

## 故宫奉先殿清初彩画颜料成分分析

尤贵媚<sup>1</sup>, 章文杰<sup>1</sup>, 曹振伟<sup>2</sup>, 韩向娜<sup>1\*</sup>, 郭宏<sup>1</sup>

1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083

2. 故宫博物院古建部, 北京 100009

**摘要** 故宫奉先殿是明清两代皇帝祭祀祖先的家庙, 地位仅次于太庙。奉先殿始建于明成祖时期, 现存建筑主要建于康熙时期, 其上保留了为数不多的清初彩画, 是研究清初彩画的珍贵实物。利用显微观察、扫描电子显微镜能谱和激光拉曼光谱分析, 对取自奉先殿的彩画颜料进行分析鉴定。结果表明, 奉先殿彩画中部红色和蓝色颜料层存在分层现象, 表层颜色鲜艳明亮, 中层和下层颜色偏浅, 每层所用颜料配方不同。红色颜料有朱砂、铅丹和铁红, 绿色颜料均为氯铜矿, 蓝色颜料均为石膏, 用铅白打底。浅色颜料由主显色矿物颜料加入以铅白为主的白色颜料混合调制而成。其中浅红色由铅丹与铅白调和而成, 浅绿色由氯铜矿与铅白调和而成。浅蓝色颜料中未发现铅白, 但含有大量 Al 元素和 Si 元素, 推测含有高岭土。浅蓝色颜料有可能是由石膏与高岭土调制而成。奉先殿彩画中未发现清晚期彩画常用的合成群青、巴黎绿等颜料, 反映出奉先殿彩画的绘制年代很有可能就是档案记载的康熙年间, 之后未有大修。高岭土作为白色颜料调配浅色颜料在彩画制作中比较少见, 奉先殿彩画中高岭土的发现丰富了清代早期彩画颜料制作的资料, 具有一定的学术意义。

**关键词** 奉先殿; 彩画; 颜料分析; 拉曼光谱

**中图分类号**: K854.2

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1874-07

### 引言

故宫奉先殿位于紫禁城中轴线东侧, 景运门外, 是明清两代皇帝祭祀祖先的家庙<sup>[1]</sup>。奉先殿始建于明成祖朱棣时期, 明末毁于兵火<sup>[2]</sup>。据孙承泽《春明梦余录》记载, 奉先殿仿太庙寝殿制度规划设计, 分为前殿和后殿, 中以穿堂相连, 为“前殿后寝”格局。清顺治十三年, 奉先殿于原址重建; 康熙十八年, 奉先殿再次重建, 此后又经修缮, 但基本格局和形制未改变<sup>[3]</sup>。现存奉先殿的前殿与后殿面阔均九间, 前殿为黄琉璃瓦重檐庑殿式屋顶, 檐下绘大点金旋子彩画; 后殿为黄琉璃瓦单檐庑殿顶, 彩画形制与前殿相同<sup>[4]</sup>。

目前国内现存古建筑彩画多为清末、民国甚至建国以后重绘, 奉先殿保留了清早期彩画, 是研究清初彩画的珍贵实物资料, 具有较高的历史价值、艺术价值和科学价值。本工作通过剖面显微分析、激光拉曼光谱分析、扫描电子显微镜能谱仪等手段对取自奉先殿的6个彩画样品进行科学认知, 以为后续彩画的匠作研究和保护工作提供支持。

### 1 实验部分

#### 1.1 样品

奉先殿彩画以红、蓝、绿三色为主, 颜料样品均取自奉先殿后殿。取样信息见表1和图1(a—f), 红色、绿色和蓝色各2个。

表1 奉先殿彩画样品信息表

Table 1 Samples information of colored paintings from the Fengxian Hall

样品编号	颜色	取样位置
1	红色	后殿脊檩
2	红色	后殿脊檩
3	绿色	后殿东次间后檐
4	绿色	后殿脊檩
5	蓝色	后殿东次间后檐
6	蓝色	后殿脊檩

收稿日期: 2021-05-27, 修订日期: 2021-08-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1522404, 2020YFC1521804), 中央高校基本科研业务费(FRF-MP-20-53)资助

