

偏光显微粉末法在秦俑、汉阳陵颜料鉴定中的应用

夏寅, 周铁, 张志军

(秦始皇兵马俑博物馆, 陕西临潼 710600)

摘要: 为探索偏光显微粉末法在颜料鉴定中的应用, 利用该方法并辅以显微化学法, 对采自秦俑和汉阳陵等地颜料的晶体颗粒的大小、形状、颜色、表面形态、折射率、双折射率和消光性等光学性质分别进行了测定。结果表明, 鉴定出秦俑样品中有10种颜料, 汉阳陵中有5种颜料, 且秦俑的紫色颜料中加入的朱砂与汉阳陵相比颗粒较大数量也较多。说明了该方法可鉴别古代无机和有机颜料, 并可望用于岩石、陶瓷、锈蚀物等方面的分析。

关键词: 秦俑; 偏光显微粉末法; 显微化学法; 颜料鉴定

中图分类号: G262 K854.2 **文献标识码:** A

1 前言

对古代器物 and 绘画作品颜料的鉴定, 可以使考古工作者了解当时当地的经贸、文化以及科技发展等情况; 也可以帮助文物保护修复人员选择恰当的保护修复材料。尽管目前已经有 XRD、SEM (EDX)、XRF、FT-IR 等分析方法, 可以较为准确地分析出颜料的成分与结构, 但对于大多数的文博单位来说, 置办这些昂贵的仪器设备是不太现实的。如将样品直接送到研究院所中, 如果具体分析人员对于文物了解不够的话, 很可能会漏掉样品中考古和保护工作者感兴趣的一些信息。然而利用偏光显微镜鉴定和研究颜料恰恰可以避免这一情况的发生, 借助它稍微有条件的博物馆即可以完成颜料的采样、制样、分析和数据输出等全过程, 从而同样达到了颜料的研究分析目的。事实上, 相对于衍射等方法, 偏光显微粉末法对样品的需要量很小, 理论上甚至可以达到皮克 ($1\text{pg} = 10^{-12}\text{g}$) 和纳克 ($1\text{ng} = 10^{-9}\text{g}$) 级^[1]。

国外的文物保护单位也十分重视利用偏光显微镜, 甚至将其作为保护修复实验室的基本配置, 一些国外的修复专业还专门设立了偏光显微课程。正如保护学科的交叉性一样, 具备显微化学、光学和晶体学等背景知识对掌握好偏光显微镜是必不可少的。本文介绍偏光显微粉末法在秦俑彩绘颜料鉴定中的应用。

2 器材和样品制备

2.1 仪器和材料

Leica DMLSP 偏光显微镜; Leica Wild 体视显微镜; MeltmountTM 固封树脂; 巴斯德滴管; 直头和弯头钨针; 异物镊; 载玻片; $\phi 12$ 盖玻片; 加热台; 擦拭纸; 无水乙醇, 甲醇, 丙酮; 黑色油性笔。

2.2 样品制备

2.2.1 取样 尽管该方法取样量非常少, 甚至可以做到取样前后视觉上分辨不出的程度, 但出于保护的原则, 仍应该在器物的隐蔽部位或是彩绘保存状况不好的部位采样, 并做好采样点位置记录; 采样时根据器物彩绘状况, 借助体视显微镜先用毛刷洗耳球或无水酒精除去表面灰尘和杂质, 然后直接制样。

2.2.2 制样过程 1. 用丙酮擦拭载样面; 2. 用黑色油性笔在背面标出载样区域; 3. 借助体视显微镜, 用洁净的钨针取样到载玻片的载样区域, 取样量达到视觉可见即可 (大约 $1\text{ng} - 100\text{ng}$); 4. 根据样品的离散状况, 滴加丙酮、无水乙醇或甲醇至样品边缘后, 用钨针研匀样品至溶剂完全挥发, 形成中部集中向外扩散的圆形观察面; 5. 镊取盖玻片至样品上, 放于加热台上, 加热至 $90 - 100^\circ\text{C}$; 6. 在加热台上, 吸取固封树脂沿盖玻片一侧缓慢完全渗满整个盖玻片; 7. 待冷却后, 即可在偏光显微镜下观察。

