

文章编号: 1005-1538(2012)02-0038-06

广西南明花山岩画颜料胶结材料分析研究

孙延忠¹, 王志良¹, 魏书亚²

(1. 中国文化遗产研究院, 北京 100029; 2. 维也纳艺术学院, 奥地利)

摘要: 花山岩画是研究我国百越民族古代社会历史的重要资料。岩画颜料中胶结材料分析是判断岩画制作工艺、岩画颜料脱落、褪色原因以及岩画病害治理的重要依据。本工作利用三维视频显微镜和材料显微镜、红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、气相色谱质谱仪(GC-MS)等,主要分析了花山岩画颜料胶结物成分。结果表明,岩画颜料胶结材料为植物性粘合剂;颜料样品中含有分布均匀的草酸钙,草酸钙的形成与颜料使用植物性粘合剂有关。

关键词: 岩画; 颜料; 胶结材料

中图分类号: K879.49 文献标识码: A

0 引言

花山岩画位于广西壮族自治区宁明县耀达乡左江支流的明江右岸,距今2400~1600年之间,是研究我国百越民族古代历史重要的直接资料,有约1900多个大小不等的赭红色人物、动物、道路,以及铜鼓、刀、剑、钟、船等图形。人像一般高约60~150cm之间,最高者约3m。画面距江面最高处约90m,最低处约30m(距地面10m),画面宽约170m、总面积约8000m²,局部岩画图案已风化剥落或漫漶不清。在花山岩画病害治理过程中,须分析岩画颜料及其胶结材料。

中国文化遗产研究院(原中国文物研究所)、广西壮族自治区博物馆、中国科学技术大学等使用湿法化学分析、发射光谱分析、X射线衍射等分析了花山岩画颜料,结果显示颜料主要是氧化铁(Fe₂O₃)^[1~3]。广西化工研究所使用红外光谱分析了岩画颜料中使用的粘合剂,分析结果为动物蛋白质^[2]。覃圣敏依据民俗学资料,推测岩画利用动物乳汁、血液、皮胶作为颜料粘合剂^[4]。广西壮族自治区博物馆与中国科学技术大学合作,应用紫外吸收光谱法和红外吸收光谱分析了岩画颜料粘合剂,结果表明颜料粘合剂采用的是新鲜植物树液,经过长期变化,树液中松柏醇转变成木质素,由于木质素不溶于水,使得岩画

能够保存至今^[3]。

郭宏利用红外光谱仪分析,表明颜料中掺入植物性胶结材料(植物树液)^[5]。因岩画颜料中胶结材料的老化,加之过去分析技术局限性,导致对颜料胶结材料至今仍无确切认识。

有关古代绘画颜料中胶结材料分析,近年较多使用气相色谱-质谱法。绘画中使用的胶合物油类、树脂类、蜡类或蛋白质类可与衍生物反应,使样品中所含脂肪酸、树脂酸^[6,7]或氨基酸^[8,9]分别生成易挥发衍生物,通过气相色谱-质谱定性和定量分析衍生物。本工作利用气相色谱-质谱法分析颜料中的胶结材料,这对研究花山岩画制作工艺及颜料脱落原因等具有重要意义。

1 样品及试验条件

1.1 样品及特征

1) 样品 HS1。采集于岩画表面凹凸不平的坑洞内(图1a),距离地面高度约18m;推测为绘画时颜料存留在岩画表面坑洞内,干燥后成颜料块。此颜料块样品主要用作颜料胶结材料成分分析。