作者简介: 尤贵媚, 女, 1993年生, 北京科技大学科技史与文化遗产研究院硕士研究生 e-mail: ygm12345@126.com

\* 通讯作者 e-mail: jayna422@ustb.edu.cn

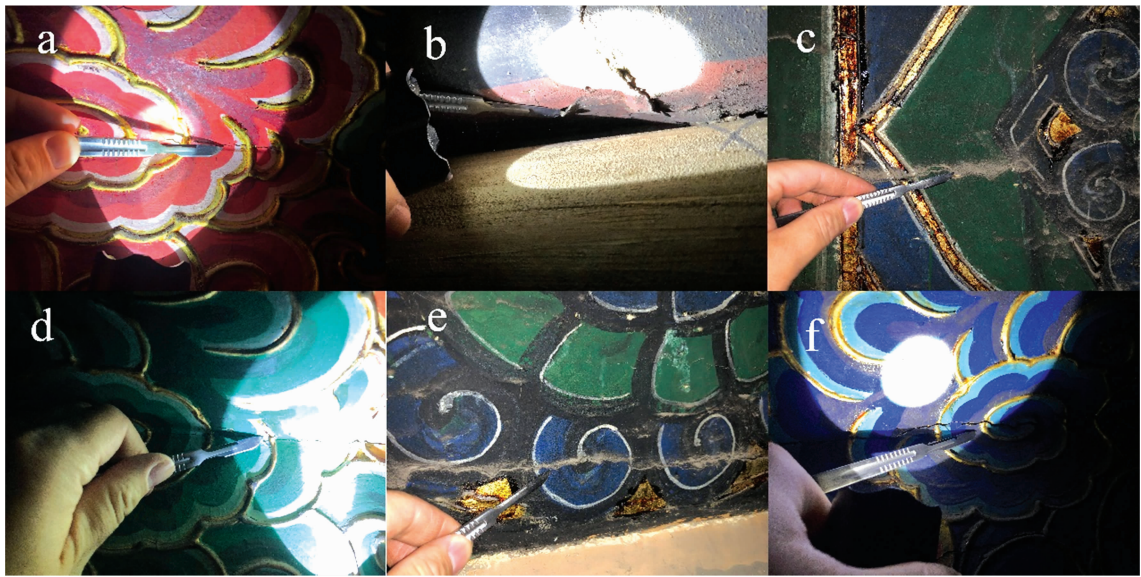


图 1 奉先殿彩画样品取样位置

(a): 1 号样品; (b): 2 号样品; (c): 3 号样品; (d): 4 号样品; (e): 5 号样品; (f): 6 号样品

Fig. 1 Sampling Position in the Fengxian Hall

(a): Pigment 1; (b): Pigment 2; (c): Pigment 3; (d): Pigment 4; (e): Pigment 5; (f): Pigment 6

1.2 仪器

(1)剖面观察：使用基恩士 VHX-6000 超景深三维视频显微镜观察样品剖面，观察倍数：200~300 倍。将彩画样品用环氧树脂包埋，固化后打磨抛光，观察样品的剖面微观结构。

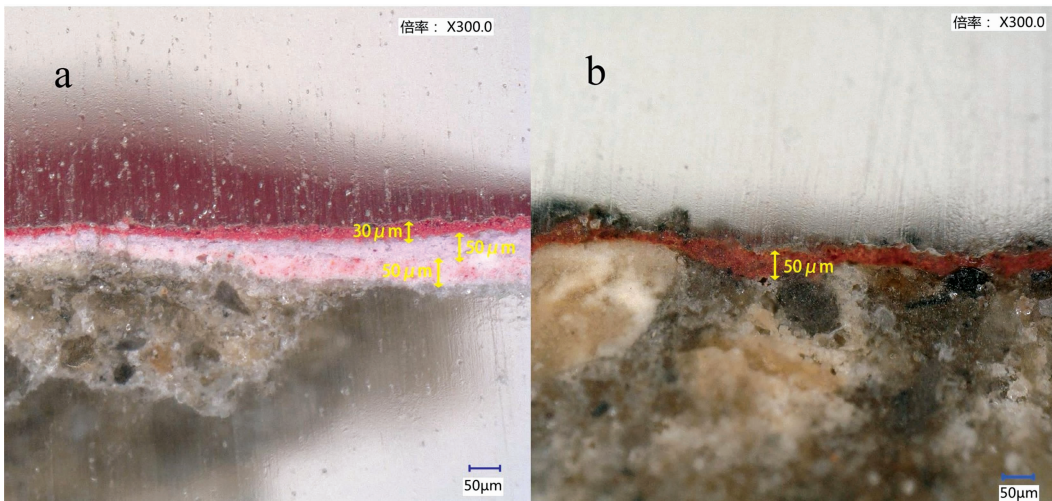
(2)颜料识别：使用 Horiba LabRAMXploRA PLUS 全自动显微共聚焦激光拉曼光谱仪，激发光波长为 532, 638 和 785 nm，扫描范围 50~4 000 cm<sup>-1</sup>。配有 Olympus 光学显微镜，使用 50 倍和 100 倍物镜，对样品进行激光拉曼光谱分析。

(3)扫描电子显微镜能谱仪(SEM-EDS)：使用 TESCAN VAGA3 XMU 扫描电镜能谱仪观察样品微观形貌并测试其主要元素含量，加速电压为 20 kV。将样品表面喷碳处理，使用扫描电镜观察微观结构并做成分分析。

