

文物红色系颜料高光谱识别指数研究

李德辉¹, 吴太夏^{1*}, 王树东^{2*}, 李哲华¹, 田意伟¹, 费晓龙¹, 刘洋¹, 雷勇³, 李广华³

1. 河海大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 211100
2. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094
3. 故宫博物院, 北京 100009

摘要 红色系矿物颜料曾被艺术家们大量地使用在古画和古建筑上。正确地识别出不同种类的红色系颜料对于文物监测与修复具有重要意义。传统的颜料识别主要依靠化学分析, 不仅识别速度慢、识别范围小, 而且对文物进行取样操作会造成文物的永久损伤。高光谱技术对颜料进行无损识别可以很好地解决这些问题。选用辰砂、胭脂、银朱、朱膘、朱砂、赭石、赭粉、铁红、土红、西洋红 10 种红色系矿物颜料作为研究对象, 使用地物光谱仪在暗室中获取这 10 种红色系颜料在 350~2 500 nm 波段内的高光谱数据原始数字(DN)影像, 经反射率校正, 得到可直接用于光谱分析的反射率数据及光谱曲线。基于 10 种红色系颜料不同的光谱曲线特性, 分两步筛选获取被区分颜料即目标颜料的光谱特征波段。取目标颜料光谱曲线的极值点作为特征波段, 可以筛选得到目标颜料的初选光谱特征波段。将其余 9 种颜料在初选光谱特征波段上对应的反射率与目标颜料在此波段上的反射率做差, 对于差值, 筛去离群值后求平方和, 不同波段对应不同的差值平方和, 选取差值平方和较大的前 4 个波段作为优选后的光谱特征波段。基于归一化光谱指数模型公式 $[NDSI = (R_a - R_b) / (R_a + R_b)]$, R_a 和 R_b 分别为目标颜料在光谱特征波段 a 和 b 处的反射率值]对 10 种红色系颜料分别构建归一化光谱指数, 将目标颜料与其余 9 种红色系颜料在同一光谱特征波段处计算得到的光谱指数进行对比分析, 计算目标颜料光谱指数与其余颜料光谱指数的区分度, 以此作为评价区分效果的指标。对于最终优选出的 4 个光谱特征波段, 可构建 6 个归一化光谱指数, 选择最小区分度最大的归一化光谱指数作为目标颜料的光谱特征指数。研究结果显示, 在通过各自的光谱特征指数进行区分时, 每种目标颜料与其他颜料的最小区分度都保持在 0.7 以上(大于 0.5 可认为区分明显), 说明上述方法可以对各红色系颜料进行准确区分, 对于文物颜料的快速准确识别具有实践意义。

关键词 高光谱技术; 文物; 红色系颜料; 光谱指数

中图分类号: TP75 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1588-07

引言

文化遗产是历史与社会发展的见证, 是文化认同的标志, 是提高创新能力的源泉, 是体现国家文化软实力的不可再生的重要物质资源。我国是历史悠久的文明古国, 在漫长的岁月中, 中华民族创造了丰富多彩, 弥足珍贵的文化遗产。但经过数千年的自然老化和人为破坏, 大多数文物都需要不同程度的修复。传统的文物修复方法中颜料识别主要依靠化学分析, 费时费力, 而且这种有损采样会对文物形成永久性损害。如何无损地精准识别书画文物的颜料成分构成是

一个急需解决的问题。高光谱成像是目前最为安全、不易受检测对象和检测环境限制的无损检测新技术之一^[1-4]。高光谱成像技术具有更高的成像效率, 可以安全、快速地获取大幅面“图谱合一”的数据, 对于文物颜料信息高效识别、病虫害检测、文字信息提取、隐含信息提取等具有技术优势。

早期对文物光谱分析的研究是基于光纤光谱仪的测量。Nam Ji-Yeon 等通过拉曼光谱区分了韩国传统绘画中使用的颜料, 并得出了画作中多种颜料的拉曼光谱数据^[5]。牛津大学研究人员使用高光谱系统分析了费迪南德·鲍尔的动植物画作^[6]。比利时安特卫普大学的 Stijn Legrand 团队结合高光谱系统和 X 射线断层成像技术, 在不同的光谱波段上对历史

收稿日期: 2021-04-17, 修订日期: 2021-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371359, 41671362), 江苏特聘教授项目(2016/B19053)资助