2) 样品 HS2。岩画颜料连同岩石薄片(图1b),距离地面高度约25m,制作剖面样品,用于化学成分分析。

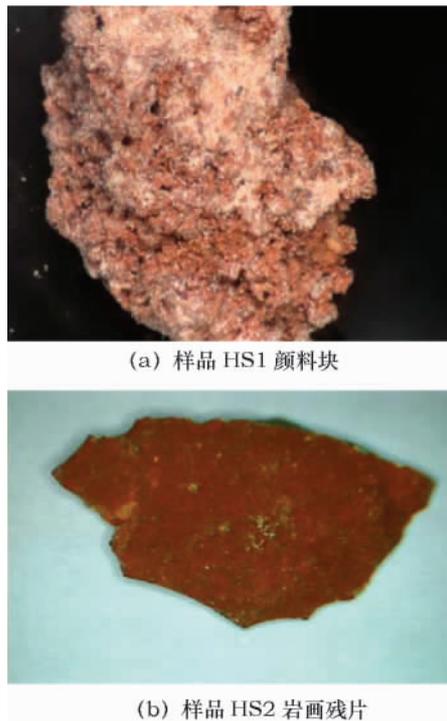


图1 颜料块及岩画样品照片

Fig.1 Photos of samples HS1 and HS2

1.2 分析仪器及条件

1.2.1 三维视频显微镜及材料显微镜分析 1) 仪器: 三维视频显微镜 KH-4300、材料显微镜 Leica DM4000 M。2) 分析方法: 直接利用三维视频显微镜观察颜料块样品 HS1 表面形貌及断面形貌, 并经环氧树脂包埋、磨抛后观察; 样品 HS2 主要用于剖面观察, 经环氧树脂包埋、磨抛后, 再进行材料显微镜观察。

1.2.2 激光拉曼光谱分析(Raman) 1) 仪器: Almega 型共焦显微拉曼光谱仪(美国 Thermo Nicolet)。配有 Olympus 显微镜, 532nm 和 780nm 两个激光器。激发光为 Nd: YVO₄ 激光器 532nm 线, 样品表面激光功率约为 5mW, 空间分辨率为 1~2 μ m, 仪器分辨率为 1cm⁻¹。2) 分析方法: 样品 HS1 颜料块直接进行激光拉曼光谱分析; 样品 HS2 岩画包埋块后, 选择不同层位的点进行分析。

1.2.3 气相色谱-质谱分析(GC-MS) 1) 仪器: 美国热电气相色谱质谱仪 GC/MS-6890N Plus。质谱仪条件: 电离电压 70eV; 扫描 0.5s 从 m/z 50 到 750。气相色谱和质谱仪的连接界面温度和电离室温度分别是 280 $^{\circ}$ C 和 200 $^{\circ}$ C。用 NIST 05 和 NIST 05s 质谱数据库鉴定分离后的化合物, 类型如下:

(1) 油类、树脂类和蜡类测定。色谱柱 DB-5MS [poly (5% phenyl-95% methylsiloxane)], 长 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m (Supelco)。载气: 氦气。色谱柱所在烘箱的初始温度 50 $^{\circ}$ C, 保持

1min, 然后以 10 $^{\circ}$ C/min 速度升高到 320 $^{\circ}$ C 保持 12min。柱前压力 70.3kPa, 流速 0.8 mL/min, 恒定流速, 没有分流。注射器温度 250 $^{\circ}$ C。

(2) 蛋白质类测定。色谱柱 DB-5MS [poly (5% phenyl-95% methylsiloxane)], 长 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m (Supelco)。载气: 氦气。色谱柱所在烘箱的初始温度 80 $^{\circ}$ C, 保持 1min, 然后以 6 $^{\circ}$ C/min 速度升高到 280 $^{\circ}$ C 保持 1min。柱前压力 70.3kPa, 流速 0.8 mL/min, 恒定流速, 没有分流。注射器温度 300 $^{\circ}$ C。

(3) 多聚糖测定。色谱柱 DB-WAX [poly (5% phenyl-95% methylsiloxane)], 长 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m (Supelco)。载气: 氦气。色谱柱所在烘箱的初始温度 155 $^{\circ}$ C, 保持 1min, 然后以 3 $^{\circ}$ C/min 速度升高到 235 $^{\circ}$ C 保持 5min。柱前压力 70.3kPa, 流速 0.8 mL/min, 恒定流速, 没有分流。注射器温度 300 $^{\circ}$ C。

2) 分析方法。对油类、树脂类、蜡类和蛋白质进行了分析。

(1) 油类、树脂类和蜡类分析。样品置于小试管中, 加入 30 μ L 0.2mol/L 甲醇溶液和 70 μ L 混合液(甲醇: 甲苯 = 1:2) 加热到 60 $^{\circ}$ C 保持 1h, 使颜料中所含胶结材料充分反应, 停止加热, 冷却到室温, 并离心分层, 取上清液转 1 μ L 注射到气相色谱-质谱仪中分析。

