

朱伟, 徐文静, 沈爱国. 基于激光拉曼光谱的微细粒矿物颜料分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2025, 44(2): 189–200. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403260068](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403260068).

ZHU Wei, XU Wenjing, SHEN Aiguo. Analysis of Micro-Fine Mineral Pigments Based on Laser Raman Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(2): 189–200. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403260068](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403260068).

基于激光拉曼光谱的微细粒矿物颜料分析方法研究

朱伟^{1,2}, 徐文静¹, 沈爱国^{1,2*}

(1. 武汉纺织大学化学与化工学院, 生物质纤维与生态染整湖北省重点实验, 湖北 武汉 430200;

2. 武汉纺织大学生物工程与健康学院, 湖北 武汉 430200)

摘要: 从古至今, 由细微粒矿物 (小于 $18\mu\text{m}$) 构成的无机矿物颜料被广泛应用于艺术品中, 且艺术品的品质由矿物的粒径、种类等因素所决定, 建立微区矿物颜料组成、分布的精准且无损的分析方法对于工艺开发、探究时代文化特征等具有重要意义。现有分析方法有颜色鉴定的色彩学分析, 但受限于色差或色度而难以直接确定矿物的类别; 此外, X 射线衍射、扫描电镜-能谱等被应用于矿物成分鉴定, 然而此类测试方法对样品有损伤风险、测试过程繁琐等不足, 不利于文物保护或样品的再利用。本文基于激光拉曼光谱为微细粒矿物颜料提供无损分析方法, 通过对 25 种常见无机矿物颜料进行 532nm、638nm、785nm 激光的拉曼光谱测试, 建立了 25 种常见无机矿物颜料的拉曼光谱数据库。随后选用不同色系以及同色系的无机矿物颜料进行拉曼微区成像, 在微区中能探测到 $1\mu\text{m}$ 左右的细微粒矿物, 且细微粒矿物颜料的拉曼指纹信息与建立的矿物颜料拉曼光谱数据库完全匹配, 这为微细粒矿物颜料的组成和分布提供了精准分析的方法, 适用多种微细粒矿物颜料的同時分析。

关键词: 拉曼光谱; 矿物颜料; 细微粒矿物; 微区分析

要点:

(1) 通过 532、638、785nm 激光对 25 种常见无机矿物颜料进行测试, 构建详细的拉曼光谱数据库。

(2) 对不同或相同色系无机矿物进行微区拉曼成像, 比较其拉曼光谱的差异验证指纹特征。

(3) 采用拉曼 Mapping 在微区中探测到 $1\mu\text{m}$ 细微粒矿物颜料, 实现了精准鉴别。

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

无机矿物颜料具备色彩洁净、丰富且化学稳定性好等优势, 其作为色彩运用范围广, 在世界人类文化的传承中占有重要地位^[1-7]。从中国的《千里江山图》^[8] 到世界名画《蒙娜丽莎》^[9], 这些历史悠久的艺术作品不仅展示了无机矿物颜料在视觉上的独特效果, 也证明了其在保持艺术作品色彩鲜明方面的不可替代性^[10-11]。为保障颜料更易于均匀涂布, 并在画面上形成连贯且细致的层次感, 矿物颜料通常由天然矿物反复研磨成细微粒 (粒度小于 $18\mu\text{m}$ 或

者小于 $10\mu\text{m}$) 并搭配一些助剂所构成^[12-14]。色彩因搭配而呈现差异化, 极少量的颜料混合决定了材料主体的颜色。因此, 对常用于文物的矿物颜料进行系统研究, 确立矿物颜料在微区的准确、无损的组成鉴别方法, 对于文物历史探究、保存和修复等方面具有重要的研究意义^[15-17]。矿物颜料的定性分析以及矿物的微区分析探究是色彩文物保护的基础和重要工作。

X 射线衍射、扫描电镜-能谱、红外光谱、激光

收稿日期: 2024-03-26; 修回日期: 2024-06-27; 接受日期: 2024-07-04; 网络出版日期: 2024-08-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22304137, 22074109); 生物质纤维与生态染整湖北省重点实验 (武汉纺织大学) 开放课题 (STRZ202302)

第一作者: 朱伟, 博士, 副教授, 主要从事激光拉曼光谱研究。E-mail: weiz@wtu.edu.cn。

通信作者: 沈爱国, 博士, 教授, 主要从事激光拉曼光谱研究。E-mail: agshen@wtu.edu.cn。

拉曼光谱等技术被广泛用于无机矿物研究^[18]。相比于激光拉曼光谱,这些方法存在一定局限性。X射线衍射和扫描电镜-能谱制样过程繁琐,尤其是它们对样品存在一定的破坏性而限制了其在文物探究方面的广泛应用^[19]。红外光谱在低波数区域的灵敏度较低,较难区分出多种无机矿物,并且红外光谱检测需要在特定的模式进行(反射、透射等),其结果较难实现复杂体系中成分的准确鉴别^[20]。激光拉曼光谱以方便、快捷、高精度及对样品无损等特点而广泛应用于岩石、矿物、地质流体等地学相关领域的研究^[21-22]。目前,针对微细粒级矿物颜料的微区分析方法未见报道,尤其是矿物颜料微区的组成以及分布情况对于深入探究色彩搭配以及微区色彩差异等方面具有重要意义。区别于其他技术方法,激光拉曼光谱仪以点-点的扫描模式,可通过拉曼特征峰来反映物质的空间分布,这种成像方式在物质定性分析以及微区鉴定方面具有较大优势^[23-26]。

Dhamelincour首次将拉曼光谱技术应用于考古学研究,开辟了文物无损分析新途径^[27]。近年来,激光拉曼光谱分辨率和灵敏度的提高,激光拉曼光谱仪对文物科技考古和无机矿物颜料的分析已具备不错的应用前景。目前,基于激光拉曼光谱仪的无机矿物颜料分析主要集中在对单一或几种矿物颜料的成分、来源和稳定性探究^[28]。现有研究尚未实现对常见无机矿物颜料微区分析能力进行详尽探究^[29]。本文利用激光拉曼光谱仪对常见矿物颜料进行模拟的微区分析,尝试实现微细粒级无机矿物颜料的精准成分鉴别。通过对25种常见无机矿物颜料进行激光拉曼光谱测试,建立常见无机矿物颜料的光谱数据库。最后选用无机矿物颜料进行微区分析,在微区中探究数种外观颜色相似而类型各异颜料的拉曼图谱,微区中模拟拉曼光谱仪探究微细粒矿物颜料的鉴别过程,为颜料搭配的成分分析提供直接鉴定的可能,也将为文物的“颜色”科技考古提供思路。

1 实验部分

1.1 实验仪器

激光共聚焦拉曼光谱仪(HORIBA, XploRA PLUS),配备正置显微镜,配备532、638、785nm激光器,最大功率分别是100、35、100mW,配备多种激光功率衰减片。实验前,使用单晶硅以 520.7cm^{-1} 校准拉曼仪光栅位置,光栅刻线为1200g/mm,狭缝100 μm ,共聚焦针孔300 μm 。