作者简介: 李德辉, 1998 年生, 河海大学地球科学与工程学院本科生 e-mail: dehui_Li@126.com

* 通讯作者 e-mail: wutx@hhu.edu.cn; wangsd@radi.ac.cn

画作进行了分析^[7]。英国诺丁汉特伦特大学的 Haida Liang 从仪器设计、图像处理等诸多方面论述了多光谱和高光谱成像技术在艺术画作保护中的应用研究^[8]。意大利学者 Rosi Francesca 以及美国西北大学的 Rohani Neda^[9]等也都利用高光谱成像技术对古画进行识别分析,并说明了高光谱分析技术在鉴定古画的绘画颜料和绘画技术方面有着优势。国内使用高光谱技术进行文物分析的研究起步较晚。武锋强等人利用可见近红外高光谱成像技术进行古画颜料光谱成像,并基于光谱特征拟合(SFF)的方法进行匹配识别,分析出了古画中的主要颜料成分^[10]。王伟超等将光谱信息散度与统计流形引入光谱匹配,大大提高了光谱信息识别颜料的精度^[11]。张陈峰等对文物颜料光谱吸收特征进行参量化分析并进行算法匹配,识别了彩绘文物的颜料信息^[12]。岑奕等分别在可见光、近红外、短波红外光波段对唐卡 5 种主色矿物颜料进行了体系性的光谱分析和有效鉴别^[13]。史宁昌等利用高光谱成像系统,对故宫的部分馆藏书画文物进行分析,获得图像和反射光谱,将反射光谱和图像结合得到颜料面分布,为书画文物的保护修复材料选择和修复效果评估提供了参考^[14]。

虽然目前国内外在文物分析的高光谱研究上有较多成功的案例,但这些案例中大部分学者都偏向于通过将矿物颜料的光谱曲线与波谱库进行光谱特征匹配,以此来识别出矿物颜料。这种方法较为繁琐,操作过程与分析方法都较为复杂,且容易受波谱库准确度的影响,因而现有的技术并不能做到快捷高效地识别文物颜料种类。针对这一问题,本研究探究了红色系颜料主要的光谱特征波段并进行了颜料光谱特征指数的构建与分析,快速准确地区分出了各红色系矿物颜料,从而达到高效便捷地识别文物颜料种类的目的。

1 实验部分

1.1 材料

选取了 10 种肉眼不易区分的红色系颜料,分别是辰砂(纯度 98%)、胭脂(纯度 99%)、银朱(纯度 96%)、朱膘(纯度 96%)、朱砂(纯度 93%)、赭石(纯度 97%)、赭粉(纯度 97%)、铁红(纯度 97%)、土红(纯度 98%)、西洋红(纯度 97%)。表 1 提供了 10 种颜料的化学配方和化学式;由于这些颜料都是混合物,表中只列了 10 种颜料的主要化学成分。选用的颜料均来自北京吉祥大地文化传播有限公司;为了获得较高纯度的颜料,该公司的唐卡矿物颜料采用原矿加工,不仅加工步骤较多,而且对工艺的要求也非常高,通过一系列复杂的加工程序,可以使其矿物颜料的纯度接近 100%。

研究中用到的古画目前存放在故宫博物院,文物号为“故 6541”。最初该画被清代艺术家称为“清人画颀琰万寿图像”,而后故宫博物院的林姝通过图像对比和历史档案检索,论证了此幅作品实为姚文瀚在崇庆皇太后八旬庆寿时所绘制的《崇庆皇太后八旬万寿图》^[15]。

1.2 数据采集

用美国 SpectralEvolution 公司的 PSR3500 高性能超便携地物光谱仪获取红色系矿物颜料高光谱数据(视场角 FOV 为 25°;光谱范围 350~2 500 nm)。这些矿物颜料在采集光谱

表 1 本研究中使用到的 10 种红色系颜料的主要化学成分
Table 1 The main chemical compositions of 10 kinds of red pigments used in this study

序号	颜料	主要化学成分
1	辰砂	HgS (纯度为 98%)
2	胭脂	Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ , ZnO
3	银朱	HgS (Hg : S = 5 : 1)
4	朱膘	HgS (颗粒直径略小于朱砂矿 Cinnabar II)
5	朱砂	HgS (纯度为 93%)
6	赭石	Fe ₂ O ₃ (富含 Fe ₂ O ₃ 的块状铁矿石)
7	赭粉	Fe ₂ O ₃ (赭石粉末)
8	铁红	Fe ₂ O ₃ (纯净化合物)
9	土红	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
10	西洋红	Br(CO ₃) ₂

