅可以鉴别文物颜料, 还能为文物产地、文物断代及其真伪鉴别提供科学依据。特别是 μ -XANES, μ -TRPL 和 μ -FT 等方法属于国际领先的文物颜料分析技术, 对文物颜料降解产物鉴别和分布可视化分析、颜料的起源和历史、颜料粒子迁移相关的降解现象、颜料的耐光性等研究起着关键作用。然而, 目前这些方法在国内文物保护领域应用很少。因此, 该研究对于推动我国文物分析及文物保护的发展具有重要意义, 为文物颜料的鉴定、保护和修复提供科学指导。

关键词 文物; 颜料; 保护; 微区分析; 光谱分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2357-07

引言

彩绘装饰是彩绘文物的重要组成部分, 不仅具有极强的艺术性, 还反映了古人的哲理观与审美观。但因年代久远, 且受保存环境的影响, 多数彩绘层保存状况较差。鉴定及保护文物颜料, 一直是文化遗产保护领域的热点和难点。彩绘文物的珍贵性和不可再生性要求分析技术应当原位无损或取样量微少, 因此微区光谱分析技术成为近年来在彩绘文物保护研究领域的热门分析技术。微区分析是利用微束或探针技术直接进行原位分析, 光谱技术是基于物质与电磁辐射相互作用时, 检测物质内部发生的量子化能级跃迁而产生的吸收、发射及散射光的波长/波数和强度进行分析的方法^[1], 部分微区光谱技术可同时进行形貌观察和成分测定。

随着各种微束技术的进步, 微区光谱技术在文物研究领域的的应用得到迅速发展, 出现了微区 X 射线荧光光谱分析、微区红外光谱分析、微区拉曼光谱分析、微区 X 射线吸收近边结构光谱分析等^[2-5]。微区光谱分析技术的两种关键工作方式是显微定点与光谱扫描, 能够实现文物信息的最大化和样品分析的最小化, 并对微样品的各层位进行类比和差异性分析。应用于文物保护领域的微区光谱分析技术具有以下特点: (1)空间分辨率高(μm 级), 检出限低, 可实现原位、微区分析; (2)通过微层位结构观察与分析, 鉴定文物的制作材料与技术, 为文物保护修复提供依据; (3)确定文物降解产物, 揭示文物材质的劣化机理; (4)表征并评估保护材料的效果, 为文物保护提供物质基础。本文从彩绘文物颜料组成与物相、颜料降解机理、保护效果评价等方面阐述了微区光谱分析技术原理、特点及其应用, 并对其发展趋势进行了

收稿日期: 2020-08-14, 修订日期: 2020-12-25

基金项目: 国家社会科学基金项目(17XKG002), 陕西省重点研发计划项目(2019ZDLSF07-05)资助

作者简介: 郑利平, 1976年生, 西北大学文化遗产学院博士研究生, 副教授 e-mail: zhengliping@stumail.nwu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: wangliqin@nwu.edu.cn

展望。

1 文物颜料成分分析

1.1 元素分析

1.1.1 微区 X 射线荧光光谱分析(μ -XRF/micro-XRF)

μ -XRF 是一种常用的微区元素分析技术,检测元素范围为元素周期表 Na 及以后元素^[6]。 μ -XRF 光谱技术有两类,一类是原位微区分析,另一类是微样本微区分析。前者分析仪器体积小、便于携带,应用于体积较大、难以移动,且保存完好、不便取样的文物样品,但光谱分辨率与灵敏度相对较差;后者应用于保存状况较差的彩绘文物,提取微量样本进行微区分析,以提高分辨率与数据的可靠性。

μ -XRF 以共聚焦模式作为基础,在 X 射线激发与探测光路中安装有聚焦透镜以及准直透镜或者聚毛细管透镜以获取聚焦微束 X 射线,探测器只接收共聚焦点所在位置元素的特征 X 射线,可实现样品多维扫描成像与分析^[6]。Uhler 等^[7]设计的便携式 μ -XRF 设备将聚焦透镜和硅漂移探测器前端置入真空室,减少了低能量 X 射线易被空气吸收对轻元素检测的影响,聚焦光斑尺寸约 40 μm ,成功用于奥地利维

也纳艺术史博物馆文物的原位分析,辨别出文物中的钠等轻元素。3D- μ -XRF 技术^[8]揭示了卢浮宫收藏的文艺复兴时期“名人(Famous men)”肖像的绘画技术,发现柏拉图肖像画绿色 Cu 基颜料上覆盖着含 Fe、Pb 的红色颜料,亚里士多德肖像画紫色长袍红色 Hg 基颜料上覆盖着含 Ca, Zn 和 Fe 的 Pb 基颜料。