2 结果与讨论

2.1 红色样品

1 号与 2 号红色样品的剖面微观结构、扫描电镜显微照片[图 2(a—d)]与拉曼谱图[图 2(e—h)]，能谱分析结果见表 2。1 号样品颜料层分为三层，表层为深红色，厚约 30 μm；中间层和底层为两种相近的浅红色，厚度基本一致，约为 50 μm。表层红色颜料主要元素为 Hg 和 S，表明表层红色颜料是朱砂(HgS)。表层颜料的激光拉曼光谱如图 2(e)所示，根据出峰位置和相对强度，确定该层颜料为朱砂，印证了能谱分析的结果。从上到下第二层和第三层浅红色颜料主要元素为铅，推测是由红色的铅丹(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)与白色的铅白[2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]混合而成。第二层和第三层颜料的激光



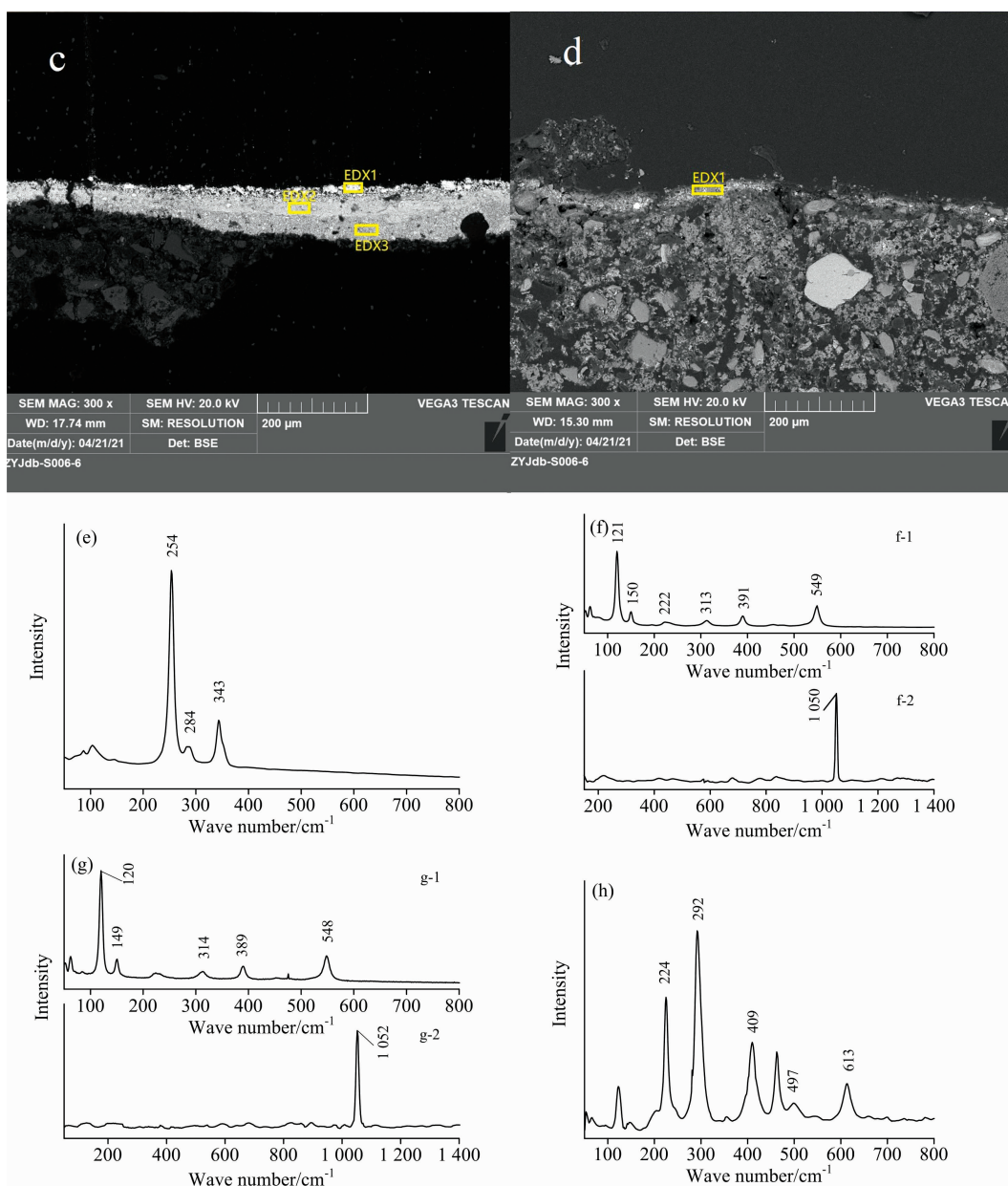


图 2 红色样品的剖面结构、扫描电镜显微照片与拉曼谱图

(a): 1号样品剖面结构; (b): 2号样品剖面结构; (c): 1号样品扫描电镜显微照片;