数据前,使用 800 目筛进行过滤,而后将粉状颜料平整地放置在黑纸板表面,并使其保持为半径 1 cm,厚度 5 mm 的圆饼状。在光学暗室进行实验,光源为卤素灯。为避免仪器操作对光谱数据的影响,必须设置相同的采集参数,固定光源、光谱仪探头、标准参考板和颜料样本的位置,其中光谱仪探头和光源的角位置固定在 30°不变。每个样本收集十个光谱取平均值。获取的 10 种红色系颜料的光谱曲线,如图 1 所示。

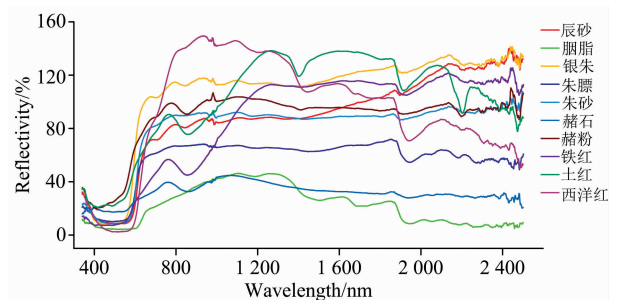


图 1 10 种红色系颜料的光谱曲线

Fig. 1 Spectral curves of 10 kinds of red pigments

1.3 数据处理

1.3.1 数据预处理

数据预处理主要是发射率校正,扫描的高光谱数据原始数字(DN)影像,可以作为辐射影像,但不能直接用于光谱分析,它首先需要反射率校正^[16]。对于朗伯曲面,作为第一近似,辐亮度(L)是目标反射率 R(目标固有信息)与图像获取期间的照明(在本研究情况下为卤素灯照明)的乘积。

$$L(\lambda) = R(\lambda)E(\lambda) \quad (1)$$

为了求解目标反射率 R,需要知道照度。为此,将校准的朗伯漫射器白板放置在成像光谱仪的视场中。在给定的照明条件下,式(2)成立

$$R_{\text{target}} = \frac{L_{\text{target}}}{L_{\text{ref}}}R_{\text{ref}} \quad (2)$$

式(2)中, R_{target} 是目标反射率, L_{target} 是目标 DN 值, L_{ref} 是白板 DN 值, R_{ref} 是白板反射率。

1.3.2 特征波段选择

特征波段选择采用光谱一阶微分方法;光谱微分可以反

映光谱曲线在某波长处的细微变化,并有助于突出曲线的变化趋势,一般较为常用的是光谱一阶微分,其计算公式表示如式(3)

$$\rho(\lambda_i) = \frac{R_{i+1} - R_{i-1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1}} \quad (3)$$

式(3)中, $\rho(\lambda_i)$ 为光谱曲线在波长 λ_i 处的一阶微分, R_{i+1} 和 R_{i-1} 分别为光谱曲线在波长 λ_{i+1} 和 λ_{i-1} 处的反射率, i 为波段序号。

1.3.3 归一化光谱指数模型

归一化是一种通过无量纲化处理来简化计算、缩小量值的有效办法,它使物理系统数值的绝对值变成某种相对值关系。归一化方法有两种形式:(1)把数据变成(0,1)或者(-1,1)之间的小数。主要是为了数据处理更加便捷快速;(2)把有量纲表达式变成无量纲表达式,便于不同单位或量级的指标能够进行比较和加权。以下为归一化光谱指数模型公式

$$\text{NDSI} = \frac{R_a - R_b}{R_a + R_b} \quad (4)$$

式(4)中, R_a 和 R_b 分别为目标颜料在特征波段 a 和 b 处的反射率值。

1.3.4 评价指标

获取了颜料的归一化光谱指数之后,还需对该光谱指数进行评价,即判断该光谱指数是否可以识别目标颜料,能否依靠此光谱指数将该颜料与其他颜料区分开来。所以为了评价颜料光谱指数的好坏,还需计算颜料光谱指数的区分度。区分度 Q 的计算如式(5)

$$Q = \left| \frac{q - W}{q} \right| \quad (5)$$

式(5)中, q 为目标颜料的光谱指数值, W 为目标颜料的光谱特征公式代入到其他颜料光谱中计算所得的指数值。

若是目标颜料的指数值与光谱特征公式在其他颜料光谱中计算得出的指数值比较得出的区分度过小(<0.5),则说明该特征波段无法很好地将目标颜料与其他颜料有效区分开来。

2 结果与讨论

2.1 特征波段选取

以辰砂为目标颜料,利用式(3)对 Savitzky-Golay 平滑后的辰砂光谱曲线求一阶微分导数值,将一阶微分导数值为0的波段,即辰砂光谱曲线的极值点作为目标波段,以此法可以初步筛选得到 i 个光谱特征波段。