μ -XRF 常与宏观 X 射线荧光光谱(Ma-XRF/macro-XRF)互补成像联用进行重层彩绘材料的检测。例如,Reiche 等^[9]将 3D- μ -XRF 与 2D-Ma-XRF 结合,对法国著名画家 Courbet 的一幅绘画进行了原位分析。从绘画最深的彩绘层开始测量,纵向分析步长 10 μm ,发现绘画有 3 个不同的层位,第 1 层有 Fe, Mn, Cu 和 Ca, 第 2 层有 Pb 和 Hg, 第 3 层(表面层)也是 Pb 和 Hg, 但 Hg 的浓度很高(图 1)。最终揭示出该绘画有三幅画面,第 1 层为一个女人,第 2 层为一对夫妇,第 3 层为 Courbet 本人。该工作为绘画的 3D 视图制作程序提供了可靠的依据。2D-Ma-XRF 在重层绘画的深部成像信号弱,而 3D- μ -XRF 能较清楚地分辨绘画重层的纵深分布,克服了 2D-Ma-XRF 成像的局限性。尽管如此,由于吸收效应,3D- μ -XRF 成像对绘画的深埋层也还是会出现检测不到信号的情况。

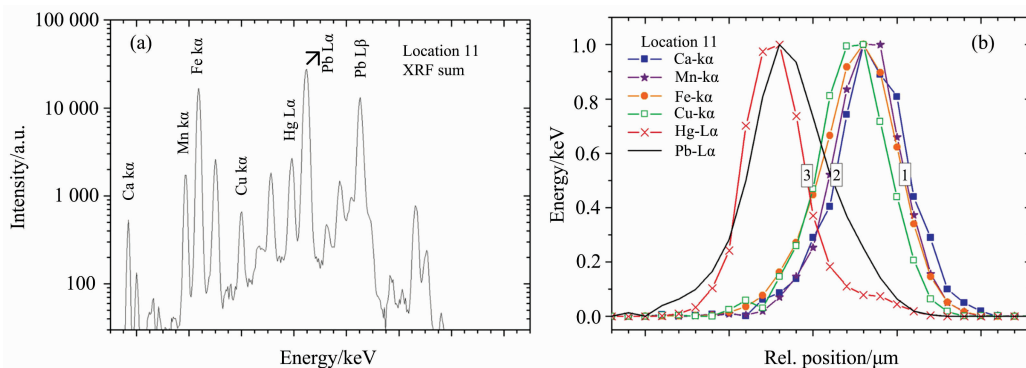


图 1 3D- μ -XRF 的元素纵深分布结果

(a): 测量位置 11 的 x 射线荧光合成光谱; (b): 测量位置 11 归一化元素的纵深分布: 1, 2 和 3 代表相应层数

Fig. 1 Results of 3D- μ -XRF depth profiling

(a): X-ray fluorescence sum spectrum obtained for analysis location 11;

(b): Normalized elemental depth profiles for analysis location 11; 1, 2 and 3 represent the corresponding layers on the depth profiles

在我国文物保护研究领域,微样本分析使用 μ -XRF 技术较多,光斑最小 100 μm 左右,主要用以揭示彩绘颜料的元素组成,而 μ -XRF 用于成像分析的应用却较为少见,还需拓展其使用功能。

μ -XRF 技术是最常用的彩绘文物颜料元素分析方法,主要用于其中无机物的分析,能够揭示绘画的主要、次要和微量元素含量及分布,还可以揭示重层彩绘文物掩藏在底层的文物信息。

1.1.2 微区激光诱导击穿光谱(μ -LIBS/micro-LIBS)

μ -LIBS^[10] 是 20 世纪后期在激光技术推动下产生的一种新型微区光谱分析技术,其测量原理是基于激光器产生的高功率脉冲激光束聚焦于微区样品表面,材料产生少量的烧蚀及其激发所形成的等离子体发出特征光谱,提供有关样品组成的定性和定量信息。这种技术的深度分辨分析是研究绘画

多层结构的有效工具,可以进行全元素、实时快速分析,文物样品上的激光光斑尺寸为 50 μm 左右。但有微破坏性,产生了烧蚀坑,因此需要谨慎选择所使用激光的强度和波长^[11-12]。

近年来, μ -LIBS 联合微区拉曼光谱、微区红外光谱、微区 X 射线荧光光谱等分析技术在彩绘文物研究中的应用逐渐增多^[13-15],也有不少相关综述报道^[16-17]。Yin 等^[18]利用 μ -LIBS 技术结合主成分分析(PCA)鉴别敦煌莫高窟壁画颜料,为防止激光对古壁画的过度损伤,提出了激光烧蚀阈值,再结合光学显微镜的剖面分析建立了绘画层厚度与激光烧蚀脉冲数的拟合关系。基于 μ -LIBS 等多种分析技术,不仅能测定文物颜料组成,而且可获得材料来源的相关信息,为文物产地和真伪鉴别提供科学依据。例如, Toschi 等^[19]鉴别出罗马 Ponti Novi 乡村壁画红色颜料为红赭石,这是一种自古以来