1.2 实验材料和试剂

镊子、载玻片、盖玻片、玛瑙研钵、擦镜纸、无水乙醇,所用耗材以及其他试剂均购自国药控股股份有限公司。25种常见无机颜料购自表1所列公司,其中无机颜料的纯度均达95%以上。

1.3 实验方案

1.3.1 常见无机颜料分类

基于肉眼可见的颜色,对25种常见的无机颜料进行归类,可分为红色、黄色、绿色、蓝色、白色及灰黑色染料。

1.3.2 建立常见无机颜料的拉曼光谱图库

将25种常见的无机颜料进行拉曼光谱测试。首先微量的无机颜料样品分别放在载玻片表面,并放入拉曼光谱仪测试平台,选用拉曼光谱仪50倍镜头对焦,调节X、Y、Z轴使界面清晰。拉曼测试条件优化,设置光栅刻线为1200g/mm,狭缝宽度为100 μm ,共焦针孔大小为300 μm 。为避免对个别样品表面造成损坏及防止仪器采集卡的信号饱和,分别选用激光波长为532、638、785nm,其对应的最大功率为100、35、100mW,根据颜料选择合适的功率,一般选用10%的功率衰减片,则实际测试条件如下:激光功率大小为10、3.5、10mW,激光曝光时间为3s,采集次数为1次。

1.3.3 常见无机颜料的微区分析

选用不同色系和相同色系的几种无机颜料进行拉曼微区成像测试。测试前,使用玛瑙将无机颜料研磨均匀。微量的无机颜料样品分别放在载玻片表面,并放入拉曼光谱仪测试平台,选用拉曼光谱仪20倍镜头对焦,调节X、Y、Z轴使界面清晰,选择镜头下较为分散的区域为测试范围。设置步长50 μm ,成像曝光时间1s,采集次数1次,确保在不影响谱图质量的前提下,减短成像时间快速成像,光谱范围根据在该范围内能提高谱图质量而确定的,其他所使用的仪器条件与建立拉曼光谱库使用的相同,使用三种激光器分别对矿物颜料进行拉曼光谱成像,选择质量较高的谱图进行展示。

1.3.4 数据分析

本文涉及的拉曼光谱和拉曼Mapping成像数据依赖于Horiba拉曼光谱仪的LabSpec软件分析。25种矿物的拉曼光谱原始数据采用LabSpec分析软件自动背景扣除,导出的数据采用Origin软件作图。Mapping成像数据采用LabSpec分析软件寻找各自的特征峰,根据特征峰的拉曼强度得到Mapping拉曼光谱成像图。

表 1 本文所选用的 25 种无机矿物分类

Table 1 The categories of 25 types of inorganic minerals.

矿物颜色	矿物名称	化学式	矿物别名	纯度	生产厂商
红色	氧化铁	Fe ₂ O ₃	赭石	99.0%	源叶生物科技有限公司
	四氧化三铅	Pb ₃ O ₄	铅丹	95.0%	阿拉丁试剂有限公司
	硫化汞	HgS	辰砂	99.0%	阿拉丁试剂有限公司
黄色	铬酸铅	PbCrO ₄	铬黄	98.0%	艾览化工科技有限公司
	硫化镉	CdS	镉黄	98.0%	麦克林生化科技有限公司
	一水合氧化铁	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	赤铁矿	99.9%	北京百灵威科技有限公司
	铬酸钡	BaCrO ₄	铬重晶石	99.0%	艾览化工科技有限公司
	氧化铅	PbO	密陀僧、黄丹	99.9%	阿拉丁试剂有限公司
	三氧化二铬	Cr ₂ O ₃	铬绿	99.9%	阿拉丁试剂有限公司
蓝色	亚铁氰化铁	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	普鲁士蓝(中国蓝)	BS(生物染色剂)	麦克林生化科技有限公司
白色	二氧化钛	TiO ₂	锐钛矿	99.8%	迈瑞尔生化科技有限公司
	氧化锌	ZnO	锌白	99.6%	毕得医药科技有限公司
	硫化锌	ZnS	闪锌矿	99.0%	艾览化工科技有限公司
	三氧化二锑	Sb ₂ O ₃	方锑石	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
	二氧化硅	SiO ₂	石英	AR(分析纯)	源叶生物科技有限公司
	氧化铝	Al ₂ O ₃	刚玉	200 ~ 300 目	麦克林生化科技有限公司
	二氧化锡	SnO ₂	锡石	99.0%	毕得医药科技有限公司
	氢氧化铝	Al(OH) ₃	水铝石	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
	氢氧化钙	Ca(OH) ₂	羟钙石	95.0%	麦克林生化科技有限公司
	硫酸钙	CaSO ₄	硬石膏	97.1%	毕得医药科技有限公司
	硫酸钡	BaSO ₄	重晶石	AR(分析纯)	源叶生物科技有限公司
	硫酸镁	MgSO ₄	硫苦	AR(分析纯)	科隆化学品有限公司
	碳酸钡	BaCO ₃	碳酸矿	99.0%	阿拉丁试剂有限公司
	碳酸铅	PbCO ₃	白铅矿	AR(分析纯)	源叶生物科技有限公司
灰黑色	石墨粉	C	炭精	99.9%	阿拉丁试剂有限公司

2 结果与讨论

2.1 无机颜料分类

无机颜料闻名于艺术之中,究其原因 是其颜色鲜艳且持久不褪色,着色性能好^[30]。本文首先将所准备的 25 种无机矿物基于肉眼所见相似的颜色,进行颜色归类。如表 1 所示,25 种颜料可大致分为 6 种颜色,分别为:红色、黄色、绿色、蓝色、白色及灰黑色染料。

2.2 拉曼光谱数据库建立

每一种物质都具备特有的拉曼图谱,矿物颜料的拉曼指纹图谱是矿物系颜色直接鉴定的基础,也是本研究微区探究微细粒矿物化学组成的基础。因此,接下来对 25 种矿物颜料进行拉曼光谱测试,准确得到所选用的 6 种色系 25 种矿物颜料的拉曼指纹图谱,建立矿物颜料的数据库。

2.2.1 红色系无机颜料的拉曼图谱

赭石(Fe₂O₃)、铅丹(Pb₃O₄)和辰砂(HgS)是古代文物艺术品中经常使用的红色颜料^[23]。本文所用的红色无机颜料主要是氧化铁(Fe₂O₃,赭石)、四氧化三铅(Pb₃O₄,铅丹)以及硫化汞(HgS,辰砂)。

由于铁在阳光下极易氧化而产生其他变化,所以对其检测时要避免强光的干扰,拉曼光谱测试条件为:532nm 激光,激光强度 10mW,曝光时间 3s,积分时间 1 次。两种矿物的拉曼图谱如图 1 所示,氧化铁的拉曼特征峰分别位于 225、291、407cm⁻¹处,四氧化三铅的拉曼特征峰主要为 546cm⁻¹,硫化汞的拉曼特征峰分别位于 252、282、341cm⁻¹处。