将其余9种颜料在初选特征波段上对应的反射率与目标颜料在此波段上的反射率求差 $\Delta_n(i)$,即

$$\Delta_n(i) = R_n(i) - R(i) \quad (6)$$

式(6)中, n 为除去目标颜料外剩余颜料的种类,取值为1~9的整数; Δ_n 为反射率的差值; R_n 为其余9种颜料的反射率; R 为目标颜料的反射率; i 为不同的特征波段。以特征波段 i 为横坐标,反射率的差值 Δ_n 为纵坐标画差值曲线图,如图2所示。

通过图2可以看出,小于600 nm和大于2400 nm的波

段,光谱曲线相对较为混乱,对整体区分结果干扰较大,故只取600~2400 nm之间的区域进行分析运算。由差值曲线图,对于整条曲线或者曲线的绝大部分都位于 x 轴上方或下方的曲线,说明该曲线对应的颜料与目标颜料有较大的区分度,在大部分的特征波段上都可以与目标颜料明显区分,因此该曲线不做研究,删去。结果如图3所示。

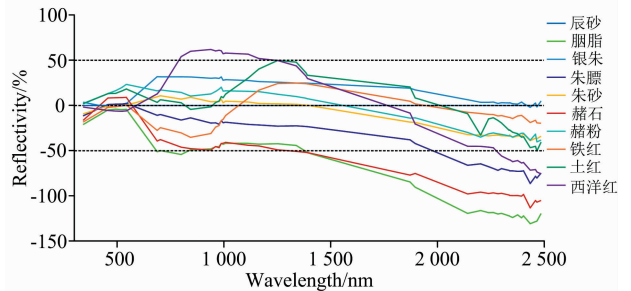


图2 以辰砂为目标颜料所绘制的差值曲线图

Fig. 2 Differential reflectivity spectral curves based on cinnabar I as a target pigment

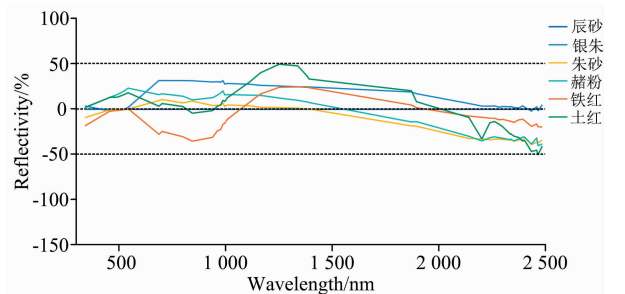


图3 删去与辰砂明显区分的颜料种类后的差值曲线图

Fig. 3 Differential reflectivity spectral curves after removing curves of pigments clearly distinguished from cinnabar I

做删去处理后,剩余的 m 条差值曲线就对应于 m 种不易与目标颜料区分的颜料,可以看到这些曲线都相对靠近 x 轴或与 x 轴有多个相交点,因而与目标颜料相近不易区分。对于这 m 种颜料,计算每种颜料在每个特征波段 i 处的反射率 $R_m(i)$ 与目标颜料反射率 $R(i)$ 的差值,即

$$\Delta_m(i) = R_m(i) - R(i) \quad (7)$$

式(7)中, R_m 为 m 种剩余颜料的反射率。

对于给定的特征波段 i ,有 m 个差值 Δ_m ,对这些差值求平方和并除以 m ,得到这一特征波段上不同颜料的反射率与目标颜料反射率的方差,即

$$\epsilon_i = \frac{\sum [R_m(i) - R(i)]^2}{m} \quad (8)$$

将上述方法计算出的不同波段的方差按照从大到小的顺序排列,选取方差较大的前4个波段作为优选的特征波段。以辰砂为例,按照上述方法,得到了2436,1256,1340和2381 nm这4个优选后的特征波段。