广泛使用的无机材料,由赤铁矿和方解石、高岭土、石英等副矿物组成,实验证实了罗马乡村建筑壁画材料来源是本地低成本的材料这一假设。

μ -LIBS 是彩绘文物分析颇有前途的一种分析技术,优点是无需复杂的样品制备及真空测量,能在短时间内实现多元素分析和原位分析,对重层壁画的物质组成、来源和剖面信息的提取具有巨大潜力,但该技术在我国应用较少。影响 LIBS 分析测定的主要因素有激光波长、功率密度、样品形状等,其技术难点是如何降低脉冲激光强度从而减小壁画烧蚀,同时还能获得较好的测量信号。

1.2 物相分析

1.2.1 微区拉曼光谱分析(μ -Raman/micro-Raman)

拉曼光谱属于分子振动光谱,是印度物理学家 Raman 于 1928 年发现的。当光子与物质分子碰撞时发生能量交换,与入射光频率不同的散射光谱称为拉曼散射,入射光频率和拉曼散射光频率之差称为拉曼频移(位移)。 μ -Raman 是将拉曼散射与激光扫描共聚焦显微分析相结合的应用技术,通过光源的光阑针孔与 CCD 光电检测的光阑针孔互为共轭,构成显微共聚焦光路,并将其引入拉曼特征光谱的探测与分析中,形成了显微共聚焦拉曼光谱成像技术^[20]。共聚焦拉曼光谱的空间分辨率仅有几 μm ,样品用量可 $\leq 1 \mu\text{g}$,因而可对样品微区进行精确分析,是最常用的文物颜料物相分析技术。

意大利庞贝遗址壁画碎片的 μ -Raman 等多种无损技术分析表明,庞贝在公元 79 年火山爆发前所用红色、棕色和黑色颜料分别为赤铁矿、针铁矿和木炭,绿色颜料含铜硅钙石、针铁矿和绿磷石(也称绿土)^[21]。 μ -Raman 技术联合 XRF 鉴别 14 世纪阿拉伯泥金装饰手抄本(C illuminated manuscript)的真伪时,检测蓝绿色为酞菁染料,红色为偶氮染料,指出该手抄本毫无疑问是 19 世纪后修复的产物^[22]。

课题组鉴别世界遗产重庆大足石刻宝顶山南宋时期的大方便佛报恩经变相龕的红色颜料时,发现红色区在 223 和 286 cm^{-1} 出现拉曼特征峰,推断红色颜料是赤铁矿;白色区在 1 057 cm^{-1} 出现拉曼特征峰,推断白色颜料是铅白(图 2),证实了南宋石刻彩饰中用白色颜料铅白来调节红色颜料赤铁矿的深浅程度。王丽琴^[23]等利用 μ -Raman 技术鉴定世界遗产大足石刻释迦牟尼卧佛颜料时,发现了两个少见的含砷颜料,一个是绿色颜料氯砷钠铜石 [$\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$],另一个是白色颜料砷铅矿 [$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$],砷铅矿作为颜料在大足石刻属首次发现。但同国外相比,国内主要利用 μ -Raman 进行无机物鉴定。由于荧光信号的干扰,有机物分析难度较大,国内开展不够普遍。

1.2.2 微区傅里叶变换红外光谱分析(μ -FTIR/micro-FTIR)

FTIR 是基于对干涉后的红外光进行傅里叶变换处理而开发的红外光谱技术,广泛应用于有机物质、无机矿物成分等的测试^[24]。红外光谱仪光源发出的光经分束器分束后形成光程差而产生干涉,会合于分束器的干涉光通过样品后就蕴含了样品化学组成和结构特征的信息,经检测器检测和傅里叶变换处理信号,最终得到以波长或波数为函数的红外吸收光谱曲线。 μ -FTIR 利用红外显微系统选取微区样本进行