2.2.2 黄色系无机颜料的拉曼图谱

中国古代艺术品中常用黄色颜料主要有黄丹(PbO)、铬黄(PbCrO₄)、镉黄(CdS)、雄黄(As₄S₄)、雌黄(As₂S₃)等^[31-32]。本文所用黄色系无机颜料主要是铬酸铅(PbCrO₄,铬黄)、硫化镉(CdS,镉黄)、一水合氧化铁(Fe₂O₃·H₂O,赤铁矿)、铬酸钡(BaCrO₄,铬重晶石)、氧化铅(PbO,黄丹)。5 种矿物的拉曼图谱如图 2 所示,这 5 种矿物主要拉曼峰在 100 ~ 1000cm⁻¹之间,以峰强最大的峰为特征峰,铬黄(PbCrO₄)的拉曼特征峰为 839cm⁻¹,镉黄(CdS)为 299cm⁻¹,赤铁矿(Fe₂O₃·H₂O)为 388cm⁻¹,铬重晶石(BaCrO₄)为 862cm⁻¹,黄丹(PbO)为 144cm⁻¹和 290cm⁻¹。

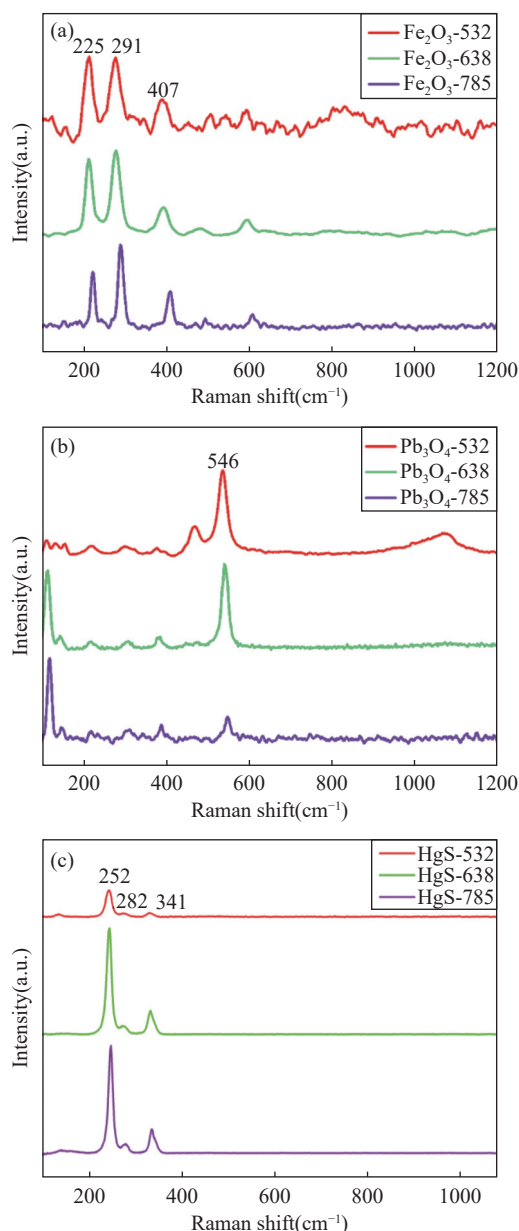


图1 本文所选用的红色系无机矿物拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectra of red inorganic minerals in this study.

2.2.3 绿色系无机颜料的拉曼图谱

古代艺术品中的绿色颜料主要有孔雀石、绿铜矿以及铬绿^[31-33]。本文所用的绿色无机颜料为三氧化二铬 (Cr_2O_3 , 铬绿), 其拉曼图谱如图 3 所示, 铬绿 (Cr_2O_3) 的拉曼特征峰为 553cm^{-1} 。

2.2.4 蓝色系无机颜料的拉曼图谱

古代艺术品中最常使用的蓝色颜料有青金石、蓝铜矿、铜蓝等, 由于青金石之类染料较为贵重, 埃及蓝、钴蓝和普鲁士蓝等被广泛应用于蓝色颜料^[34]。本文所用的蓝色无机颜料为亚铁氰化铁 ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 普鲁士蓝), 其拉曼图谱如图 4 所示,

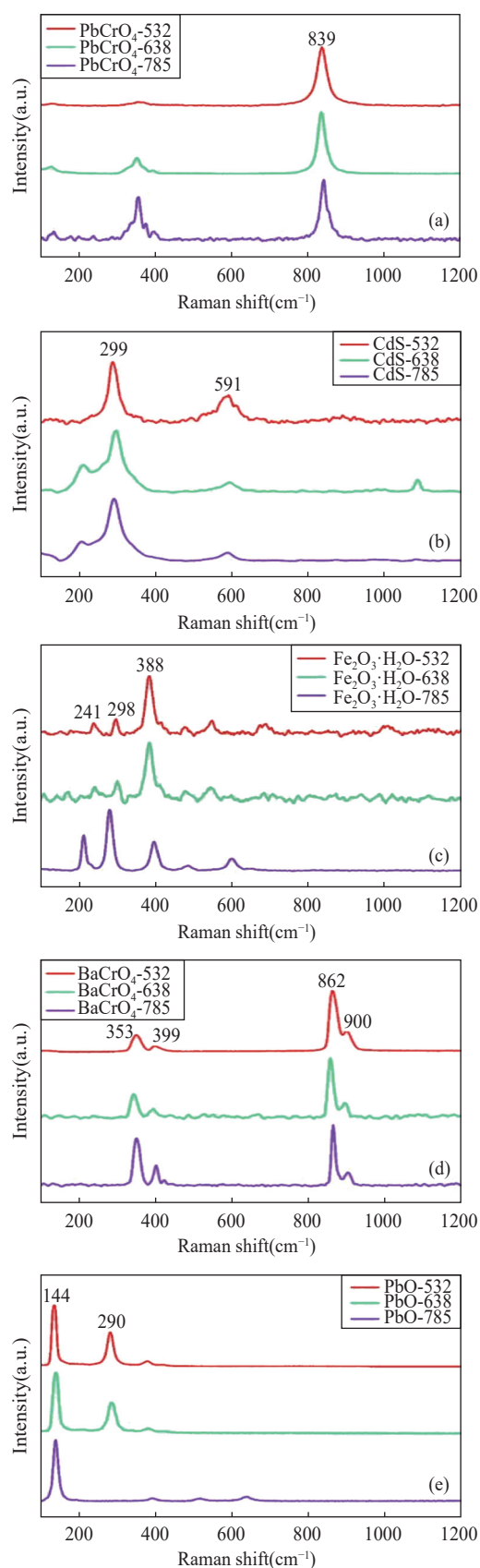


图2 本文所选用的黄色系无机矿物拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of yellow inorganic minerals in this study.

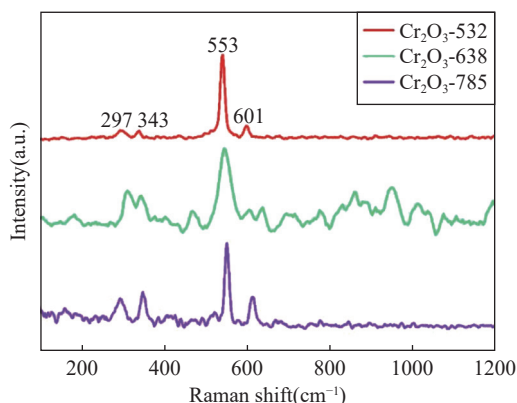


图3 本文所选用的绿色系无机矿物拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of green inorganic minerals in this study.