(d): 2号样品扫描电镜显微照片; (e), (f), (g): 1号样品拉曼谱图; (h): 2号样品拉曼谱图

Fig. 2 Cross-section microstructure, SEM images and Raman spectra of red pigments

(a): Microstructure of sample 1; (b): Microstructure of sample 2; (c): SEM images of sample 1;

(d): SEM images of sample 2; (e), (f), (g): Raman spectra of sample 1; (h): Raman spectra of sample 2

表 2 红色样品的能谱结果(Wt%)

Table 2 EDX results of red pigments(Wt%)

编号	元素							
	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Hg	Pb
1-1				17.9			82.1	
1-2	14.9							85.1
1-3	18.2							81.8
2-1	30.5	6.4	14.2		15.1	33.8		

拉曼光谱见图 2(f, g)所示。由图 2(f-1)可知, 第二层颜料含有铅丹; 由图 2(f-2)可知, 第二层颜料含有铅白。由图 2(g-1)可知, 第三层颜料含有铅丹; 由图 2(g-2)可知, 第三层颜料含有铅白, 据此判断第二层与第三层浅红色颜料均由铅丹与铅白混合而成。1号样品第二层与第三层 Pb、O 含量比例相近, 但颜色不同, 推测是由于两层颜料的颗粒大小不同, 颜料粉末颗粒越大, 颜色越深<sup>[5]</sup>。2号样品颜料层只有一层红色颜料, 厚度约 50  $\mu\text{m}$ , 能谱分析结果显示含有 Fe 元素,



推测 2 号红色样品为铁红( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )，结合样品的激光拉曼谱图出峰的位置和相对强度，确定 2 号红色样品为铁红。