检测。该法灵敏度高,空间分辨率为几 μm 至几十 μm ;制样方法简便,多数样品无需制样,可直接进行测定,保持样品原形态进行无损检测。

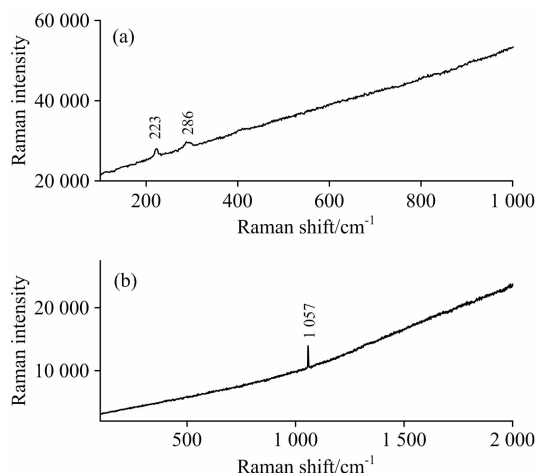


图 2 重庆大足宝顶石刻红色颜料的微区拉曼光谱

(a): 红色区; (b): 白色区

Fig. 2 μ -Raman spectra of red pigment from Baoding cliff statues at Dazu Rock Carving in Chongqing

(a): Red micro-area; (b): White micro-area

Gil 等^[25]采用带有直径 80 μm 锗晶体 μ -FTIR,联合 SEM-EDS 和 μ -Raman 等技术对 17 世纪葡萄牙著名壁画画家 Escovar 的木板画(Panel painting)进行分析以确定其制作技术和彩色材料。结果表明,该板画地仗层除采用硫酸钙作为填料外,施加了棕色干性油(图 3),可能还有干燥剂白铅矿(PbCO_3)。这是首次对这位艺术家的板画进行研究,为后续鉴别该画家的其他作品奠定了基础。 μ -FTIR 结合白度和糖醇解速率测量,将罗马尼亚科学家 Odoobleja 收藏的一把小提琴鉴定为大约 1735 年—1740 年制作,蛋清作为粘接剂,亚麻籽油和树脂作为清漆材料,为文物断代和材料鉴别提供了实验依据^[26]。在 THM-GC/MS 和 SEM-EDS 分析基础上,利用 μ -FTIR 单变量化学成像及其 PCA 多变量分析,检测法国漆艺家 Dunand 作品“猎人归来(The Return of the Hunters)”剖面上的成分空间分布,发现该作品以越南漆为粘接剂,亚麻籽油和松木树脂为助剂,再与无机颜料混合,漆面涂有虫胶,研究证实该作品是越南漆画技法传入欧洲的重要实物^[27]。

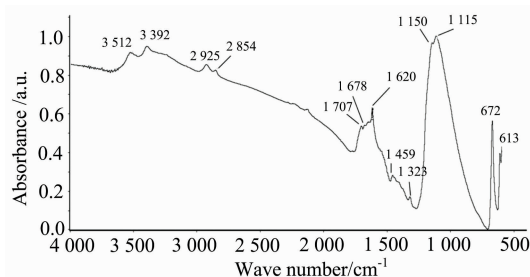


图 3 木板画地仗层的 μ -FTIR 光谱(鉴定为干性油)

Fig. 3 μ -FTIR spectrum (identified as an oil) obtained for the ground layer of the panel painting

μ -FTIR 技术与前述 μ -Raman 技术属于物相分析中互补的两种检测手段, 国内外应用都十分广泛, 但 μ -FTIR 化学成像在国内文物研究中的应用较为少见。 μ -FTIR 技术对彩绘文物研究有显著优势, 为揭示彩绘文物的物相、断代、流传、历代科技发展提供了重要依据。但红外光谱信号获取时, 易受空气湿度、二氧化碳、样品表面形状等因素的干扰, 因此在测量时要尽可能保持环境干燥、测量探头与文物样品紧密接触。

2 文物颜料降解褪色分析

2.1 微区 X 射线吸收近边结构光谱分析 (μ -XANES/micro-XANES)

μ -XANES 是近年国际上常用的彩绘文物颜料降解机理研究的手段^[28-29], 是由于激发的光电子受周围环境的多次散射造成的^[30]。 μ -XANES 原理是基于物质的 X 射线吸收谱中从吸收阈值处的吸收边到吸收边以上约 50 eV 之间的谱结构, 是研究物质局域结构和局域电子特性的有力手段^[31], 既能反映吸收原子周围环境中原子的三维结构, 还能反映费米 (Fermi) 能级附近电子态的结构^[32]。

Vermeulen 等^[33]在研究丹麦和法国油画作品时发现鲜艳的黄色、橘红色颜料雌黄 (As_2S_3) 和雄黄 (As_2S_2) 光照下不稳定, 常导致画面变白或透明。虽然 μ -Raman 和 μ -FTIR 可快速鉴别雌黄和雄黄, 但由于检出限和光谱分辨率差, 难以对降解产物鉴别和分布可视化分析, 限制了对有价值的艺术品保护状态的评价。然而利用 μ -XANES (图 4) 可以检测到砷是以亚砷酸盐 (As-III) 和砷酸盐 (As-V) 两种形式存在, 砷酸盐的存在及分布要么是由于较小颗粒硫化砷的完全降解, 要么是由于绘画层内砷酸盐从最初形成位置的迁移。 μ -XANES 结合电子顺磁共振 (EPR)、紫外可见光谱揭示了铬黄颜料还原过程中胶料和颜料溶解度的影响, 得出以下结