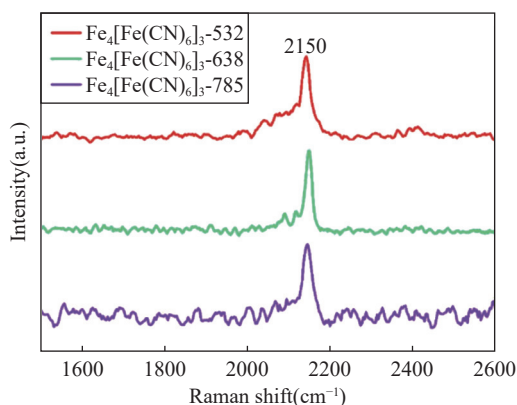


图4 本文所选用的蓝色系无机矿物拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of blue inorganic minerals in this study.

普鲁士蓝的拉曼特征峰为 2150cm^{-1} 。

2.2.5 白色无机颜料的拉曼图谱

因白色无机颜料能够与任意颜料进行调和,形成多种混合颜料,而且也能够作为绘画的基础色和壁画的地质层或衬底层,所以得到了十分广泛的使用^[35]。白色颜料使用的矿物种类非常多,常用的包括白垩、方解石、白云石、菱锌矿、石膏、重晶石、白云母、高岭石、白铅矿、铅白、氯铅矿、磷灰石、石英、伊利石、滑石等。本文所用的白色系无机颜料主要是二氧化钛(TiO_2 , 锐钛矿)、氧化锌(ZnO , 锌白)、硫化锌(ZnS , 闪锌矿)、三氧化二锑(Sb_2O_3 , 方锑石)、二氧化硅(SiO_2 , 石英)、氧化铝(Al_2O_3 , 刚玉)、二氧化锡(SnO_2 , 锡石)、氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、水铝石 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、羟钙石 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、硫酸钙(CaSO_4 , 硬石膏)、硫酸钡(BaSO_4 , 重晶石)、硫酸镁(MgSO_4 , 硫苦)、碳酸钡(BaCO_3 , 碳酸矿)、碳酸铅(PbCO_3 , 白铅矿)。

本文选用的以上14种白色系矿物的拉曼图谱如

图5所示,其中水铝石 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 的拉曼特征峰位于 3369 、 3438 、 3526 以及 3622cm^{-1} 。羟钙石 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、硬石膏(CaSO_4)、重晶石(BaSO_4)、硫苦(MgSO_4)、碳酸矿(BaCO_3)、白铅矿(PbCO_3)的拉曼特征峰分别为 3622 、 1017 、 990 、 1025 、 1061 、 65 以及 117cm^{-1} 。锐钛矿(TiO_2)、锌白(ZnO)、闪锌矿(ZnS)、方锑石(Sb_2O_3)、石英(SiO_2)、刚玉(Al_2O_3)、锡石(SnO_2)的拉曼特征峰分别为 144 、 437 、 1447 、 253 、 465 、 376 、 633 和 773cm^{-1} 。

2.2.6 黑色无机颜料的拉曼图谱

古代艺术品中的黑色颜料主要是石墨矿物^[35]。在早期古代壁画中,黑色的颜料较少,除了对植物枝干的燃烧的灰烬以外,就是对动物身上的油脂进行焚烧后的碳化物,由此制成的黑色称其为墨^[36]。而后期的绘画以及壁画中,则是由石墨(Graphite)作为主颜料。本文所用的黑色系无机颜料为石墨粉体,图6给出了石墨在 532nm 激光器的激发下得到的拉曼光谱,其拉曼特征峰为 1585cm^{-1} 。

通过上述拉曼特征峰分析,证实了相同色系以及不同色系矿物颜料的拉曼指纹图谱差异明显,通过简单地地区分就能实现矿物的差异化鉴定,为颜料鉴定提供了直接证据。

2.3 无机颜料的拉曼光谱微区分析

2.3.1 拉曼光谱 Mapping 成像对不同色系无机颜料的微区分析

拉曼光谱成像基于 Mapping 技术和拉曼特征峰而实现物质空间分布的信息,其操作方便快捷,对样品无损,可大范围扫描,并且可实现最小到 $1\mu\text{m}$ 的微细矿物识别^[37-40]。在拉曼光谱 Mapping 成像过程中,激光束会被聚焦到样品的一个微小区域,通过控制光斑在样品的位置,逐点扫描样品的二维区域,每个位置驻点采集拉曼光谱。这些扫描点的拉曼光谱数据被存储并进行位置对应。根据上述拉曼数据库,选取特征峰作为成分分析依据特征峰的拉曼强度可以映射出该化学成分在空间的分布图,进而完成拉曼光谱 Mapping 图像。

本实验通过拉曼 Mapping 技术探究不同色系无机矿物颜料的微区差异。采用夹峰法根据建立的拉曼数据库选择单个或多个特征峰生成拉曼光谱成像图,以显示成像区域内的光谱强度变化,可与白光图像进行对比。如图7所示,红色系、黄色系、蓝色系以及绿色系无机颜料在光学显微镜下,能显示出不同的颜色,利用上述已测的拉曼特征峰进行拉曼光谱成像,进而可显示出不同的拉曼颜色,拉曼色与白