### 2.2 绿色样品

3 号与 4 号绿色样品的剖面微观结构、扫描电镜显微照片[图 3(a—d)]与拉曼谱图见图 3[e, f(f1, f2)]，能谱分析结果见表 3。

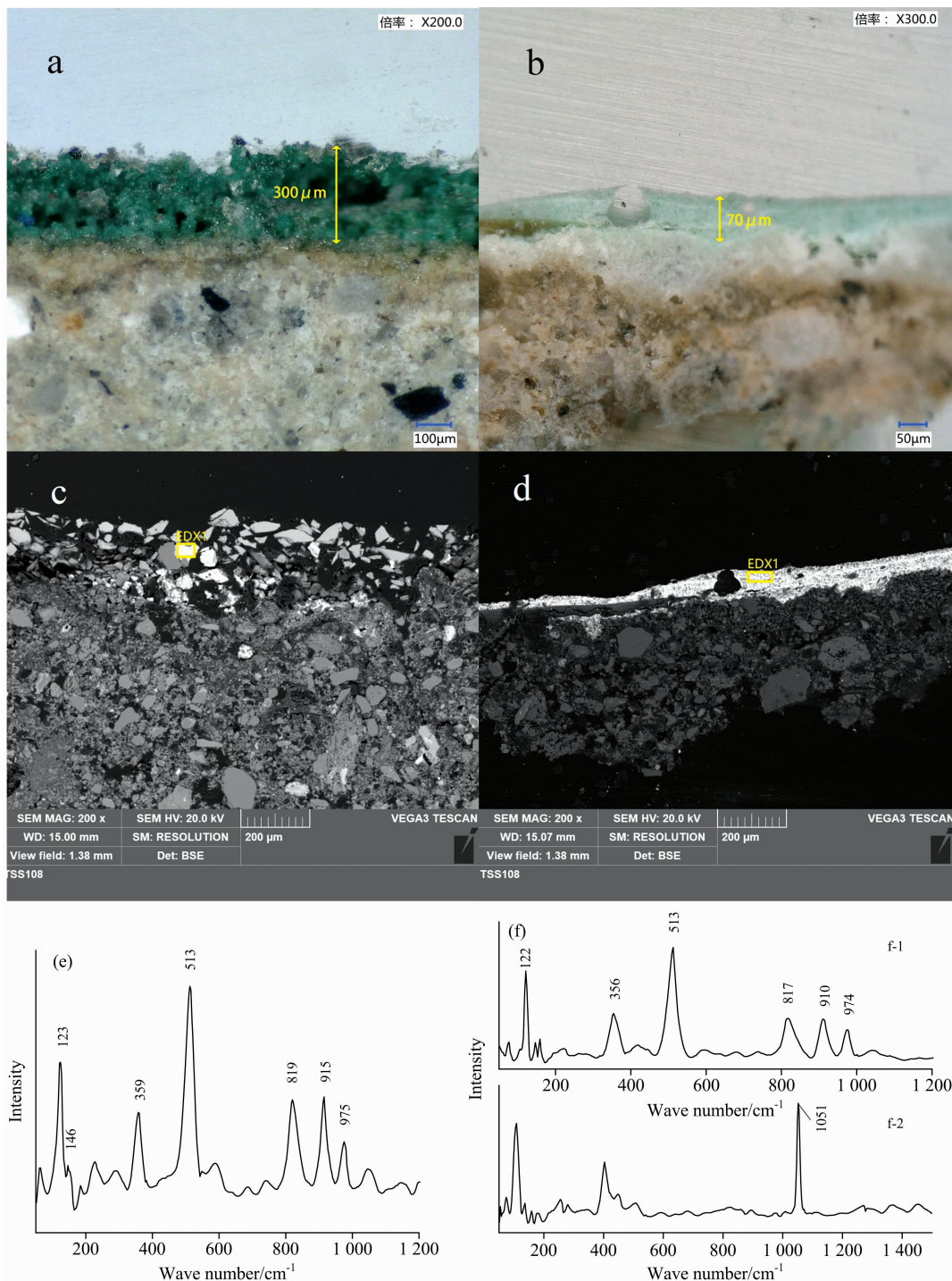


图 3 绿色样品的剖面微观结构、扫描电镜显微照片与拉曼谱图

(a)：3 号样品微观结构；(b)：4 号样品微观结构；(c)：3 号样品扫描电镜显微照片；  
(d)：4 号样品扫描电镜显微照片；(e)：3 号样品拉曼谱图；(f)：4 号样品拉曼谱图

**Fig. 3 Cross-section microstructure, SEM images and Raman spectra of green pigments**

(a)：Microstructure of sample 3；(b)：Microstructure of sample 4；(c)：SEM images of sample 3；  
(d)：SEM images of sample 4；(e)：Raman spectra of sample 3；(f)：Raman spectra of sample 4



表 3 绿色样品的能谱结果(Wt%)

Table 3 EDX results of green pigments(Wt%)

编号	元素						
	O	Mg	Si	Cl	Ca	Cu	Pb
3-1	19.3			18.9		61.8	
4-1	18.7			5.8	3.7	18.9	52.9

3号样品颜料层只有一层深绿色颜料,厚度约 $300\ \mu\text{m}$ 。3号样品主要元素为Cu和Cl,推测为氯铜矿 $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 。根据3号样品的激光拉曼光谱峰位置和相对强度,确定3号绿色样品为氯铜矿。4号样品颜料层为浅绿色,厚度约 $70\ \mu\text{m}$ 。主要元素为Pb,Cu和Cl,推测该层颜料为氯铜矿与铅白混合物,呈现浅绿色。拉曼谱见图3(f)。根据图3(f-1)的峰位置和相对强度,确定4号样品含有氯铜矿。图3(f-2)最强峰出现在 $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ ,与铅白最强峰位置一致,确定4号样品含有铅白。综合SEM-EDS与拉曼光谱分析结果,4号浅绿色颜料由氯铜矿与铅白混合调制而成。