(2) 蛋白质类分析。按三步进行分析:

a. 蛋白质的提取: 样品中加入 2mL 氨水, 60 $^{\circ}$ C 超声波下提取 2h。

b. 蛋白质的水解: 将上述提取液在 60 $^{\circ}$ C 氮气保护条件下蒸发直至完全干燥, 再加入 100 μ L 6mol/L 盐酸, 在氮气环境下加热至 105 $^{\circ}$ C, 用盐酸蒸汽分解 24h。

c. 衍生化反应: 样品用盐酸水解后, 用蒸馏水洗涤并在氮气环境下加热使其挥发至干, 重复三次。加入吡啶和吡啶盐酸盐混合物 15 μ L 和衍生剂 MTBSTFA 30 μ L, 60 $^{\circ}$ C 下保持 1h, 冷却到室温, 取 1 μ L 注射到气相色谱-质谱仪中, 进行氨基酸组成的定性定量分析。

(3) 多聚糖分析。样品加入 1.2mol/L 衍生剂 TFA 100 μ L, 试管密封并充入氮气, 加热到 125 $^{\circ}$ C 并保持 1h, 停止加热, 冷却到室温。样品在氮气下 60 $^{\circ}$ C 烘干, 加入甲醇两次, 搅拌, 烘干提取物。提取物用 60 μ L 盐酸甲氧嘧啶处理, 70 $^{\circ}$ C 保持 10min 生成单脲, 加入 30 μ L 无水醋酸, 加热到 70 $^{\circ}$ C 保持 10min, 最后加入 100 μ L 氯仿提取甲基醋酸盐, 取 1 μ L 注射到气相色谱-质谱仪中, 进行多聚糖组成

的定性定量分析。

2 结果及讨论

2.1 样品结构

1) HS1 颜料块。采用三维视频显微镜和材料显微镜观察颜料块断面的形貌(图 2)。

图 2 显示岩画颜料块内含有红色颗粒和白色颗粒,白色颗粒较少,且分布较均匀,分别对颜料块中红色颗粒和白色颗粒进行激光拉曼光谱分析。

2) HS2 岩画样品。采用材料显微镜观察颜料块断面形貌(图 3)。

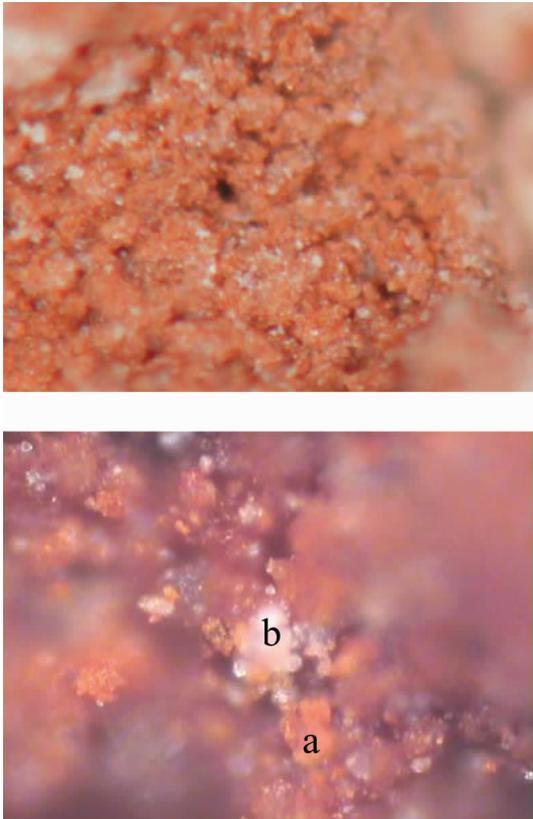


图 2 样品 HS1 颜料块显微照片

Fig. 2 Micrograph of rock painting pigment sample HS1

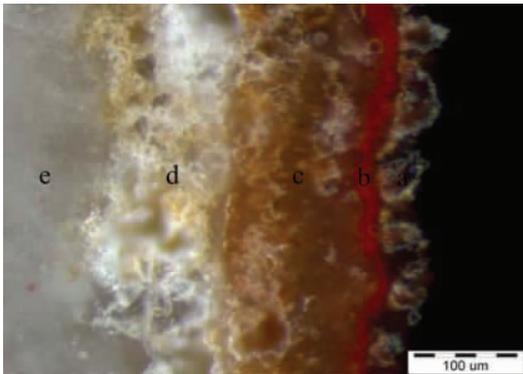


图 3 岩画样品 HS2 剖面照片

Fig. 3 The cross-section of rock painting sample

图 3 显示岩画由表面向内,可分为 a、b、c、d、e 五层。a 为岩画表面灰尘层; b 为岩画红色颜料层; c 为岩画岩石,呈黄褐色,推测由于绘画时颜料随胶结材料渗入所致; d 为岩画基体岩石,呈白色; e 为岩画基体岩石,呈灰色。分别对岩画样品剖面的各层进行激光拉曼光谱分析。