2.2 目标颜料光谱特征指数的构造

将优选后的4个特征波段代入式(4)可以得到6种辰砂

光谱指数

指数 1

$$CNDSI_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{2\ 436} - R_{1\ 256}}{R_{2\ 436} + R_{1\ 256}} \right) \quad (9)$$

指数 2

$$CNDSI_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{2\ 436} - R_{1\ 340}}{R_{2\ 436} + R_{1\ 340}} \right) \quad (10)$$

指数 3

$$CNDSI_3 = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{2\ 436} - R_{2\ 381}}{R_{2\ 436} + R_{2\ 381}} \right) \quad (11)$$

指数 4

$$CNDSI_4 = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{1\ 256} - R_{1\ 340}}{R_{1\ 256} + R_{1\ 340}} \right) \quad (12)$$

指数 5

$$CNDSI_5 = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{1\ 256} - R_{2\ 381}}{R_{1\ 256} + R_{2\ 381}} \right) \quad (13)$$

指数 6

$$CNDSI_6 = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{1\ 340} - R_{2\ 381}}{R_{1\ 340} + R_{2\ 381}} \right) \quad (14)$$

利用这 6 种辰砂光谱指数对 10 种红色系颜料的反射率数据进行计算，通过最小区分度和区分度平均值指标来对 6 种光谱指数进行评价，计算结果如表 2 所示。

表 2 6 种辰砂光谱指数的计算结果

Table 2 Calculation results of 6 spectral indices of cinnabar I

指数	A	B	C
CNDSI ₁	0.222 8	0.590 4	1.678 7
CNDSI ₂	0.229 7	0.560 4	1.590 3
CNDSI ₃	0.046 4	0.123 9	0.920 6
CNDSI ₄	0.007 3	0.012 2	1.538 9
CNDSI ₅	0.178 2	0.709 6	1.963 0
CNDSI ₆	0.185 2	0.667 7	1.844 3

注：A 代表辰砂光谱指数值，B 代表最小区分度，C 代表区分度平均值

Note: A represents the spectral index value; B represents the minimum discrimination and C represents average discrimination

分析六个指数计算结果可得：(1)从辰砂光谱指数的最小区分度分析，CNDSI₅ 的区分度最小值均大于其余五个指数，说明 CNDSI₅ 对于最难区分的颜料也可以做到最有效的区分。(2)从辰砂光谱指数的区分度平均值分析，CNDSI₅ 的区分度平均值在六个指数当中也是最大的，这说明在红色系颜料中，CNDSI₅ 对辰砂与其他颜料的整体区分能力最强。综合以上因素，最终选择了 CNDSI₅ 作为辰砂的光谱特征指数。

基于上述对比分析，最终选取波长 1 256 和 2 381 nm 处的反射率作为公式计算数据来源，得到的辰砂光谱特征指数为

$$CNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{2\ 381} - R_{1\ 256}}{R_{2\ 381} + R_{1\ 256}} \right) \quad (15)$$

2.3 分析验证光谱特征指数的区分能力

利用辰砂光谱特征指数对包含辰砂在内的 10 种常用红

色系颜料进行指数运算，指数值为 10 种颜料的指数计算结果，设置阈值之后，根据指数值的大小可以判断所计算颜料是否为辰砂。根据评价指标——区分度式(5)可以计算出辰砂与其他 9 种颜料的区分情况，可以进一步评价辰砂光谱特征指数在 10 种红色系颜料中对辰砂的识别情况。指数值和区分度值的计算结果如表 3 所示。

表 3 辰砂光谱特征指数在 10 种红色系颜料中的计算结果

Table 3 Calculation results of CNDSI for 10 kinds of red pigments

序号	种类	指数值	区分度
1	辰砂	0.178 2	0.000 0
2	胭脂	0.764 8	5.293 0
3	银朱	0.051 7	0.709 6
4	朱膘	0.089 4	1.501 6
5	朱砂	0.014 3	0.919 9
6	赭石	0.180 4	2.012 4
7	赭粉	0.040 4	1.227 0
8	铁红	0.006 0	0.966 2
9	土红	0.189 8	2.065 2
10	西洋红	0.351 3	2.972 0