### 2.3 蓝色样品

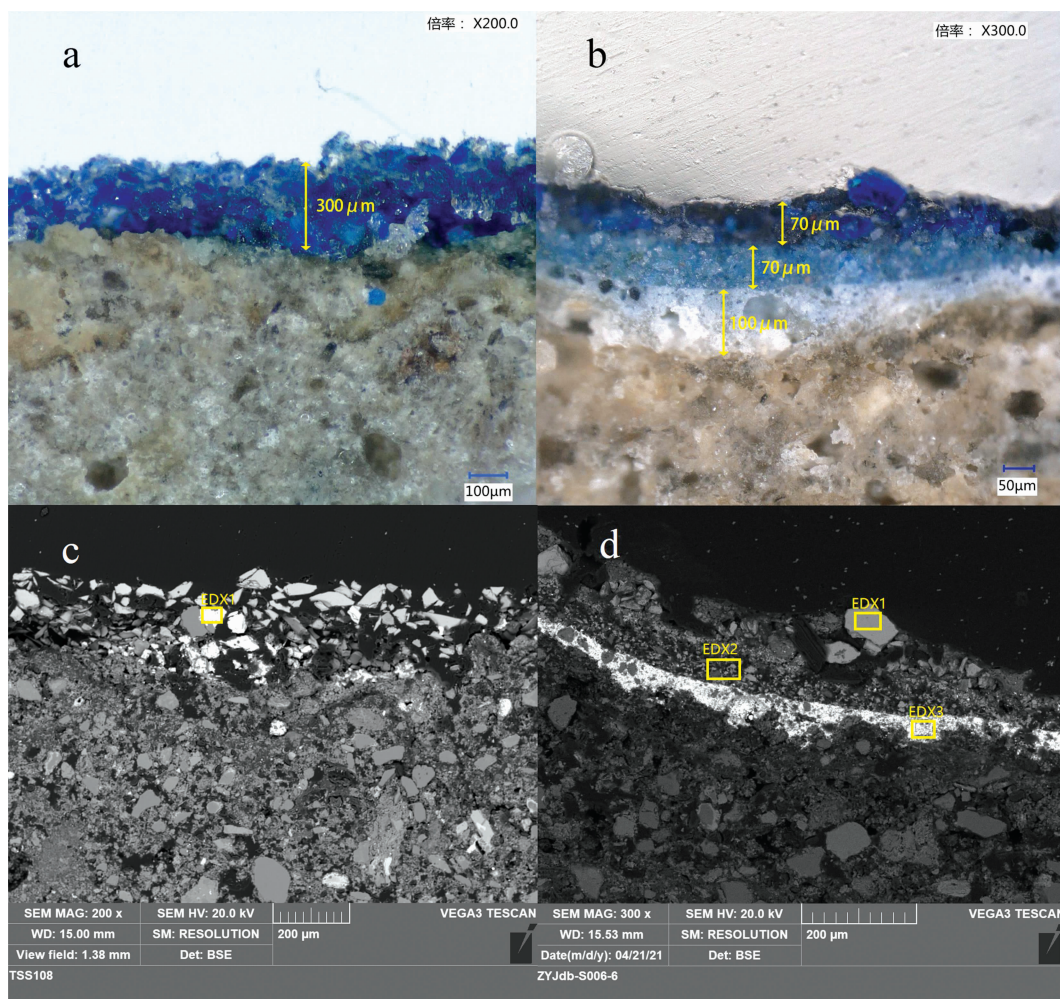
5号与6号蓝色样品的剖面微观结构、扫描电镜显微照片[图4(a—d)]与拉曼谱见图4[e, f1, f2],能谱分析结果见表4。5号样品颜料层为一层明亮的深蓝色颜料,颜料层厚约

$300\ \mu\text{m}$ 。根据5号样品的激光拉曼光谱峰位置和相对强度,可确定5号蓝色样品为石青 $[\text{2CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 。扫描电镜能谱分析结果也显示,颜料层主要元素是Cu,并且显色元素只有Cu。6号样品颜料层分为三层,从上到下分别为深蓝色、浅蓝色和白色,厚度分别约 $70, 70$ 和 $100\ \mu\text{m}$ 。根据拉曼光谱峰位置及强度,确定该样品表层与中间层蓝色颜料均为石青。表层深蓝色颜料含有大量Cu元素,证明该层颜料为石青 $[\text{2CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 。中间层浅蓝色除Cu以外,还有Al和Si等元素,推测该层颜料由石青和高岭土 $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 混合而成,以致该层呈现较浅的蓝色。底层白色主要元素为Pb,颜料应为铅白。

表 4 蓝色样品的能谱结果(Wt%)

Table 4 EDX results of blue pigments(Wt%)

编号	元素						
	O	Al	Si	K	Ca	Cu	Pb
5-1	29.4		1.6			69	
6-1	27.9					72.1	
6-2	35.7	8.8	13	3.8	4.2	34.5	
6-3	29.3				8.9		61.8



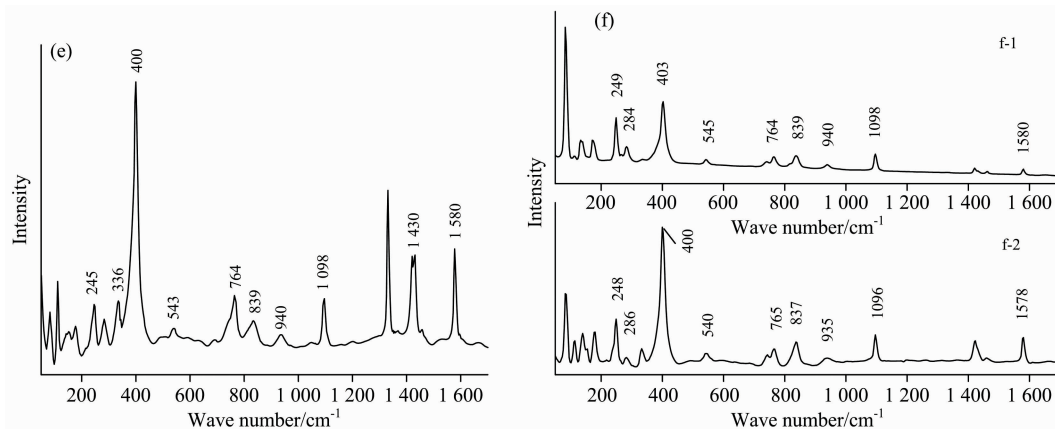


图 4 蓝色样品的剖面微观结构、扫描电镜显微照片与拉曼谱图

(a): 5 号样品微观结构; (b): 6 号样品微观结构; (c): 5 号样品扫描电镜显微照片;