2.2 激光拉曼分析

采用 Micro-Raman 分析了样品 HS1 中红色、白色颗粒和样品 HS2 不同层化学成分,分析结果见图 4 和图 5。

2.2.1 样品 HS1 颜料块白色颗粒 激光拉曼光谱见图 4 所示。图 4(a) 为样品 HS1 颜料块中白色颗粒的 Micro-Raman 谱图。其中 294ms, 407m, 605mw cm^{-1} 与铁红 (Haematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 拉曼散射峰 (292ms, 409m, 610mw) 相吻合。因此,可确定该红色颜料为铁红。

图 4(b) 为样品 HS1 颜料块中白色颗粒的 Micro-Raman 谱图。其中 1487s, 1461s, 895m 和 500m cm^{-1} 与一水草酸钙 (Whewellite, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 拉曼散射峰 (1496s, 1464s, 906m, 506m) 相接近。因此可确定该白色颗粒为草酸钙。

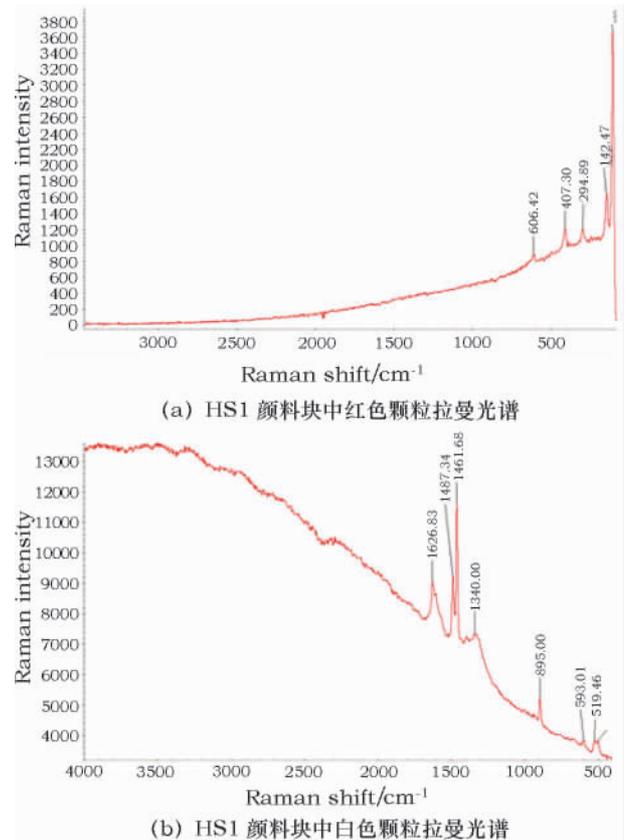


图 4 颜料块激光拉曼分析谱图

Fig. 4 Micro-Raman spectra of red granule (a) and white granule (b) of Rock painting pigments sample HS1

2.2.2 样品 HS2 剖面分层成分 对样品中 B、C、D、E 四层利用激光拉曼进行成分分析。分析结果见图 5。

图 5 (B) 为样品 HS2 红色颜料层的 Micro-Raman 谱图。其中 222mw 293ms 408m 608mw 与铁红(Haematite α - Fe_2O_3) 拉曼散射峰相吻合,可确定该红色颜料为铁红。

图 5(C) 为样品 HS2 红色颜料下面褐色岩石的 Micro-Raman 谱图。其中 ,524m ,896m ,1463s ,1490s 与一水草酸钙拉曼散射峰相接近 ,可确定该层为草酸钙。

图 5(D) 为样品 HS2 红色颜料下面褐色岩石与灰色岩石过渡层的 Micro-Raman 谱图。其中 ,498m ,897m ,1463s ,1484s 与一水草酸钙拉曼散射峰相接近;而 276m ,1084s 与碳酸钙 (Calcite , $CaCO_3$) 拉曼散射峰 (282m , 1086s) 相接近 ,过渡层是草酸钙与碳酸钙混合物。

图 5(E) 为样品 HS2 岩画灰色基岩的 Micro-Raman 谱图。其中 ,150s ,280m ,711m ,1085s 与碳酸钙拉曼散射峰相吻合 ,灰色岩石成分为碳酸钙。