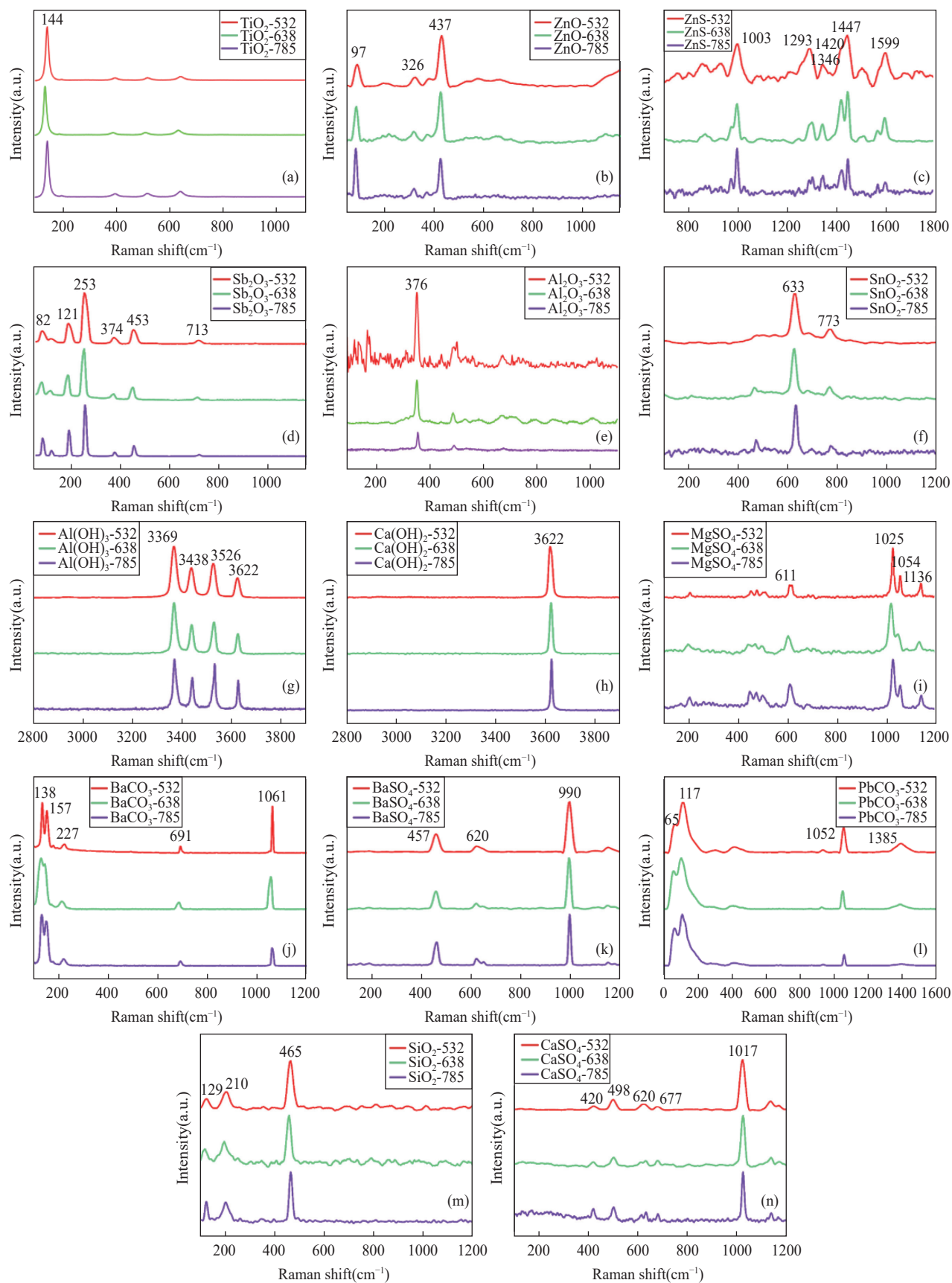


图5 本文所选用的白色系无机矿物拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of white inorganic minerals in this study.

光下的图片能完全吻合。值得关注的是,拉曼光谱成像无需考虑样品形状、大小,对大块和小块的矿物都能较好地进行指纹识别。

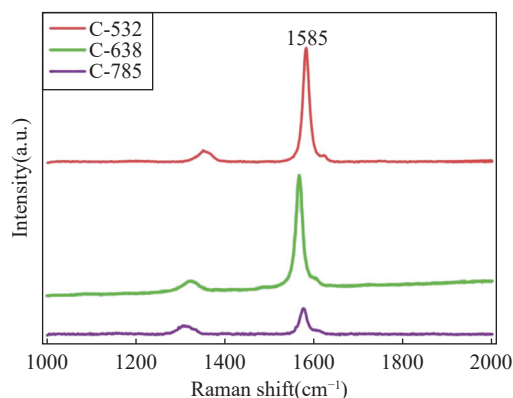


图6 本文所选用的黑色系无机矿物拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of black inorganic minerals in this study.

2.3.2 拉曼光谱成像对同色系无机颜料的微区分析

色彩变化通常依赖于颜色搭配,然而相同色系选择较多,这为颜色鉴别增加了难度。对于相同色系无机颜料的物质鉴定,尤其是微细粒矿物鉴定有重要的研究价值。本文选用三种白色系无机矿物颜料,并对它们进行拉曼光谱微区分析。如图8所示,三种矿物的拉曼光谱成像能覆盖上白光的矿物位置。有趣的是,拉曼光谱成像上有除开白光矿物之外的一些微小区域的拉曼颜色,尤其是在 $5\mu\text{m}$ 标尺下发现低于 $1\mu\text{m}$ 的拉曼颜色,说明微细粒矿物能被拉曼识别,而传统鉴定往往会将这类微细矿物遗漏或忽略。因此,通过拉曼微区分析,能够利用拉曼特征峰的差异对细微矿物进行识别,并且能够避免因光性特征相似性等问题而与其他矿物混淆,这为颜料搭配的细微矿物识别提供了直接证据。

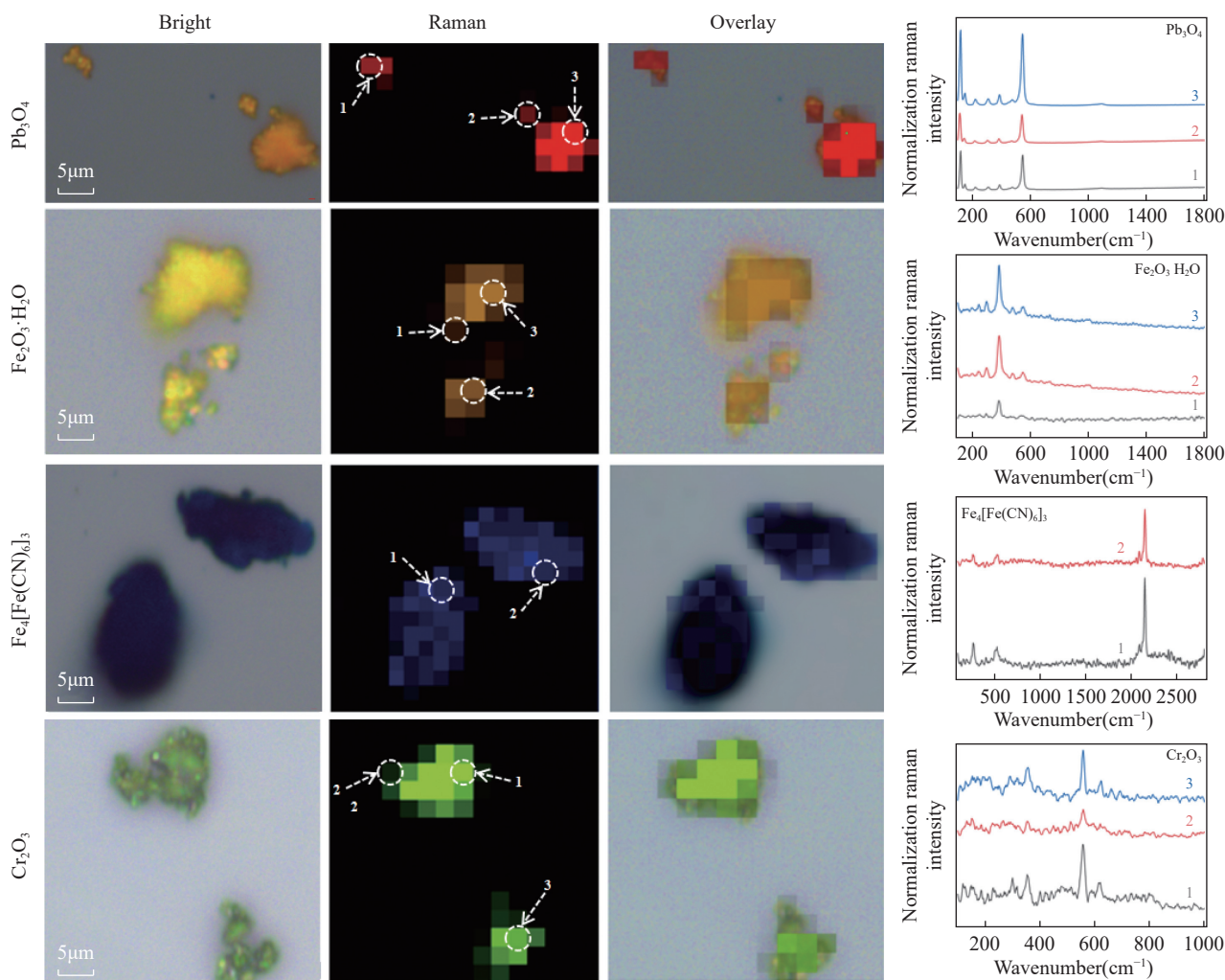


图7 不同色系无机矿物的拉曼光谱成像图

Fig. 7 Raman mappings of inorganic minerals with different color systems.