为更直观、方便的显示计算结果，将 10 种颜料的指数值和区分度值以散点图的形式显示为图 4。

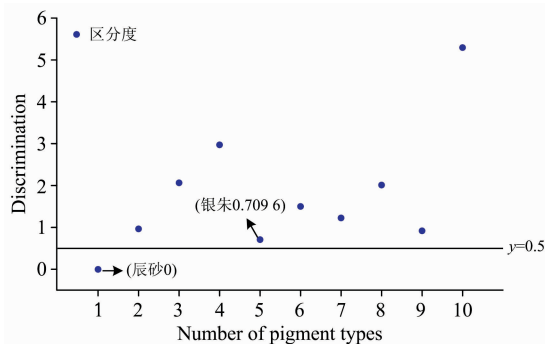


图 4 10 种红色系颜料的区分度分布情况

Fig. 4 Discrimination of 10 kinds of red pigments

从图 4 可以看到，与辰砂的区分度最小的颜料(除辰砂本身)为银朱，区分度值为 0.709 6(大于 0.5 可认为区分明显)，说明辰砂光谱特征指数对辰砂的识别能力较强，可以准确识别出辰砂颜料。

为更直观、方便的看到选取的 1 256 和 2 381 nm 特征波长在 10 种红色系颜料光谱曲线上的位置，用图 5 表示，A 和 B 分别表示光谱曲线对应 1 256 和 2 381 nm 的两个点。根据 A、B 两个点的分布可以分析 CNDSI 对辰砂颜料识别的优越性：从 A 点到 B 点可以看到辰砂的光谱反射率值有着一个较为明显的上升趋势，除此之外其余 9 条光谱曲线在两点之间的光谱反射率变化不明显或者有着明显的下降趋势，因此通过归一化指数模型公式(NDSI)结合在两点的反射率数据可以做到有效地区分。通过图 5 也可分析得出银朱与辰砂的区分度最小的原因，在 A 和 B 两点之间，银朱的光谱曲线变

化趋势与辰砂相似,但变化幅度相对较小,所以与其他颜料相比,银朱与辰砂的区分度较小,但是通过不同的变化幅度也可以将两者区分开来。

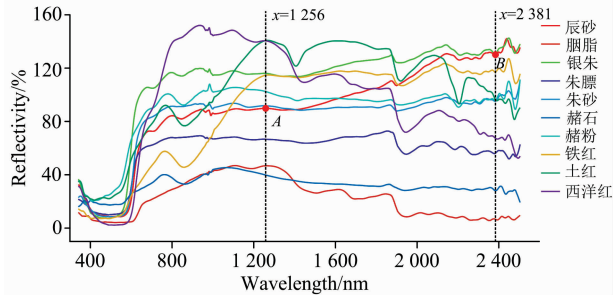


图 5 特征波长和 10 种红色系颜料光谱曲线

Fig. 5 The selected feature wavelengths and 10 spectral curves of red pigments

2.4 研究结果

基于上述构建方法,进一步对其余 9 种颜料进行了光谱特征指数的构建,最终得到 10 种红色系颜料的光谱特征指数,指数值和最小区分度的计算结果如表 4 所示。

通过表 4 可以看到,每种红色系颜料的光谱特征指数都有所不同,且在进行区分计算时,10 种颜料的最小区分度都在 0.7 以上(大于 0.5 可认为区分明显),说明以此法构建的光谱特征指数可以在 10 种红色系颜料中对目标颜料进行有效地识别。

2.5 光谱特征指数的可行性验证

为了验证光谱特征指数的有效性,我们使用表 4 所列的 10 种红色系颜料光谱特征指数在一幅含有红色颜料的古代绘画中识别提取红色系矿物颜料。由于古画本身遭到破坏(有些部分缺失),我们选择了古画的一部分作为实验区。使用不同的光谱特征指数依次在该实验区进行颜料提取,最终识别提取到辰砂和铁红两种不同的红色系颜料。图 6(a)显示

表 4 10 种红色系颜料的光谱特征指数及其指数值和最小区分度

Table 4 Spectral characteristic indices, index values and the minimum discrimination of 10 kinds of red pigments