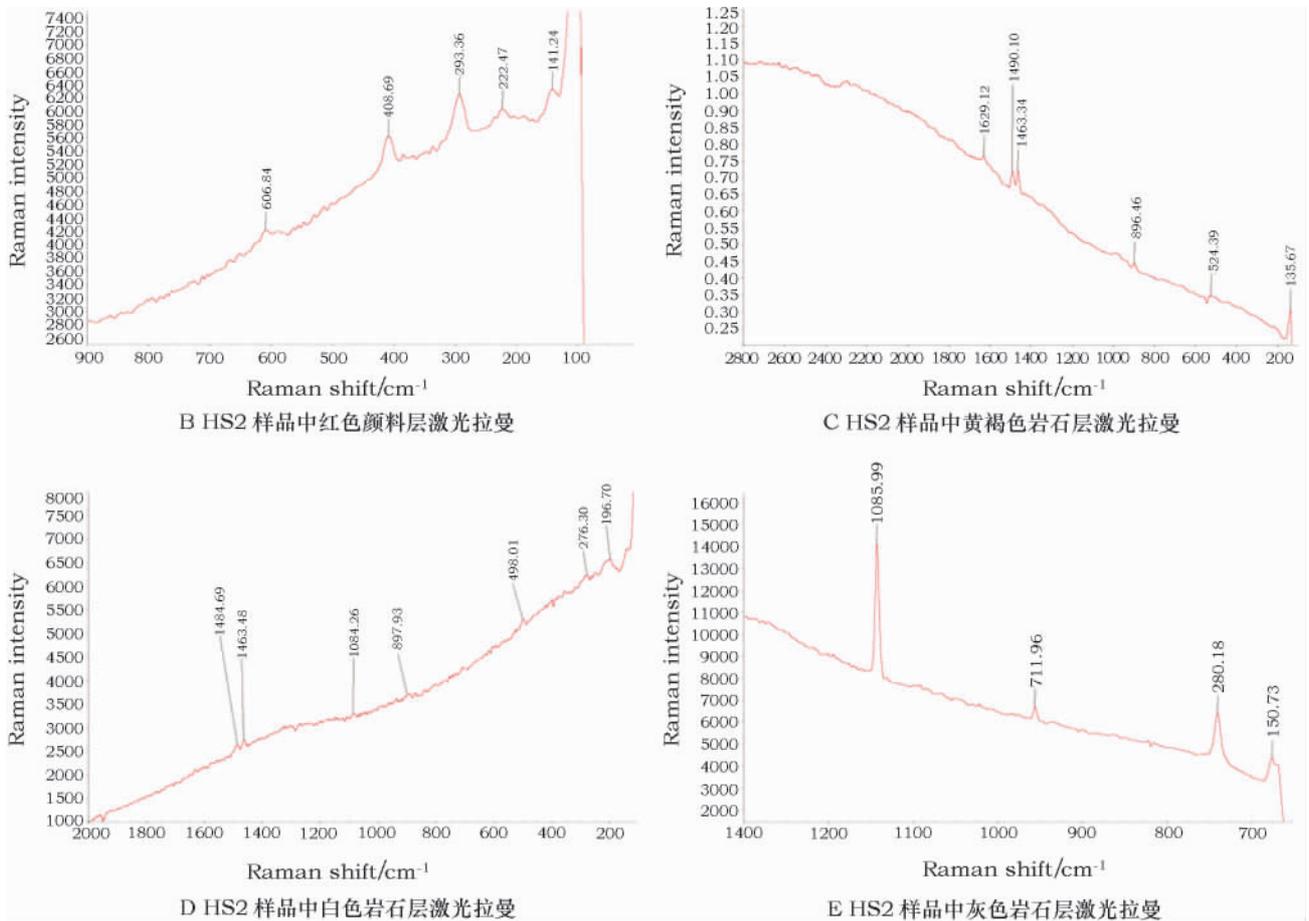


图 5 岩画样品 HS2 不同层激光拉曼分析谱图

Fig. 5 Micro-Raman spectra of Rock painting sample HS2

综上所述,颜料块样品 HS1 中红色颗粒为铁红,白色颗粒为草酸钙。岩画样品 HS2 岩画颜料层下面褐色岩石成分为草酸钙;颜料块中及岩画颜料层下面的草酸钙,推测为岩画中胶结材料中的草酸或在其老化过程中形成的草酸,草酸与岩画颜料中钙盐及颜料下层岩石发