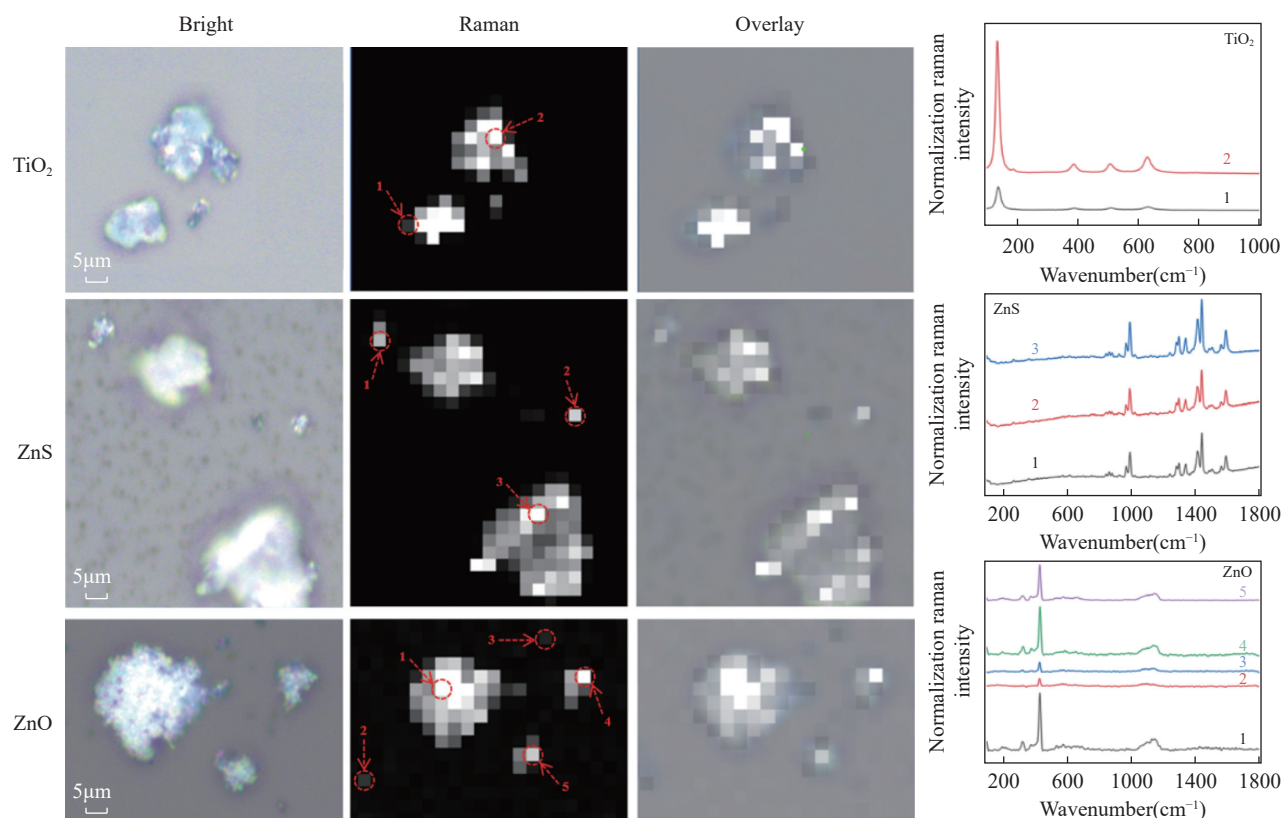


图8 相同白色系三种无机矿物的拉曼光谱成像图

Fig. 8 Raman mappings of three white inorganic minerals with the same color system.

3 结论

通过激光拉曼光谱仪对艺术品中常用的红色系、黄色系、蓝色系、白色系、绿色系和灰黑色系共 25 种无机矿物颜料进行拉曼光谱分析, 采用 532nm、638nm、785nm 激光获得 25 种无机矿物颜料准确的拉曼光谱图库, 其拉曼特征峰显著, 为矿物颜料提供

了可靠依据。

本文利用拉曼光谱 Mapping 成像技术实现了不同色系和相同色系不同矿物的微区分析, 验证了拉曼光谱成像对无机矿物颜料的精准识别能力, 并且进一步验证了对 1 μm 微细矿物的精确识别能力。从拉曼光谱成像结果中可知, 激光拉曼光谱仪能实现白光下难以发现的 1 μm 细微粒矿物的探测。

Analysis of Micro-Fine Mineral Pigments Based on Laser Raman Spectroscopy

ZHU Wei^{1,2}, XU Wenjing¹, SHEN Aiguo^{1,2*}

(1. Hubei Key Laboratory of Biomass Fiber and Eco-Dyeing & Finishing, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China;

2. School of Bioengineering and Health, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

HIGHLIGHTS

- (1) 25 types of mineral pigments were tested by Raman spectrometer with 532, 638 and 785nm lasers thereby building a detailed Raman database of common inorganic mineral pigments.
- (2) Mineral pigments of different and similar colors were analyzed by Raman imaging, and the diverse fingerprint characteristics of micro-fine mineral pigments were further verified.
- (3) Raman mapping achieved accurate identification of 1 μ m micro-fine mineral pigments.

ABSTRACT: Micro-fine pigment minerals have been widely used in artworks, and their particle size, types, etc. determine the quality. Accurate and non-destructive analysis of the composition and distribution of micro-mineral pigments is of great significance. The existing analytical methods include color analysis, but it is difficult to directly determine the minerals' type by the chrominance values. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy disperse spectroscopy have been applied to the identification of mineral components, but these methods carry the risk of damage to the sample and the process is complex. Here, a non-destructive analysis method for micro-fine minerals based on laser Raman spectroscopy is proposed. Firstly, 25 types of mineral pigments were tested by 532, 638 and 785nm lasers. Then, mineral pigments of different and similar colors were tested by Raman imaging, which detected about 1 μ m minerals in the microregion. This accurate analysis method achieved the composition and distribution of micro-fine mineral pigments, which is suitable for simultaneous analysis of various micro-fine mineral pigments. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202403260068>.

KEY WORDS: Raman spectroscopy; mineral pigments; micro-fine minerals; microanalysis

BRIEF REPORT

Significance: Pigment minerals are widely used and well known materials for artworks due to their rich bright colors, and excellent chemical stability^[1-3]. Micro-fine minerals of less than 18 μ m play a significant role in pigment, determining the color quality, such as homogeneity, and layers^[4-14]. Therefore, accurate identification of pigment composition in micro-areas is crucial for scientific archaeology^[2-6]. Previous analytical methods are limited by qualitative challenges with direct analysis of color differences and chroma^[15-16], potential damage to samples by X-ray diffractometer^[19], and special requirement of sample preparation^[20].