(d): 6 号样品扫描电镜显微照片; (e): 5 号样品拉曼谱图; (f): 6 号样品拉曼谱图

Fig. 4 Cross-section microstructure, SEM images and Raman spectra of blue pigments

(a): Microstructure of sample 5; (b): Microstructure of sample 6; (c): SEM images of sample 5;

(d): SEM images of sample 6; (e): Raman spectra of sample 5; (f): Raman spectra of sample 6

分析结果表明, 故宫奉先殿彩画红色颜料含有朱砂、铅丹和铁红, 绿色颜料为氯铜矿, 蓝色颜料为石青, 打底或调色白色颜料为铅白和高岭土。浅红色由铅丹加铅白调和而成, 浅绿色由氯铜矿加铅白调和而成, 浅蓝色由石青加高岭土调和而成。

朱砂、铅丹和铁红三者均为古建筑彩画中常用的红色颜料, 故宫大高玄殿明清彩画就发现了铅丹、朱砂、铁红三种红色颜料<sup>[6]</sup>。氯铜矿最早发现于甘肃永靖炳灵寺石窟西秦时期的壁画, 南北朝以来在各种彩绘中广泛使用<sup>[7]</sup>, 直到清晚期合成巴黎绿传入中国后<sup>[8]</sup>, 氯铜矿才退出了绿色彩画制作的历史舞台。在故宫大高玄殿、故宫慈宁花园林溪亭明清彩画以及曲阜启圣殿清中期彩画都发现了氯铜矿, 清晚期之后再无踪影<sup>[6, 9-10]</sup>。石青作为蓝色颜料广泛应用于壁画和彩画中, 晚清时期, 合成群青传入中国, 全国大部分地区彩画几乎都用合成群青, 石青被取代<sup>[11]</sup>。故宫南薰殿明代彩画和东华门清初彩画都使用了石青作为蓝色颜料<sup>[12-13]</sup>, 而故宫咸福宫、景福宫等清晚期彩画都使用了合成群青, 未发现石青。奉先殿彩画中所用蓝色和绿色颜料均为传统天然矿物颜料, 而不是清晚期流行的合成颜料, 说明奉先殿彩画的绘制年代很可能就是档案记载的康熙年间, 之后未有大修。

在天然矿物颜料中添加白色颜料以调配浅色颜料的工艺自古就有, 如山西高平开化寺北宋末期彩画的浅绿色颜料即为深绿色颜料与白色颜料混合而成<sup>[5]</sup>。在明清古建筑彩画中, 这种做法也较为常见, 如故宫慈宁宫花园林溪亭浅绿色

即为铅白与氯铜矿调和而成, 浅红色由铅白与朱砂调和而成<sup>[9]</sup>。奉先殿彩画浅红色颜料由铅丹与铅白调和而成, 浅绿色颜料由氯铜矿与铅白调和而成, 但浅蓝色颜料中未发现铅白, 而含有大量 Al 元素和 Si 元素, 推测含有高岭土  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , 浅蓝色颜料很有可能是由石青与高岭土调制而成。高岭土作为白色颜料在清代彩画中比较少见, 常见于古代壁画中, 如云冈石窟 12 号窟清代壁画的各色颜料中都含有少量高岭土<sup>[14]</sup>。本工作在奉先殿彩画中发现高岭土调色, 丰富了清代建筑彩画颜料制作的资料, 具有一定的学术意义。此外, 奉先殿彩画未发现清晚期常用的合成群青、巴黎绿等颜料, 说明奉先殿在康熙之后很有可能未有大修。

### 3 结论

(1) 奉先殿彩画制作多有分层结构, 显色颜料使用的是无机矿物, 浅色颜料是由矿物颜料混合铅白调制而成。

(2) 奉先殿彩画中发现用高岭土作为白色调色颜料, 在清代彩画制作较为少见。

(3) 奉先殿彩画未发现清晚期常用的合成群青、巴黎绿等颜料, 从侧面证实奉先殿康熙之后很可能没有经历过大修。本研究是对奉先殿彩画的初步分析, 限于取样量和取样位置, 本研究为探索性工作, 所得结论为初步研究成果。

### References

- [ 1 ] JIANG Shun-yuan(姜舜源). Palace Museum Journal(故宫博物院院刊), 1987, (3): 15.
- [ 2 ] XU Yi-lin(许以林). Palace Museum Journal(故宫博物院院刊), 1989, (1): 70.
- [ 3 ] LIU Hong-wu(刘鸿武). Historical Archives(历史档案), 2009, (3): 53.
- [ 4 ] WANG Zi-lin(王子林). Journal of Gugong Studies(故宫学刊), 2018, (1): 295.