3 秦俑典型颜料的鉴定

对于秦俑表面颜料层的物质成分, 从 20 世纪 80

年代末李亚东、单炜、Cristoph Hem 和韩汝玢等诸位学者先后采用了 X 射线荧光、X 射线衍射、原子发射光谱、红外光谱、能量色散 X 射线荧光等方法进行了多次分析鉴定^[2]。但恰恰是方便快捷的偏光显微镜粉末法, 是在秦俑博物馆与德国巴伐利亚文物保护局合作以后才被广泛应用的。事实上该法的应用, 使得博物馆修复每一件彩绘文物之前进行颜料分析工作成为可能。

3.1 偏光显微粉末法的原理和方法

偏光显微镜装有两个可产生平面偏光(只在一定方向上振动的光波, 称为偏振光)的偏光片, 根据晶体光学原理, 通过可见偏振光透过晶体产生的光学性质及其常数测定, 从而达到鉴定目的。

一般来说, 该方法是通过分辨晶体的大小、形状、颜色、表面形态、折射率和双折射率等性质来鉴别颜料。现简述如下:

1) 颜色。色彩是颜料鉴定的出发点, 通过它可以先将鉴定的范围缩小。W. C. McCrone^[1]列出了 8 种红色颜料, 10 种黄色颜料, 7 种蓝色颜料, 7 种绿色颜料, 9 种白色颜料以及 6 种黑色颜料等; 但是如果颜料颗粒很小, 其晶体对光的吸收很少, 或显示为无色, 则需要显微化学法辅助鉴定, 甚至需要 XRD、SEM (EDX) 等分析方法的协助。

2) 形状。有圆、有棱角和针状等形态。通过颜料颗粒的形状, 除可以进一步缩小鉴定的范围外, 还有助于了解颜料是有机物还是无机矿物, 因为一般有机物呈现圆形且没有晶体显著的棱角(图 1, 见彩版插页 4); 还可以明确所分析的粉末是颜料, 或仅仅是可以作为颜料的矿物(图 2, 见彩版插页 4; 图 3, 见彩版插页 4), 即可以了解到晶体的形成过程和状况。

3) 尺寸。通过目镜上的刻度标尺来量取晶体大小, 一般的做法是在多个视域内找到大颗粒的尺寸范围和小颗粒的尺寸范围, 并初步确定各自的百分率。一般人造颜料的大小均一, 且颗粒较小(图 4, 见彩版插页 4); 而天然矿物的大小是不均一的(图 5, 见彩版插页 4)。

4) 集团形态。集团形态有树枝状、球粒状、星状、球状、纤维状。

5) 折射率。确定晶体的折射率对鉴定矿物颜料是非常有用的。我们选用固封剂 MelmountTM的原因是因为它的折射率(见表 1) ($n_D = 1.662$) 处于在大多数矿物颜料折射率的中间, 它可作为一种标尺。一般可通过提升镜筒贝克林法, 微小颗粒减小光阑法以及检偏镜插入施罗德·范·德·科克法来^[3](图

6, 可见同方向晶体边缘加深; 图 7, 可见逆方向晶体边缘加深, 两图见彩版插页 4) 推断晶体的折射率是大于还是小于 1.662; 然后观察是否有明显的黑色边缘来判别晶体与固结剂折射率的差距。表 1 列出了一些常用的固结密封树脂的折射率。

表 1 常用固结密封树脂一览表^[4]
Table 1 Some mounting media^[4]

固封剂名称	折射率
Melmount TM	1.662
Aroclor5442	1.66
Pemount	1.54
Canada Balsam	1.53
白 Karo 糖浆	1.42

6) 消光性。在正交偏光下旋转载物台, 非等轴晶体会呈现明暗不同的变化, 称之为消光现象(图 8, 见彩版插页 4); 图 9, 见彩版插页 4)。许多颜料具有特定的消光性, 也大大增加了鉴定的可靠性: 如铅丹的蓝绿色异常消光使得与朱砂区别开来, 骨白的典型条纹状平行消光使我们一眼可以把它从视域中剔选出来。秦俑典型颜料光性一览表见表 2 所示。

表 2 秦俑典型颜料光性一览表
Table 2 Optical characteristics of Qin terra cotta figures' pigments

颜料名称	光 性				
	颜色	尺寸/ μm	折射率	双折射率	消光性
朱砂	红	1-30	2.81, 3.14	0.33	4 次消光 显示出桔红的多色性质
铅丹	红	1-10	2.4	-	绿、蓝异常消光
石绿	绿	1-50	1.66, 1.88, 1.91	0.25	条纹状 4 次消光, 并有无色到绿色多色性
石青	蓝	1-50	1.730, 1.754	0.016	4 次消光
铅白	无色	1-10	1.836	0.15	4 次消光(六边形)
	黄	10-50	1.94, 2.09	0.007	
骨白	无色	1-20	1.644, 1.651	-	平行消光
紫色硅酸铜钡	紫	1-5	1.73	0.20	4 次消光
一氧化铅	黄	1-100	2.51, 2.61, 2.71	-	4 次消光
炭黑	黑		-	-	-