This study firstly established a Raman spectral database of 25 types of common inorganic mineral pigments using 532, 638, and 785nm laser excitation. Raman micro-area imaging was further used to analyze micro-fine mineral pigments, covering a range from different to similar colors. More importantly, micro-fine minerals by Raman imaging in the 1 μ m range were successfully detected, which is an unprecedented result for accurate analysis of micro-fine minerals, and shows the potential applicability for accurate analysis of various micro-fine mineral pigments.

Methods: Laser Raman spectrometer was used to qualitatively measure the inorganic mineral pigments. All Raman results were obtained from a laser confocal Raman spectrometer equipped with 532, 638, 785nm lasers (HORIBA XploRA PLUS). Before measurement, the Raman spectrometer was calibrated using Raman shift at 520.7cm^{-1} by a single-crystal silicon. 25 types of inorganic pigments were categorized by visible color and then tested by Raman spectrometer with optimized conditions. The original Raman spectra were treated with an automatic background deducted process, and then the derived data were drawn by Origin software.

To clarify the detectability of the micro-fine mineral pigments, Raman mapping was performed for multiple mineral pigments under different and similar color systems using their characteristic Raman shifts. The pigments were placed on a glass slide, Raman imaging was performed on a selected area based on the point-to-point collection with a 20X objective lens, and the Raman results were processed using Horiba's LabSpec software.

Data and Results: The Raman technique was used to directly investigate chemical constituents of mineral pigments based on their fingerprint spectra. A Raman database of 25 types of inorganic mineral pigments was built as shown in Fig.1 to Fig.6, showing their spectral fingerprints of different minerals under 532, 638, 785nm lasers, which belongs to non-destructive testing methods.

Raman imaging based on mapping technology was further employed for studying spatial distribution of mineral pigments, and aimed for distinguishing micro-fine minerals in micro-areas of pigments. As shown in Fig.7, red, yellow, blue and green pigments can display different colors under the optical microscope, and Raman imaging can also recognize detail in mineral species regardless of the shape and size. Color changes of pattern usually depend on the combination of different mineral pigments, and as there are many choices of colored mineral pigments, color identification becomes increasingly difficult. The Raman imaging of the three similar colored minerals shown in Fig.8, display obvious different constituents from the Raman characteristic peaks of each mineral. Interestingly, the Raman images show that the analytical method could detect as small as $1\mu\text{m}$ mineral particles with high accuracy, providing direct evidence for the identification of fine minerals.

参考文献

- [1] Zaleski S, Takahshi Y, Leona M. Natural and synthetic arsenic sulfide pigments in Japanese woodblock prints of the late Edo period [J]. *Heritage Science*, 2018, 6(1): 32–40.
- [2] 刘珉琦. 高能球磨对矿物颜料理化性质、呈色特征及热稳定性的影响[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021.
Liu M Q. The effect of high energy ball milling on the physicochemical properties, color characteristics and thermal stability of mineral pigments [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2021.
- [3] 朱时良, 石笛. 矿物颜料颜色数据库系统的建立与应用研究[J]. *北京印刷学院学报*, 2015, 23(6): 51–54.
Zhu S L, Shi D. Establishment and application of mineral pigment color database system[J]. *Journal of Beijing Institute of Graphic Communication*, 2015, 23(6): 51–54.
- [4] 樊诚. 基于光谱数据库的壁画颜料识别研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
Fan C.A study on mural painting identification based on spectral database[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [5] Ziemann M A, Madariaga J M. Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2021, 52: 8–14.
- [6] Bersani D, Claudia C, Pavel M, et. Methodological evolutions of Raman spectroscopy in art and archaeology [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8: 8395–8409.
- [7] 柳敏, 吕晓芳, 唐铭, 等. 五种中国画矿物颜料的紫外光老化研究[J]. *光散射学报*, 2019, 31(3): 256–260.
Liu M, Lyu X F, Tang M, et al. Study on ultraviolet aging of five mineral pigments for Chinese painting [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2019, 31(3): 256–260.
- [8] 余辉. 细究王希孟及其《千里江山图》[J]. *故宫博物院院刊*, 2017(5): 6–34.
Yu H. Wang Ximeng and his scroll of “Thousand Li of Rivers and Mountains” [J]. *Palace Museum Journal*, 2017(5): 6–34.
- [9] 饶黎. 《蒙娜丽莎》的研究综述与反思[J]. *艺术百家*, 2014, 30(4): 234–235.

- Rao L. Review and introspection of “Mona Lisa” study[J]. *Hundred Schools in Arts*, 2014, 30(4): 234–235.
- [10] 余生吉, 吴健, 王春雪, 等. 敦煌莫高窟第45窟彩塑高保真三维重建方法研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2021, 33(3): 10–18.
- Yu S J, Wu J, Wang C X, et al. Research on high fidelity 3D reconstruction method of painted sculptures in cave No.45 of Mogao Grottoes in Dunhuang[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2021, 33(3): 10–18.
- [11] 于兵. 马王堆汉墓T形帛画用色方法及相关问题的讨论[J]. *湖南省博物馆馆刊*, 2010(00): 39–56.
- Yu B. Discussions of the color-application method of the T-shaped painting on silk from the Han tombs at Mawangdui and other related issues[J]. *Hunan Provincial Museum*, 2010(00): 39–56.
- [12] 柴悦. 从文物分析角度浅议彩绘岩画的研究[J]. *文物鉴定与鉴赏*, 2023(18): 93–97.
- Chai Y. Study on painted rock paintings from the perspective of cultural relics analysis[J]. *Identification and Appreciation to Cultural Relics*, 2023(18): 93–97.
- [13] Siddall R. Mineral pigments in archaeology: Their analysis and the range of available materials[J]. *Minerals*, 2018, 8: 201.
- [14] 杨晓莉. 矿物颜料粒径对颜色外貌的影响机理研究及应用[D]. 武汉: 武汉大学, 2020.
- Yang X L. Influence mechanism of research and application of mineral pigment particle size on color appearance[D]. Wuhan: WuHan University, 2020.
- [15] 周智波. 克孜尔石窟壁画颜料研究[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2022, 49(6): 726–733.
- Zhou Z B. A study on the painting pigments from the cave of Kizil Grottoes[J]. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 2022, 49(6): 726–733.
- [16] 李君竹, 郭琦琪, 刘衍宇. 公元4–6世纪新疆克孜尔石窟与山西云冈石窟壁画中矿物颜料的对比分析[J]. *宝石和宝石学杂志(中英文)*, 2024, 26(2): 69–75.
- Li J Z, Guo Q Q, Liu X Y. Comparative analysis of mineral pigments in the murals of Kizil Grottoes in Xinjiang and Yungang Grottoes in Shanxi from 4th to 6th century AD[J]. *Journal of Gemstones and Gemology*, 2024, 26(2): 69–75.
- [17] Lin C H, Chang Y F. Comparison and characterization of pigments and dyes by Raman spectroscopy[J]. *Analytical Sciences: The International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2022, 38(3): 483–495.
- [18] 孙凤, 许惠攀, 王若苏, 等. 基于极少量采样的彩绘文物颜料成分分析[J]. *分析化学*, 2022, 50(3): 465–471.
- Sun F, Xu H P, Wang R S, et al. Analysis of pigment composition of painted cultural relics based on very small amount of sampling[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(3): 465–471.
- [19] 周国信. 麦积山石窟壁画、彩塑无机颜料的X射线衍射分析[J]. *考古*, 1991(8): 744–750.
- Zhou G X. X-ray diffraction analysis of mural paintings and colored plastic inorganic pigments in Maijishan Grottoes[J]. *Archaeology*, 1991(8): 744–750.
- [20] 运栋. 基于红外光谱技术的珠宝玉石鉴定研究[J]. *科技创新导报*, 2019, 16(5): 73–74.
- Yun D. Identification of jewelry and jade based on infrared spectroscopy[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2019, 16(5): 73–74.
- [21] 孔维恒, 曾令伟, 饶宇, 等. 基于预分类策略的激光诱导击穿光谱技术用于岩石样品定量分析[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(4): 760–770.
- Kong W H, Zeng L W, Rao Y, et al. Laser induced breakdown spectroscopy based on pre-classification strategy for quantitative analysis of rock samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(4): 760–770.
- [22] 张永清, 周红英, 耿建珍, 等. 应用激光拉曼光谱鉴别桂中铝土矿TiO₂同质异象矿物[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(6): 978–986.
- Zhang Y Q, Zhou H Y, Geng J Z, et al. Identification of TiO₂ polymorphs of the bauxite deposit in central Guangxi by laser Raman spectroscopy[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(6): 978–986.
- [23] 王继英, 魏凌, 刘照军. 中国古代艺术品常用矿物颜料的拉曼光谱[J]. *光散射学报*, 2012, 24(1): 86–91.
- Wang J Y, Wei L, Liu Z J. Raman spectra of mineral pigments used in ancient Chinese artworks[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2012, 24(1): 86–91.
- [24] 刘照军, 王继英, 韩礼刚, 等. 中国古代艺术品常用矿物颜料的拉曼光谱(二)[J]. *光散射学报*, 2013, 25(2): 170–175.
- Liu Z J, Wang J Y, Han L G, et al. Raman spectra of mineral pigments used in ancient Chinese artworks (II)[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2013, 25(2): 170–175.
- [25] 何佳乐, 潘忠习, 杜谷. 激光拉曼光谱技术在地矿领域的应用与研究进展[J]. *中国地质调查*, 2022, 9(5): 170–175.