- [ 5 ] LI Lu-ke, SHI Yi-yuan, SONG Wen-wen(李路珂, 石艺苑, 宋文雯). *Palace Museum Journal*(故宫博物院院刊), 2021, (4): 65.
- [ 6 ] LEI Zhong-bin, WU Yu-qing, ZHANG Tao, et al(雷中宾, 吴玉清, 张 涛, 等). *Surface Technology*(表面技术), 2017, 46(2): 8.
- [ 7 ] ZHANG Xi-huan(章西焕). *China Non-Metallic Mining Industry Herald*(中国非金属矿工业导刊), 2020, (4): 10.
- [ 8 ] XIA Yin(夏 寅). *Wenbo*(文博), 2009, (6): 342.
- [ 9 ] LI Yue, LIU Meng-yu(李 越, 刘梦雨). *Palace Museum Journal*(故宫博物院院刊), 2018, (6): 45.
- [10] LI Jing(李 晶). *Scientific Research on Chinese Cultural Relics*(中国文物科学研究), 2014, (4): 86.
- [11] JI Juan, ZHANG Jia-feng(纪 娟, 张家峰). *Dunhuang Research*(敦煌研究), 2011, (6): 109.
- [12] LI Jing, WU Yu-qing, WANG Ju-lin(李 静, 吴玉清, 王菊琳). *Urban Construction Theory Research*(城市建设理论研究), 2019, (17): 184.
- [13] YANG Hong, LIU Meng-yu(杨 红, 刘梦雨). *Journal of Gugong Studies*(故宫学刊), 2016, (1): 221.
- [14] ZHOU Guo-xin(周国信). *Coatings Industry*(涂料工业), 1990, (4): 43.

## Analysis of Pigments of Colored Paintings From Early Qing-Dynasty Fengxian Dian in the Forbidden City

YOU Gui-mei<sup>1</sup>, ZHANG Wen-jie<sup>1</sup>, CAO Zhen-wei<sup>2</sup>, HAN Xiang-na<sup>1\*</sup>, GUO Hong<sup>1</sup>

1. Institute for Cultural Heritage and History of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. The Ancient Architecture Department of the Palace Museum, Beijing 100009, China

**Abstract** Fengxian Dian is an ancestral worship hall inside the Forbidden City where the emperor's family of the Ming and Qing Dynasties offered sacrifices to their ancestors, ranking second only to the Imperial Ancestral Temple (Tai Miao). Fengxian Dian was built in the Ming Dynasty and destroyed at the end of the Ming Dynasty. It was reconstructed during the reign of Shunzhi in the Qing Dynasty, and the existing buildings were mainly built in the Kangxi period, which is recorded in the archives. Fengxian Dian preserves a few extant colored paintings of the early Qing dynasty, which is the precious material to study the decorative paintings art in this period. The pigment samples from the Fengxian Dian were analyzed and identified for the first time using microscopic observation, laser Raman spectroscopy and SEM-EDS. The results show that there is a stratification phenomenon in some red and blue color layers. What's more, the color of the surface layer is brighter, while the color of the middle layer and the lower layer is light, and the pigment formula used in each layer is different. The red pigments are vermilion (HgS), red lead (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and red ochre (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), green pigment is atacamite [CuCl<sub>2</sub> · 3Cu(OH)<sub>2</sub>], blue pigment is azurite [2CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>], white pigments are lead white [2PbCO<sub>3</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub>]. Light color pigment is mineral pigments mixed with white pigment dominated by lead white. Among them, the light red color pigment is composed of red lead and lead white, and the light green color pigment is made of atacamite and lead white. However, no lead white is found in light blue, and kaolin [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] is speculated because of many Al and Si elements present. The light blue color pigment is probably composed of azurite and kaolin. The absence of synthetic pigments such as ultramarine and emerald green, which were commonly used in the late Qing dynasty, confirms no major reparation of the polychrome paintings in Fengxian Dian after the Kangxi period. It is rare to use kaolin as the white pigment to confect light pigments. The discovery of kaolin in colored paintings of Fengxian Dian has enriched the materials of pigment production of the early Qing Dynasty, which have certain academic significance.

**Keywords** Fengxian Dian; Colored painting; Pigment analysis; Raman spectroscopy

(Received May 27, 2021; accepted Aug. 10, 2021)

\* Corresponding author