3.2 显微化学法

作为单纯利用光性来鉴定颜料的方法, 显微化学法作为辅助手段应用已有 100 多年的历史^[5], 借此我们可以进一步确认之前得出的结论, 限于篇幅仅以朱砂为例介绍显微化学方法。

在试样上滴加按 3:1 的比例混合的浓盐酸和浓硝酸溶液并加热, 反应生成 HgCl_2 白色晶体, 如果反应缓慢进行, 可见在滴加液的边缘形成树枝状晶体(该法可溶解朱砂晶体颗粒, 而对铁红不起作用); 为进一步证实, 可再做以下实验: 在上面试验残留下的

白色晶体旁边 1mm 处滴加直径约 2mm 的蒸馏水,在该蒸馏水加入少量的醋酸钴粉末(或其它可溶性钴盐)和一两颗硫氰化钾晶体,使其自然接触到 HgCl_2 白色晶体,发生反应,镜下观察可见到亮蓝紫色色柱状或树枝状 $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 晶体(图 10, 见彩版插页 4)。

4 讨 论

由于偏光显微粉末法可以根据晶体的结构分析颜料颗粒,所以在无机颜料鉴定方面与只是单纯分析元素的 SEM(EDX)和 XRF 等方法相比,具有更加快捷准确的优势,另外它还可以结合显微化学法鉴定出象藤黄(图 1)、靛蓝等有机颜料,以及炭黑、钴

蓝、苏麻离青等无定形物质;它可以通过晶体的大小、形状判断物质颗粒的来源及形成过程,这样就比 XRD 只单纯分析出晶体结构优越:例如青铜器锈蚀可同样生成石绿、石青和氯铜矿,但由于形成方式不同而在镜下呈现出不同的晶体外形,从图 2、图 3 可看到锈蚀产物的石绿与颜料石绿有着不同的晶形。

通过偏光显微粉末法我们还可以比较不同地域、不同时代所用颜料的异同,表 3 中列出了四地的颜料应用情况,鉴于目前已有的材料,我们只做了秦俑汉阳陵的颜料对比情况:例如,紫色颜料(显色晶体为紫色硅酸铜钡或称为“汉紫”),秦俑的紫色中混入的朱砂要比汉阳陵的要多得多,且汉紫的颗粒也大得多(图 11, 见彩版插页 4;图 12, 见彩版插页 4)。

表 3 颜料应用比较表
Table 3 Comparison of different archeological sites

颜料名称	颜料来源			
	秦陵兵马俑 ^[2]	汉景帝阳陵	敦煌石窟 ^[6]	唐墓壁画 ^[7]
朱砂 HgS	✓	✓	✓	✓
铅丹 Pb_3O_4	✓		✓	✓
铁红 Fe_2O_3	✓	✓	✓	✓
石绿 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$	✓		✓	✓
氯铜矿 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$			✓	✓
石青 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$	✓	✓	✓	✓
青金石 $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}(\text{Al}, \text{Si})_{12}(\text{O}, \text{S})_{24}[\text{SO}_4, \text{Cl}_2(\text{OH})_2]$			✓	✓
铅白 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	✓		✓	✓
骨白 $^*\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	✓	✓		
云母 $\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$			✓	
紫色硅酸铜钡 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$	✓	✓		
雄黄 AsS			✓	
雌黄 As_2S_3			✓	
密陀僧 PbO	✓		✓	✓
赭石 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$				✓
炭黑 C	✓		✓	✓

*骨白: 由动物的骨骼灼烧而成, 主要成分为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, 另有少量的 CaCO_3 等

5 结 语

综上所述, 偏光显微粉末法应该在颜料分析中占有重要地位, 或者作为鉴定过程中的第一步工作来做。与许多分析方法一样, 该方法也需要大量的知识背景, 即分析人员需要积累相关的化学、晶体学、颜料学等知识并进行大量的实践工作, 可是一旦掌握, 它将解决其它仪器分析所不能解决的许多问题。

参考文献:

[1] McCrone, W. C. The microscopical identification of artists' pigments. [J]. IIC - CG, 1982, (182): 11 - 34.
[2] 张志军. 秦始皇陵兵马俑文物保护研究[M]. 西安: 陕西人民教育出版社, 1998. 61 - 68.
ZHANG Zhi-jun. Study on conservation of Qin terra cotta army [M]. Xi'an Shaanxi People Education Press, 1998. 61 - 68.
[3] Feller R L, Bayard M. Terminology and procedures used in the systematic examination of pigment particles with the polarizing microscope [A]. In: Feller R L. Artists' pigment [M], Vol 1. Oxford University Press, 1986. 285 - 298.
[4] Loveland R P. Characteristics and choice of photographic materials for photomicrography [J]. Microscope, 1971. 19: 177 - 203.
[5] Chamot E M, Mason C W. Chemical methods and inorganic qualitative analysis [A]. In: Handbook of chemical microscopy [M], 2nd ed. Vol. 2.

New York: John Wiley and Sons Inc, 1940.

[6] 王进玉. 敦煌石窟全集[M] . 科学技术画卷[A] . 香港: 商务印书馆, 2001. 175 - 185.

WANG Jin - yu. The complete collection of Dunhuang Grottoes[M] . Vol. Science and Technology[A] . Hong Kong: The Commercial Press, 2001. 175 - 185.

[7] 张群喜. 唐墓壁画颜料的分析与研究[A] . 见: 陕西历史博物馆 编. 唐墓壁画研究文集[M] . 西安: 三秦出版社, 2001. 411 - 419.

ZHANG Qun - xi. Analysis and research on wall painting' s pigments of Tang tombs[A] . In: Shaanxi Historical Museum ed. Research on wall painting of Tang tombs[M] . Xi' an: Sanqin Press, 2001. 411 - 419.

Application of powdered samples polarized light microscopy
in identification of artists' pigments

XIA Yin, ZHOU Tie, ZHANG Zhi - jun

(Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang, Lintong Shaanxi 710600, China)

Abstract: This article briefly introduces the process of identifying and distinguishing pigments with the different particle optical characteristics using polarized light microscope. The characteristics of Qin terra cotta figures' pigments are given and comparison with several famous archaeological sites is outlined. Helped with powdered samples polarized light microscopy and micro - chemistry, ancient inorganic and organic pigments can be identified and rock, ceramic, corrosion product can also be studied.

Key words: Qin terracotta figures; Powdered samples polarized light microscopy; Micro - chemistry; Pigment identification

° 文 摘 °

用中子活化分析表面和核心样品探索古陶器中次沉积元素的变化

古陶瓷在埋藏在土壤中的其间, 化学成分如何保持这个问题, 在考古起源领域是非常热门的。在测定中可以运用次生沉积元素变化的机理, 当分类化学数据时, 那种化学变化过程基本上用三种不同方法研究: ①比较研究法, 如不同工场产品的差别可认为是变化过程的结果; ②用已知成分的实验试样进行类似实验, 在不同条件下, 如在成分上偏离原样品成分, 可认为是天然变化过程; ③测量剖面或表面-核心样品, 如果测得陶碎片表面与核心样品不同的成分, 可以作为在地下埋藏期间变化的直接评价。

本工作中子活化分析表面和核心的 38 个陶瓷样品, 样品表面被腐蚀。每个样品从表面和核心各取一个样品。先把表面的顶部去掉一层, 然后用金钢钻在表面钻取粉末样品, 再在同一地点钻深到核心, 钻取粉末样品, 两份样品放在同一反应堆管道中经中子辐照, 然后分析表面和核心样品的元素变化。最引人注目的结果是: 从一个过滤液中, 样品表面发现有 Ca; 一组碱金属有强的 Cs 和 Rb 变化; 稀土元素在表面和核心样品间变化更强烈, Ta 和 Hf 更小。而相对变化值 Ta 和 Hf 比稀土元素更大。以上的变化或偏差可能是一个次沉积元素变化过程。

本研究表面, 古陶瓷器腐蚀表面次沉积元素变化可以导致化学成分数据的改变, 并严重地影响统计组排序。从 Bonn 所测的元素中, 对这个变化过程最强影响的是 Ca、碱金属 Cs, Rb, K 和 Na, 它们在表面样品中强烈地减少; 此外, 稀土元素, 特别 Sm, Eu 和 La 也有较大的影响。

钱俊龙摘编自《Archaeometry》2004, 46(1)