- 111–119.
- He J L, Pan Z X, Du G. Application and research progress of laser Raman spectroscopy in geology and mineral resources [J]. *Geological Survey of China*, 2022, 9(5): 111–119.
- [26] Smith D C, Bouchard M, Lorblanchet M. An initial Raman microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy District, S.W. France [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1999, 30: 347–354.
- [27] Turrell G, Delhay M, Dhamelincourt P. 2 -Characteristics of Raman microscopy [M]//Turrell G, Corset J. Raman microscopy. New York: Academic Press, 1996: 27–49.
- [28] 孙鹏飞. 基于拉曼光谱的混合矿物颜料检测分析 [D]. 吉林: 长春理工大学, 2017: 11–20.
- Sun P F. Detection and analysis of mixed mineral pigments based on Raman spectroscopy [D]. Jilin: Changchun University of Science and Technology, 2017: 11–20.
- [29] 何家乐, 龚婷婷, 潘忠习, 等. 细微矿物拉曼光谱成像分析技术与方法研究 [J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 491–503.
- He J L, Gong T T, Pan Z X, et al. Raman imaging analysis method of fine minerals in rock ore [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 491–503.
- [30] 王海宇. 从无机颜料特性分析中国画的保存 [J]. *化学工程*, 2023, 51(9): 109–110.
- Wang H Y. Analysis of preservation of Chinese painting from characteristics of inorganic pigments [J]. *Chemical Engineering*, 2023, 51(9): 109–110.
- [31] 张琳琳. 基于高光谱技术的唐卡矿物颜料信息定量提取研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2019: 22–27.
- Zhang L S. Research on quantitative extraction of Thangka mineral pigment information based on hyperspectral technology [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2019: 22–27.
- [32] 李荣华. 无机颜料的分类 [J]. *河北陶瓷*, 1995, 23(1): 31–33.
- Li R H. Classification of inorganic pigments [J]. *Hebei Ceramics*, 1995, 23(1): 31–33.
- [33] 曹简. 现代中国画颜料研究 [D]. 杭州: 中国美术学院, 2021.
- Cao J. Research on modern Chinese painting pigments [D]. Huangzhou: China Academy of Art, 2021.
- [34] 王进玉. 敦煌莫高窟出土蓝色颜料的研究 [J]. *考古*, 1996(3): 74–80.
- Wang J Y. Study on blue pigment unearthed in Mogao Grottoes of Dunhuang [J]. *Archaeology*, 1996(3): 74–80.
- [35] 康卫东, 张尚欣, 付倩丽. 唐杨会墓石棺彩绘颜料的分析研究 [J]. *文物保护与考古科学*, 2023, 35(4): 114–122.
- Kang W D, Zhang S X, Fu Q L. Pigment study of the stone coffin from Yang Hui's tomb of the Tang Dynasty [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2023, 35(4): 114–122.
- [36] 祝雯霞, 亢建华, 张丹仙. 石墨资源成矿规律与浮选技术研究现状 [J]. *矿物学报*, 2023, 43(3): 397–415.
- Zhu W X, Kang J H, Zhang D X. Status of researches on the metallogenic regularity and flotation technology of graphite resources [J]. *Acta Minerologica Sinica*, 2023, 43(3): 397–415.
- [37] 朱伟, 沈爱国, 胡继明. 三键的拉曼强度编码聚合物的制备及细胞成像的研究 [J]. *光散射学报*, 2022, 34(1): 40–45.
- Zhu W, Shen A G, Hu J M. Preparation of Raman active polymer with encoding of triple bonded Raman intensity and cell imaging [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2022, 34(1): 40–45.
- [38] 张铁柱, 李宇, 张宇轩, 等. 拉曼 Mapping 研究霓石型稀土独居石矿物分布特征和取向相位 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(4): 1183–1191.
- Zhang T Z, Li Y, Zhang Y X, et al. The crystal orientation maps and distribution of mnaozite minerals in aegirine-type ores in Bayan Obo: Constrains from Raman mapping [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(4): 1183–1191.
- [39] 张铁柱, 李宇, 张宇轩, 等. 基于拉曼 Mapping 与 AMICS 研究稀土矿物分布特征和取向相位 [J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(6): 1194–1202.
- Zhang T Z, Li Y, Zhang Y X, et al. Crystal orientation and distribution of rare earth ores based on Raman mapping and AMICS [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2023, 41(6): 1194–1202.
- [40] 何佳乐, 潘忠习, 冉敬. 激光拉曼光谱法在单个流体包裹体研究中的应用进展 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4): 383–391.
- He J L, Pan Z X, Ran J. Research progress on the application of laser Raman spectroscopy in single fluid inclusions [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4): 383–391.