颜料种类	光谱特征指数	指数值	最小区分度
辰砂	$CNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{2381} - R_{1256}}{R_{2381} + R_{1256}} \right)$	0.178 2	0.709 6
胭脂	$RNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{2054} - R_{2280}}{R_{2054} + R_{2280}} \right)$	0.239 5	0.724 2
银朱	$VNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{981} - R_{2241}}{R_{981} + R_{2241}} \right)$	0.048 3	0.934 3
朱砂	$ZNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{2046} - R_{2397}}{R_{2046} + R_{2397}} \right)$	0.028 9	1.157 9
朱砂	$CnNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{923} - R_{1249}}{R_{923} + R_{1249}} \right)$	0.005 7	1.541 8
赭石	$ONDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{1767} - R_{2130}}{R_{1767} + R_{2130}} \right)$	0.007 5	4.065 8
赭石	$PNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{1001} - R_{2135}}{R_{1001} + R_{2135}} \right)$	0.004 3	3.864 7
铁红	$INDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{1694} - R_{2400}}{R_{1694} + R_{2400}} \right)$	0.010 8	1.070 5
土红	$TNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{1264} - R_{1596}}{R_{1264} + R_{1596}} \right)$	0.001 3	2.991 2
西洋红	$WNDSI = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{968} - R_{1091}}{R_{968} + R_{1091}} \right)$	0.001 9	1.468 5

了实验区的可见图像,图 6(b)是使用 CNDSI 提取的辰砂区域,其中白色区域是辰砂颜料,图 6(c)是使用 INDSI 提取的铁红区域,其中白色区域是铁红颜料。

相关研究人员对故宫博物院这幅古画的实验数据进行了化学分析。使用的仪器型号是 Rigaku D/max-2400 X 射线衍射仪(日本理学)。经化学分析证实,图 6(b)和(c)提取的白色区域确实是辰砂和铁红颜料。



图 6 从 VNIR-SWIR 成像光谱数据中提取红色颜料

(a): 古画的一部分; (b): 通过 CNDSI 提取辰砂,白色区域为辰砂颜料;
(c): 通过 INDSI 提取铁红,白色区域为铁红颜料;(两者均已经化学分析验证)

Fig. 6 Cinnabar pigment extracted by using VNIR-SWIR imaging spectral data

(a): Part of the ancient painting; (b): Cinnabar pigment white areas extracted by CNDSI; (c): Iron oxide red pigment (white areas) extracted by INDSI; (Both have been verified by chemical analysis)

3 结 论

针对10种文物常用的红色系颜料,利用高光谱对目标颜料进行光谱分析。通过寻找目标颜料的光谱特征波段,构建多个归一化光谱指数,进而通过对区分度等相关指标的计算和对比分析来获得目标颜料的光谱特征指数。研究结果可以归纳如下:

基于目标颜料光谱曲线的极值点,通过计算和筛选其余颜料反射率与目标颜料反射率的方差以此来获得目标颜料的

特征波段,结合光谱反射率数据并通过指数运算和对区分度等相关指标的运算分析,最终构建了10种红色系颜料的光谱特征指数。在通过各自的光谱特征指数进行区分时,每种颜料与其他颜料的最小区分度都保持在0.7以上(大于0.5可认为区分明显),说明构建的光谱特征指数可以在10种红色系颜料中有效地识别区分目标颜料。

研究构建的光谱特征指数有别于传统其他的颜料识别方法,基于目标颜料的光谱特征构建光谱特征指数,提高了识别的准确性。同时,光谱特征指数通过简单的指数运算可快速提取目标颜料信息,能够极大地提高识别的速度。