图1 藤黄X100 单偏光
Fig.1 GambogeX100 single polar



图2 石绿(颜料)X200 单偏光
Fig.2 Malacite (pigment) X200 single polar



图3 石绿(锈蚀物)X200 正交偏光
Fig.3 Malacite(corrosion product)X200 cross polar

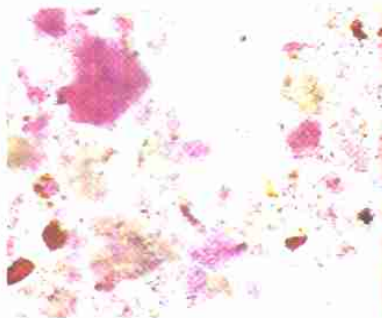


图4 银朱 X400 单偏光
Fig.4 Vermilion(artificial) X400 single polar

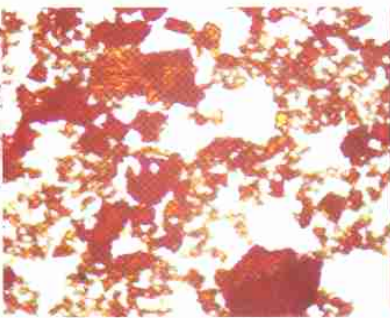


图5 朱砂 X400 单偏光
Fig.5 Cinnabar X400 single polar

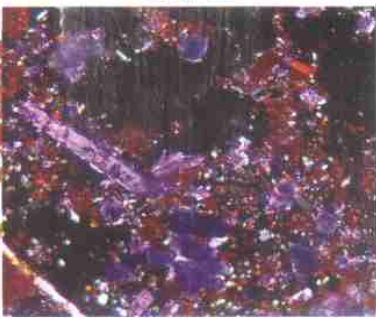


图6 珊瑚粉 X200, $n<1.662$
Fig.6 Coral powderX200, $n<1.662$

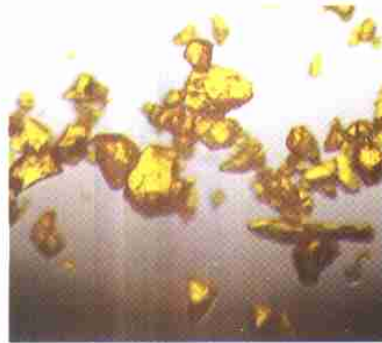


图7 雄黄 X400, $n>1.662$
Fig.7 Realgar X400, $n>1.662$

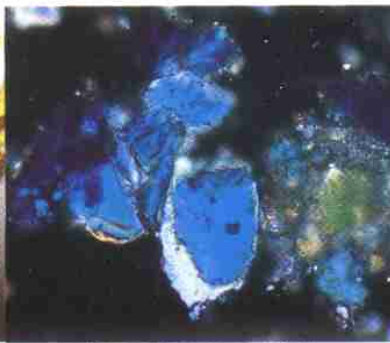


图8 石青 X400 正交偏光
Fig.8 Azurite X400 cross polar

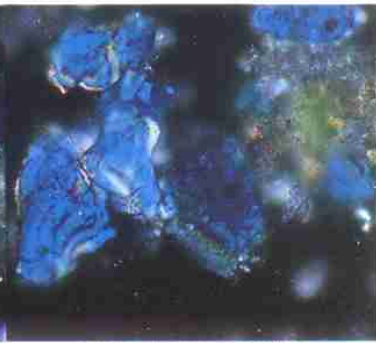


图9 石青 X400 正交偏光
图8样品旋转45度
Fig.9 Azurite X400 cross polar
turn 45 in Fig.8

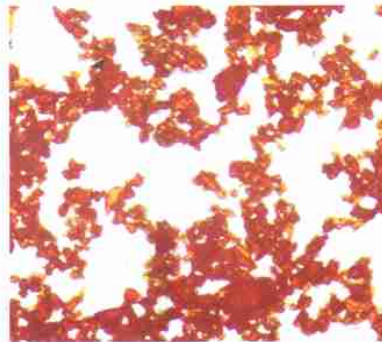


图10 朱砂的显微化学 X400 单偏光
Fig.10 Micro-chemistry technique of
vermilion X400 single polar



图11 秦俑的紫色颜料 X400单偏光
Fig.11 Purple pigment of Qin
terra vcotta figures X400 single polar



图12 汉阳陵的紫色颜料 X400单偏光
Fig.12 Purple pigment of Han yuan
tomb X400 single polar