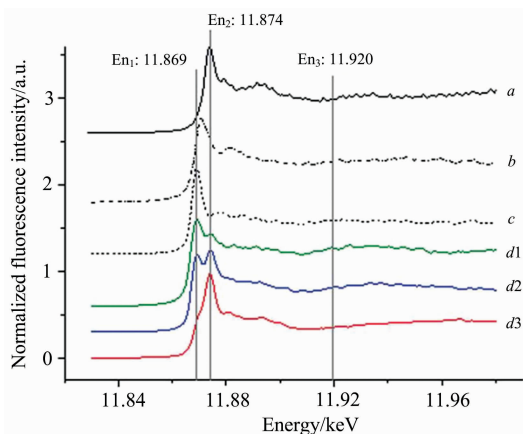


图 4 含砷标准物质与绘画样品的 μ -XANES 光谱

a: 砷酸钾; b: 三氧化二砷; c: 三硫化二砷;
d₁—d₃: 选择分析的绘画样品微区

Fig. 4 μ -XANES spectra of As-containing pigment references and the painting

a: Potassium arsenate; b: Arsenic (III) oxide;
c: Arsenic (III) sulfide; d₁—d₃: Selected micro-area of the painting

论: (1) Cr-VI 还原是由颜料与胶料共同作用的结果; (2) 该过程在油料中更为显著, 产生了 Cr-V 和 Cr-III 两种物质以及氧化的有机化合物; (3) 铬黄颜料的耐光性在丙烯酸粘合剂中得以增强; (4) 铬的还原趋势随着颜料溶解度的增大而增大^[34]。

2.2 微区时间分辨光致发光光谱分析 (μ -TRPL)

TRPL 是在脉冲单色光照射下, 探测物质激发态辐射跃迁光谱随时间变化动力学过程的光谱技术^[31]。 μ -TRPL 器件基于脉冲激光激发和时间闸控检测, 适用于寿命从几纳秒到数百微秒的光致发光发射物的检测。根据矿物颜料的光谱和衰变动力学发射特性, 用于不同矿物颜料的识别^[35], 为矿物颜料的降解研究提供参考。该技术的显著特点是: 空间分辨率高, $\leq 1 \mu\text{m}$; 可对颜料晶体缺陷变化进行分析, 以研究颜料的起源和历史^[36]、提供颜料粒子迁移相关的颜料降解现象^[37]。

μ -TRPL 联合 Raman、X 射线分析揭示了伦敦考陶德艺术学院藏品上 1850 年到 1950 年期间合成的九种镉黄颜料晶体结构及杂质的不均匀性和复杂性, 这与那个时期的合成工艺和配方有关。由于这些镉黄颜料化学结构和成分的不均匀性, 预计它们具有不同的反应性和降解性能。根据 Ghirardello 等的研究^[38], μ -TRPL 主要对半导体颜料进行分析, 利用高灵敏度时间分辨和光谱分辨的光致发光显微镜有效进行发光中心的检测, 实现对光致发光光谱和时间发射特性的全面表征是该技术的难点; 显微镜系统依赖于定时控制相机, 它结合了不同寿命范围的多光谱和寿命检测。目前, 该技术在国内外彩绘文物分析研究中的应用还少见报道。

2.3 微区褪色测试仪 (μ -FT/micro-fade tester)

μ -FT 是基于 1976 年国际照明委员会 CIELAB 色差方程原理制造。微区褪色是一种加速光老化的方法, 将一个亚毫米光斑表面暴露于强可见光下, 通过实时测量其反射率可测试出材料的光敏性。将监测的反射光谱转换为 CIE 1976 的 $L^* a^* b^*$ 坐标, 实时计算光照引起的颜色变化。测试速度快, 几乎无破坏性, 与其他加速光老化技术相比, 对被测物表面特性研究具有无可比拟的优势^[39]。 μ -FT 测试时间一般 15 分钟左右, 反射测量的光斑尺寸为 $400 \mu\text{m}$, 使用 GCI 光谱软件绘制和分析褪色数据。收集 ISO 蓝羊毛标准 1, 2 和 3 (BWS1—3) 的三份褪色曲线, 并对样本进行单独分析^[40]。通过与 BWS1—3 的褪色速率比较, 确定样本的耐光性。