References

- [1] Ferrari C, Foca G, Ulrici A. *Anal. Chim. Acta*, 2013, 802: 29.
- [2] Wong K K. Development of Co-Boreighted Vis-NIR-SWIR Hyperspectral Imaging Systems. *Proc SPIE*, 2014, 9104: 910405.
- [3] Harms J D, Bachmann C M, Faulring J W, et al. A Next Generation Field-Portable Goniometer System. *Proc SPIE*, 2016, 9840: 98400J-1.
- [4] Taixia W, Bo Y, Shudong W, et al. *Applied Spectroscopy*, 2020, 75(5): 571.
- [5] Nam J Y, Han K, Ji J E, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2016, 85 : 181.
- [6] Mulholland R, Howell D, Beeby A, et al. *Heritage Sci.*, 2017, 5(1): 43.
- [7] Legrand S, Vanmeert F, Van der Snickt G, et al. *Heritage Science*, 2014, 2: 13.
- [8] Liang Haida. *Applied Physics A*, 2012, 106(2): 309.
- [9] Rohani N, Salvant J, Bahaadini S, et al. Automatic Pigment Identification on Roman Egyptian Paintings by Using Sparse Modeling of Hyperspectral Images. 2016 24th European Signal Processing Conference (EUSIPCO), 2016: 2111.
- [10] WU Feng-qiang, YANG Wu-nian, LI Dan(武锋强, 杨武年, 李 丹). *The Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2014, 26: 88.
- [11] WANG Wei-chao, WANG Hui-qin, WANG Ke, et al(王伟超, 王慧琴, 王 可, 等). *Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展)*, 2018, 55(1): 416.
- [12] ZHANG Chen-feng, HU Yun-gang, HOU Miao-le, et al(张陈峰, 胡云岗, 侯妙乐, 等). *Geomatics World(地理信息世界)*, 2017, 24(3): 119.
- [13] CEN Yi, ZHANG Lin-shan, SUN Xue-jian, et al(岑 奕, 张琳珊, 孙雪剑, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(4): 1136.
- [14] SHI Ning-chang, LI Guang-hua, LEI Yong, et al(史宁昌, 李广华, 雷 勇, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2017, 29(3): 23.
- [15] LIN Shu(林 姝). *Palace Museum Journal(故宫博物院院刊)*, 2015, (4): 54.
- [16] Jiang J, Qiao X, He R. *Journal of Food Engineering*, 2016, 169: 284.

Hyperspectral Indices for Identification of Red Pigments Used in Cultural Relic

LI De-hui¹, WU Tai-xia^{1*}, WANG Shu-dong^{2*}, LI Zhe-hua¹, TIAN Yi-wei¹, FEI Xiao-long¹, LIU Yang¹, LEI Yong³, LI Guang-hua³

1. School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 211100, China

2. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China

3. The Palace Museum, Beijing 100009, China

Abstract Red mineral pigments have been widely used in ancient paintings and ancient buildings by artists. It is of great significance to correctly identify different kinds of red pigments to monitor and restore cultural relics. Traditional pigment identification mainly relies on chemical analysis, which has a slow identification speed and small identification range and will cause permanent damage to cultural relics by sampling operation. Nondestructive identification of pigments by hyperspectral technology can solve these problems well. In this study, ten red mineral pigments, namely Cinnabar I, Rouge, Vermilion, Zhi Xi, Cinnabar II, Ochre, Ochre powder, Iron oxide red, Terra Rossa and Western red, were selected as the objects of study. The original digital (DN) images of the hyperspectral data of the 10 red pigments in the band of 350~2 500 nm were obtained by using a ground object spectrometer in an optical darkroom, and the reflectance data and spectral curves which can be directly used for spectral analysis were obtained by reflectance correction. Based on the characteristics of different spectral curves of 10 red pigments, the spectral characteristic bands of the distinguished pigments, namely target pigments, were obtained by two-step screening. By taking the extreme point of the spectral curve of the target pigment as the characteristic band, the primary spectral characteristic band of the target pigment can be screened. The reflectance of the other 9 pigments corresponding to the primary spectral characteristic band was differentiated from that of the target pigment in this band. As for the difference, the sum of squares was calculated after screening outliers. Different bands correspond to different sums of squares of differences, and the first 4 bands with larger sums of squares of differences were selected as the optimized spectral characteristic bands. Based on the normalized spectral index model formula ($NDSI = (R_a - R_b) / (R_a + R_b)$, R_a and R_b are the reflectance values of target pigments at spectral characteristic bands a and b respectively), the normalized spectral index was constructed for 10 red pigments. Compare and analyze the spectral index of the target pigment and the other 9 kinds of red pigments in the same spectral characteristic band, and the difference between the spectral index of the target pigment and the spectral index of the other pigments was calculated to evaluate the different effect. For the four optimized spectral characteristic bands, six normalized spectral indexes could be constructed, and the normalized spectral index with the minimum and maximum distinctness was selected as the characteristic spectral index of the target pigment. The research result shows that the minimum discrimination between each target pigment and other pigments remains above 0.7 when the target pigments are distinguished by their respective characteristic spectral indices (more than 0.5 can be considered to be clearly distinguishable), indicating that the above method can accurately distinguish each red pigment, which is of practical significance for the rapid and accurate identification of cultural relic pigments.

Keywords Hyperspectral technology; Cultural relic; Red pigments; Spectral index

(Received Apr. 17, 2021; accepted Aug. 16, 2021)

* Corresponding authors