生化学反应生成草酸钙,且随岩石中颜料渗入深度增加,草酸钙含量降低,应与绘画颜料的渗透有关。

2.3 气相色谱-质谱仪分析

样品 HS1 经气相色谱-质谱仪分析,结果见图 6。

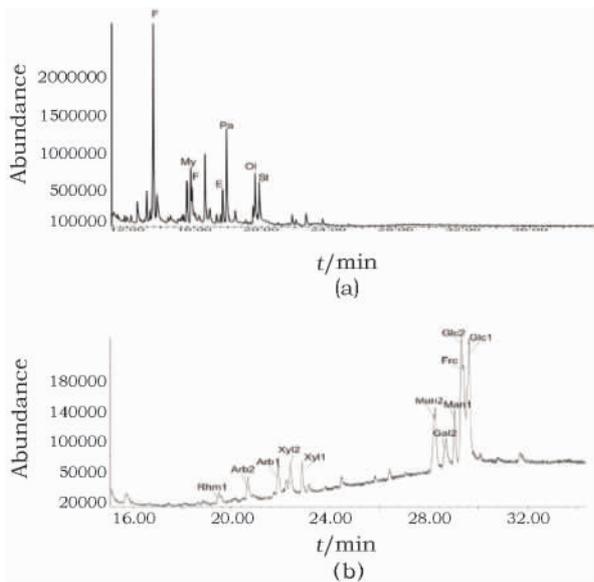


图 6 样品 HS1 气相色谱-质谱仪分析结果

Fig. 6 The chromatograms of the organic material from sample after its transesterification (a) and after its TFA hydrolyses (b)

1) 图 6a 表明 样品经过酯交换反应 , 含有较多脂肪酸 , 像肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸 , 表明样品中存在植物油类 ; 同时检测到含有类黄酮 (主要存在像甘草类植物中) 。没有检测到蛋白质的特征氨基酸 , 说明样品不含动物蛋白质。

2) 图 6b 表明 样品中含有大量单糖 , 像鼠李糖、阿拉伯糖、木糖、甘露糖、半乳糖、葡萄糖、果糖 , 戊糖和己糖等 , 说明样品中有果胶、树胶类物质存在。

根据上述分析结果 , 可以判断花山岩画使用植物性胶结材料 , 可能取自某种植物汁液。亚热带植物根、茎、果实中含有草酸 , 通过浸泡、蒸煮、榨取等 , 能获得含有较多草酸或草酸盐并带有粘性的浆液 , 与铁红混合后 , 形成一种红色并具有一定粘性的混合液 ; 另外 , 植物性胶结材料老化也可生成草酸 , 在适合条件下与颜料中钙盐或岩石 (CaCO_3) 发生化学反应生成草酸钙^[10] , 岩画颜料块中和颜料层与岩石之间的草酸钙表明了此点。

3 结 论

综合上述分析结果 结论为:

1) 所采岩画颜料样品中的胶结材料为植物性 , 推测取自某类植物的汁液。

2) 块状岩画颜料样品中含有草酸钙 , 且草酸钙分布较均匀。

3) 岩画颜料层下面的草酸钙向岩石内其含量降低 , 推测为胶结材料老化产生的草酸与岩

石反应所形成 , 主要是因为胶结材料的渗透性引起的。

致谢: 本研究得到了中国文化遗产研究院马清林和郭宏研究员的大力支持 , 且采样过程得到广西花山岩画保管所朱秋平所长的帮助 , 在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 中国文物研究所. 广西岩画红色涂料定性鉴定结果[J]. 广西文物, 1986 (2): 72.
China National Institute of Cultural Property. Qualitative identification of the red pigment for the petroglyphs in Guangxi [J]. Guangxi Cult Relics, 1986 (2): 72.
- [2] 龙刚强. 左江流域崖壁画成分的推断[J]. 广西民族研究, 1986, (4): 34-42.
LONG Gang-qiang. Deduction on the rock composition of the petroglyphs in the Zuo river drainage area [J]. Guangxi Nat Res, 1986, (4): 34-42.
- [3] 邱钟李, 李前荣. 花山岩画颜料和粘合剂初探[J]. 文物, 1990, (1): 85-87.
QIU Zhong-lun, LI Qian-rong. Initial research of the pigment and adhesive of the petroglyphs on the Flower mountain [J]. Cult Relic, 1990 (1): 85-87.
- [4] 覃圣敏. 广西左江流域崖壁画考察与研究[M]. 南宁: 广西民族出版社, 1987: 127-145.
QIN Sheng-min. Investigation and research of petroglyphs in the Zuo river field, Guangxi [M]. Nanning: Guangxi Nationality Publishing House, 1987: 127-145.
- [5] 郭 宏, 韩汝玢, 赵 静, 等. 广西花山岩画颜料及其褪色病害的防治对策[J]. 文物保护与考古科学, 2005, 17(4): 7-14.
GUO Hong, HAN Ru-bin, ZHAO Jing, et al. Pigment and the prevention of its fading on petroglyphs of the flower mountain [J]. Sci Conserv Archaeol, 2005, 17(4): 7-14.
- [6] Dron J, Linke R, Rosenberg E, et al. Trimethylsulfonium hydroxide as derivatization reagent for the chemical investigation of drying oils in works of art by gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2004, 1047(1): 111-116.
- [7] Wei S. A study of natural organic binding media used in artworks and of their ageing behaviour by GC/FID and GC/MS [D]. PhD thesis, Vienna Technology University, 2007.
- [8] Mateo-Castro R, Doménech-Carbo M T, Martínez V P, et al. Study of binding media in works of art by gas chromatographic analysis of amino acids and fatty acids derivatized with ethyl chloroformate [J]. J Chromatogr A, 1997, 778(1-2): 373-381.
- [9] Husek, P. Chloroformates in gas chromatography as general purpose derivatizing agents [J]. J Chromatogr B: Biomed Sci Appl, 1998, 717(1-2): 57-91.
- [10] 郭 宏. 广西花山岩画病害机理及其防治对策研究[D]. 博士学位论文, 北京科技大学, 2005.
GUO Hong. A study of weathering damage of the Huashan rock paintings in Guangxi and their treatment [D]. Doctor thesis, University of Science & Technology Beijing, 2005.

Analyses of the pigment binding media in the rock painting of the Huashan Mountain , China

SUN Yan-zhong¹ , WANG Zhong-liang¹ , WEI Shu-ya²

(1. China Academy of Cultural Heritage , Beijing 100029 , China; 2. Akademie der Bildenden Künste Wien Austria)

Abstract: Huashan rock paintings represent the most important materials for studying the social history and culture of ancient Baiyue people in China. Analysis of the binding media is crucial to understanding the painting process , pigment exfoliation , pigment fading and the eventual treatment of deterioration of the Huanshan rock paintings. Microscope , infrared and micro-Raman spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were employed to analyze the binding media used in Huashan rock painting. The analysis showed the binding media of pigment was vegetal material. Pigment samples contained calcium oxalate , which indicates the usage of binding media came from plant resources.

Key words: Rock painting; Pigment; Binding media

(责任编辑 潘小伦)

• 通 讯 •

关于召开“中国文物保护技术协会 第七次学术年会”的通知

中国文物保护技术协会拟定于 2012 年 9 月在江苏省镇江市举行第七次学术年会。这次年会以“传统工艺与现代科技结合的创新研究”为主题,进行文物科技成果的展示和学术交流。

学术交流范围主要包括:

- 1 文物保护传统工艺与现代科技相结合的创新研究;
- 2 可移动文物(出土文物和馆藏文物)的保护研究;
- 3 不可移动文物(古建筑、石窟寺等)的保护研究;
- 4 文物保护工作的标准化及保护效果评价体系的研究;
- 5 文物的科学技术研究及实验室(科技)考古。

参加会议者(包括观摩、学习者)请填写报名表并附论文摘要,于 2012 年 6 月 1 日前寄往中国文物保护技术协会(地址:北京市景山前街 4 号故宫博物院内,联系人:刘榕,联系电话:010-85007412,E-mail:zgwwbhjsxh@gmail.com),推荐使用电子邮件方式报名及咨询,收信必复。

论文摘要经大会学术委员会评审后,由会议组委会向相关作者发送正式会议通知,并安排提交论文全文事宜,论文将收录在《中国文物保护技术协会第七次学术年会论文集》中,会后在科学出版社正式出版。

会议最后确定时间、地点等相关具体事宜将另行通知。

中国文物保护技术协会
2012 年 3 月 15 日