Fieberg 等^[40]采用 μ -FT, 联合 SEM-EDS, μ -Raman, μ -XRF (铯管、硅漂移探测器和多毛细聚焦透镜, 光斑 $100 \mu\text{m}$) 技术, 检测荷兰著名画家 Van Gogh 作品“有两人的灌木丛 (Undergrowth with Two Figures)”上白花是粉红色染料天竺葵红 (Geranium lake) 在光化学漂白作用下褪色形成的, 这是首次采用微区褪色仪测量绘画剖面样本, 以了解绘画上天竺葵红的褪色动力学 (图 5)。随着光照时间的增加, 彩绘颜料褪色的色差值 (ΔE) 会逐渐增大。绘画样品褪色速率介于标准 BWS2 和 BWS3 中间, 约等于 2.5 蓝色羊毛。预计如果每天只照明 8 h, 光强 150 lux, 那么在短短 6 y 的时间里, 这幅作品的色彩可能会发生明显的变化。

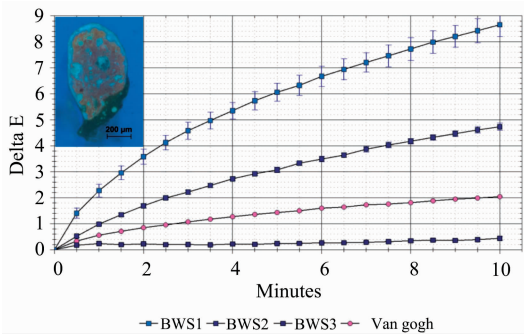


图 5 BWS1—3 和梵高画上天竺葵红抛光剖面的三次重复测量的微区褪色测试结果

左上图为褪色测试后即刻剖面自发荧光

Fig. 5 Microfade test results for triplicate measurements for BWS1—3 and the freshly polished cross-section of Van Gogh's geranium lake

The inset shows the autofluorescence of the cross-section immediately after fade testing

μ -FT 为彩绘颜料颜色变化提供了可靠数据, Pesme^[39]认为直到现在这种方法还是唯一的藏品光敏性评估的可行性方法, 为展览照明标准制定提供了关键信息。在测试时, 要充分覆盖待测物表面不同的颜色, 尽可能对敏感性最高的区域进行读数。国内常使用色差计(色度计)研究彩绘文物的保护和修复, 而微区褪色测试仪很少使用。

2.4 其他光谱技术

除 μ -XANES, μ -TRPL, μ -FT 等技术外, 还有 μ -ATR-FTIR 和 Ma-XRF 等技术研究彩绘文物颜料的降解与褪色。例如, 氧化锌是 20 世纪常见的白色颜料, 但会引起油画颜料出现严重的突起、粉化、脱层等劣化现象, 劣化机理是氧化锌颜料与胶结介质中甘油酯水解形成的脂肪酸相互作用, 产生了羧酸锌(称为锌皂)引起的。Gabrieli 等^[41]研究认为 μ -ATR-FTIR 光谱成像技术有极高的化学特异性和空间分辨率, 揭示了颜料层中锌皂的化学分布, 为评价 20 世纪油画的保存状态提供了有价值的信息。Simoen 等^[42]利用 Ma-XRF, μ -XRPD 和 Ma-XRPD 技术, 研究荷兰画家 Nellius 一幅静物画上的雌黄(As_2S_3)颜料褪色区域, 发现生成了透砷铅矿(Schultenite, PbHAsO_4)、砷铅矿[Mimetite, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$]、钾钠铅矾(亦称硫钾钠铅矾)[Palmierite, $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$]和钾石膏[Syngenite, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]等次生矿物, 其中透砷铅矿和砷铅矿沉淀在雌黄层和下面富含铅白层之间的界面, 钾钠铅矾主要沉积在画作的表面和上层等, 该研究有助于了解硫化砷颜料的自发转换过程

References

- [1] LI Lei, GAO Xi-bao(李磊, 高希宝). Instrumental Analysis(仪器分析). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社), 2015. 5, 18.
- [2] Kanngießner B, Malzer W, Reiche I. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003, 211(2): 259.

及其对文物绘画的影响。

3 保护效果评价

文物保护材料效果的定性定量表征是文物保护的关键技术, 但目前缺乏统一的标准和规范, 微区光谱技术在保护效果评价中颇具潜力。以文物加固为例, 加固是脆弱文物保护的首要工作, 通过在文物组织结构上添加或应用化学粘合剂及支撑性材料使风化严重的文物组织结构重新形成内聚力, 以保证文物的稳定性或完整性。

保护效果评价常用的微区光谱技术是 μ -Raman 和 μ -FT-IR。Osticioli 等^[43]利用 μ -Raman 研究草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$, AmOx 和磷酸二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, DAP 加固碳酸盐石质文物时, 从剖面检测到在深度 1 mm 以内、按距离梯度均匀分布着一水合草酸钙; 在深度 2.5 mm 处存在羟基磷灰石形式的钙磷酸盐, 表明 DAP 比 AmOx 渗透深度大。证实了所试验的方法中, 先采用 DAP、再用 AmOx 处理加固碳酸盐石质文物效果更佳。利用高分辨率 μ -ATR-FTIR 研究带有灰浆底层的彩绘用 AmOx 加固时加固剂的扩散性, 成功地揭示了微观区域内草酸铵溶液与碳酸基质之间的相互作用^[44], 该方法具有光谱分辨率高、材料易被检测等优点, 这是常规分析方法无法实现的。

4 展望

由于微区光谱分析技术精准的微区定位和快速的扫描分析, 在文物颜料成分鉴定、降解褪色研究和保护效果评价等方面的应用发展迅速, 在文物分析与保护领域具有明显的优势和广阔的应用前景, 出现了以下新的发展趋势: (1) 消除测量干扰、提高分析准确性: 由于文物样品年代久远、成分复杂, 测量干扰大, 如拉曼光谱分析中杂质的荧光信号可能掩盖被测颜料的散射信号, 利用脉冲激光光源或改变激发光的波长可消除杂质的荧光干扰。(2) 改进测量装置、提高仪器性能: 以原位微区 X 射线荧光光谱分析技术为例, 利用 X 射线毛细管透镜代替聚毛细管透镜, 可获得更小的光斑和更稳定的 X 射线光束, 提高仪器空间分辨率, 是今后的研究目标。(3) 研发联合装置、满足多功能测试需求: 在现有多种微区分析技术联用的基础上, 将两种独立的微区分析技术组合在一个测试装置中, 两种分析技术互相补充, 能够实现文物颜料元素组成、化学结构和微观形貌等综合信息获取的最大化, 是文物分析发展的一种趋势。

- [3] de Fonjaudran C M, Nevin A, Piqué F, et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 392: 77.
- [4] Perez-Rodriguez J L, Robador M D, Centeno M A, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 120: 602.
- [5] Van S G, Janssens K, Dik J, et al. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(23): 10221.
- [6] XU Tao, LUO Li-qiang(许涛, 罗立强). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2011, 30(3): 375.
- [7] Uhler K, Griesser M, Buzanich G, et al. *X-Ray Spectrometry*, 2008, 37(4): 450.
- [8] Reiche I, Muller K, Eveno M, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(10): 1715.
- [9] Reiche I, Eveno M, Muller K, et al. *Applied Physics A*, 2016, 122(11): 947.
- [10] Botto A, Campanella B, Legnaioli S, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(1): 81.
- [11] Iacopo O, Martin W, Demetrios A. *Applied Spectroscopy*, 2008, 62(11): 1242.
- [12] Pospisilova E, Novotny K, Porizka P, et al. *Chemical Papers*, 2019, 73(12): 2937.
- [13] Syvilay D, Bai X S, Wilkie-chancellor N, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 140: 44.
- [14] Marcaida I, Maguregui M, Morillas H, et al. *Heritage Science*, 2019, 7: 3.
- [15] Lazic V, Vadrucci M, Fantonir R, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 149: 1.
- [16] Carter S, Fisher A, Gibson B, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(11): 2068.
- [17] Zhao C, Zhang Y, Wang C, et al. *Heritage Science*, 2019, 7: 36.
- [18] Yin Y, Sun D, Su M, et al. *Optics and Laser Technology*, 2019, 120: 105689.
- [19] Toschi F, Paladini A, Colosi F, et al. *Applied Surface Science*, 2013, 284: 291.
- [20] YIN Ya-ning, WANG Shuang, GONG Yu-ze(尹亚宁, 王爽, 龚宇泽), *Acta Laser Biology Sinica(激光生物学报)*, 2016, 25(5): 391.
- [21] Miriello D, Bloise A, Crisci G, et al. *Minerals*, 2018, 8(4): 134.
- [22] Duran A, Franquelo M L, Centeno M A, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(1): 48.
- [23] WANG Li-qin, MA Yan-ni, ZHANG Ya-xu, et al(王丽琴, 马彦妮, 张亚旭, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(10): 3199.
- [24] Miguel C, Bottura S, Ferreira T, et al. *Journal of Cultural Heritage*, 2019, 40: 34.
- [25] Gil M, Pereira C, Relvas C, et al. *Color Research and Application*, 2016, 41(3): 252.
- [26] Sandu I, Tanasa, P O, Sandu I C, et al. *Applied Sciences*, 2020, 10(1): 306.
- [27] Pintus V, Baragona A J, Wieland K, et al. *Scientific Reports*, 2019, 9: 18837.
- [28] Vermeulen M, Janssens K, Sanyova J, et al. *Microchemical Journal*, 2018, 138: 82.
- [29] Cato E, Borca C, Huthwelker T, et al. *Microchemical Journal*, 2016, 126: 18.
- [30] GU Ben-yuan, LU Kun-quan(顾本源, 陆坤权). *Progress in Physics(物理学进展)*, 1991, 11(1): 106.
- [31] National Committee for the Examination and Approval of Scientific and Technological Terms(全国科学技术名词审定委员会). *Chinese Terms in Materials Science and Technology(材料科学技术名词)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2011: 36, 404.
- [32] Jung-Ki Park. *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries(锂二次电池原理与应用)*. Translated by ZHANG Zhi-an, DU Ke, REN Xiu(张治安, 杜柯, 任秀, 译). Beijing: China Machine Press(北京: 机械工业出版社), 2014. 255.
- [33] Vermeulen M, Nuyts G, Sanyova J, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(9): 1913.
- [34] Monico L, Sorace L, Cotte M, et al. *ACS Omega*, 2019, 4(4): 6607.
- [35] Artesani A, Ghirardello M, Mosca S, et al. *Heritage Science*, 2019, 7: 17.
- [36] Gonzalez V, Gourier D, Calligaro T, et al. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(5): 2909.
- [37] Van D B, Artesani A, Vandenberg K J, et al. *Dyes and Pigments*, 2018, 155: 14.
- [38] Ghirardello M, Mosca S, Marti-rujas J, et al. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(18): 10771.
- [39] Pesme C, Lerwill A, Beltran V, et al. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2016, 55(2): 117.
- [40] Fieberg J E, Knutas P, Hostettler K, et al. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(5): 794.
- [41] Gabrieli F, Rosi F, Vichi A, et al. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(2): 1283.
- [42] Simoen J, Meyer S, Vanmeert F, et al. *Heritage Science*, 2019, 7(1): 83.
- [43] Osticioli I, Botticelli G, Matteini P, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48(7): 966.
- [44] Calore N, Botteon A, Colombo C, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2018, 98: 105.

Research Progress of Microspectral Analysis Technologies in Protecting Pigments of Cultural Relics

ZHENG Li-ping^{1,2}, WANG Li-qin^{1*}, ZHAO Xing¹

1. School of Cultural Heritage, Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation (Northwest University), Ministry of Education, Xi'an 710127, China
2. College of History and Society, Key Laboratory of Archaeometry and Cultural Relics Preservation (Chongqing Normal University), Chongqing 401331, China

Abstract Pigments are important material composition and artistic expression of polychrome cultural relics. The protection of cultural relics pigments has always been a hot and difficult issue in the field of cultural heritage protection. Cultural relics have non-regenerative characteristics, so the in-situ, non-invasive and accurate analysis of micro samples of cultural relics pigments plays an important role in protection of cultural relics. With the progress of various micro-beam technologies, micro spectral analysis technologies have unique advantages in the study of cultural relic the protection with the working mode of precise micro-area positioning and rapid spectral scanning, so the application has been developed rapidly. This paper presented the application, characteristics, and technical difficulties of the micro spectral analysis technologies, such as micro X-ray fluorescence (μ -XRF), micro-laser induced breakdown spectroscopy (μ -LIBS), micro-Raman spectroscopy (μ -Raman), micro-Fourier transform infrared spectroscopy (μ -FTIR), micro X-ray absorption near-edge spectroscopy (μ -XANES), micro time-resolved photoluminescence microscopy (μ -TRPL) and micro-fade tester (μ -FT) in order to get the information about composition analysis, depigmentation and degradation analysis, and protective effect evaluation. Also, the development tendency of microspectral technologies was prospected from eliminating measurement interference, improving measurement devices, and developing hybrid setup. Among these micro spectral technologies, μ -XRF, μ -LIBS, μ -Raman and μ -FTIR are conventional technologies for pigment composition analysis. Moreover, μ -Raman and μ -FTIR are widely applied to assess protection effect and μ -FTIR and μ -XRF can also be used to analyze degradation products. Combined with PCA and other relevant analyses, conventional micro spectral technologies can be used to identify the pigments of cultural relics and to provide valuable information for the origin, dating and authenticity identification of cultural relics. Especially, μ -XANES, μ -TRPL and μ -FT belong to the advanced international technologies which play a key role in the analysis of cultural relics pigments, the identification and visualization of distributions of the degradation products, the origin of the pigment and its history, degradation phenomena associating with the migration of ions from pigments and specific photochemical fading behavior. However, at present, these advanced technologies are rarely applied in the field of cultural relics protection in China. Therefore, this study has great significance for promoting the development of analysis and protection of cultural relics and brings a new insight into the identification, protection and restoration of cultural relics pigments in China.

Keywords Cultural relics; Pigment; Protection; Micro-area analysis; Spectral analysis

(Received Aug. 14, 2020; accepted Dec. 25, 2020)

* Corresponding author