

巴黎绿颜料变色的实验室模拟研究

水碧纹¹⁻⁵ 曹智健⁶ 于宗仁¹⁻⁵ 李 平¹⁻³ 殷志媛¹⁻³ 崔 强¹⁻⁵

(1. 敦煌研究院, 甘肃敦煌, 736200; 2. 国家古代壁画与土遗址保护工程技术研究中心, 甘肃敦煌, 736200; 3. 甘肃省敦煌文物保护研究中心, 甘肃敦煌, 736200; 4. 西北大学文化遗产学院, 陕西西安, 710127; 5. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西西安, 710127; 6. 广州美术学院, 广东广州, 510261)

摘要 巴黎绿是19世纪彩绘文物中应用最广泛的绿色颜料, 我国清代晚期至民国壁画、彩塑、油饰彩画中大量使用巴黎绿, 已有研究表明巴黎绿不稳定, 易产生变色现象, 且多处遗存巴黎绿变色产物推测为氯砷钠铜石, 但变色过程及机理尚不明确。本文在实验室开展巴黎绿颜料变色机理的模拟研究, 通过实验室条件 ($T=20\sim 25^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=40\%\sim 50\%$) 和 $T=80^{\circ}\text{C}$ 加速老化条件下巴黎绿的变色模拟实验, 并利用X射线衍射分析表征变色产物。实验结果显示, 巴黎绿的变色反应过程首先是在水分参与下的分解反应, 主要产物为软砷铜矿和三氧化二砷, 第二步是软砷铜矿在水分和氧气作用下氧化为橄榄铜矿, 最后是橄榄铜矿与水、钠离子、钙离子以及氯离子反应, 生成氯砷钠铜石, 研究证明了在我国多处壁画彩塑遗存中发现的氯砷钠铜石确系巴黎绿颜料的变色产物, 并对影响巴黎绿变色的因素进行了探讨。

关键词 巴黎绿 氯砷钠铜石 颜料 变色机理

引言

巴黎绿 (paris green), 又名翠绿 (emerald green)、帝绿、祖母绿, 化学名“醋酸亚砷酸铜”, 化学式: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, 1814年由德国Wilhelm Sattler公司首次商业生产了巴黎绿^[1], 1822年, 法国博物学家Braconnot和德国化学家Liebig分别撰写文章, 公开了巴黎绿的成分和制作方法, 此后, 巴黎绿得以被广泛生产和使用^[2]。巴黎绿是19世纪应用最为广泛的绿色颜料之一, 不管是欧洲的油画、壁画还是中国清代晚期至民国的油饰彩画、彩塑、壁画等彩绘文物中均有大量的使用。20世纪之后, 由于其毒性, 巴黎绿在欧洲国家陆续停止使用^[3]。

巴黎绿在中国的使用年代大约从清代晚期开始, 约1850年之后, 最初用于水彩画和卷轴画^[4, 5], 之后逐渐应用到彩塑、壁画等彩绘文物中。根据有关文献中的报道, 在中国11个省的20多处彩绘文物中均发现有巴黎绿的使用, 如北京颐和园油饰彩画^[6]、西藏拉萨大昭寺转经廊壁画^[7]、陕西西安周至胡家堡关帝庙壁画^[8]、山东长清灵岩寺彩绘^[9]、四川广元千佛崖石窟壁画^[10]、重庆大足

石刻大佛湾彩绘^[11]、山西云冈石窟第12号窟重绘壁画^[2]、甘肃永登鲁土司衙门壁画^[12]等。

近年来,许多学者在研究中发现,彩绘文物中的巴黎绿存在变色现象,Parviz Holakoei在研究伊朗中部Poudeh小镇壁画时发现砷的迁移导致巴黎绿发生化学变化,产物为绿色的拉申铜石(lammerite),化学式 $[\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2]$ ^[13];Katrien Keune对卢梭Théodore Rousseau的油画变色现象研究时发现,巴黎绿在富含相对较高浓度的一元酸、二元酸和树脂酸的油画中会降解,形成铜皂 $[\text{4Cu}(\text{FA})_2]$ (FA=脂肪酸)和三氧化二砷(As_2O_3)^[14];马清林团队对大足石刻大日如来彩塑的研究发现, AsO_2^- 的氧化、 AsO_4^{3-} 的迁移,以及与环境其他离子的沉淀反应使得巴黎绿发生降解,生成蓝色的氯砷钠铜石(lavendulan),化学式 $[\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ ^[11];崔强等研究重庆大足大佛湾彩绘含铜、砷元素的绿色及蓝绿色颜料时发现,绿色颜料显色成分为巴黎绿,蓝绿色颜料显色成分为氯砷钠铜石^[15]。此外,在云冈石窟的第11窟壁画以及青海塔尔寺的木结构彩绘^[16],山东长清灵岩寺彩绘中同时发现巴黎绿和氯砷钠铜石,推测氯砷钠铜石是巴黎绿的变色产物^[9]。笔者还发现两处彩绘文物中巴黎绿变色现象,分别是浙江金华太平天国侍王府壁画以及四川新津观音寺彩塑,均存在氯砷钠铜石。氯砷钠铜石是铜砷矿床氧化带中的一种罕见次生矿物,最初的报道由Breithaupt于1837年在德国萨克森州安纳贝格县(Landkreis Annaberg)发现,1877年,Goldsmith在智利圣胡安发现该矿石^[17],属于氯磷钠铜矿物族,该矿物族还包含了氯磷钠铜矿 $[\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、氯砷铜铅矿 $[\text{NaPbCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 以及四方氯砷钠铜石^[18]。

综上所述,我国清代晚期彩绘文物中的巴黎绿颜料变色现象较为普遍,许多学者认为氯砷钠铜石是巴黎绿的变色产物,并推断出了可能的化学反应方程式,但未见实验室的模拟变色研究,变色机理和影响因素尚不明确。本研究旨在通过室内模拟实验,阐明巴黎绿的变色过程、变色产物及变色机理,对巴黎绿的变色现象进行科学解释,通过研究不仅能够进一步了解巴黎绿这种19世纪最流行颜料的性质,而且对今后的文物保护及预防性保护工作都具有一定的意义。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1) 巴黎绿:东京艺术大学收藏品,X射线衍射分析(XRD)结果显示在 2θ 为 9.11° 、 19.50° 以及 22.56° 处存在较强衍射峰,与JCPDS卡片310448完全匹配。红外光谱分析显示在 1556cm^{-1} 、 1452cm^{-1} 、 820cm^{-1} 、 774cm^{-1} 、 650cm^{-1} 处存在强吸收峰,与文献中巴黎绿的特征吸收峰相匹配^[1],确定为纯巴黎绿,无其他杂质(图1)。

2) NaCl,分析纯,山东莱阳化学试剂厂。

3) CaCl_2 ,分析纯,山东莱阳化学试剂厂。

4) 去离子水,实验室自制。

1.2 实验方法

通过前期文献综述不难发现,巴黎绿变色现象普遍存在于我国潮湿地区或文物赋存环境相对湿度较大区域,推测水分的参与是巴黎绿变色的主要条件,因此,设置模拟实验为A、B两个部分,A为实验室条件($T=20\sim 25^\circ\text{C}$, $\text{RH}=40\%\sim 50\%$),其中,A1:取0.5g巴黎绿颜料粉末置于干燥

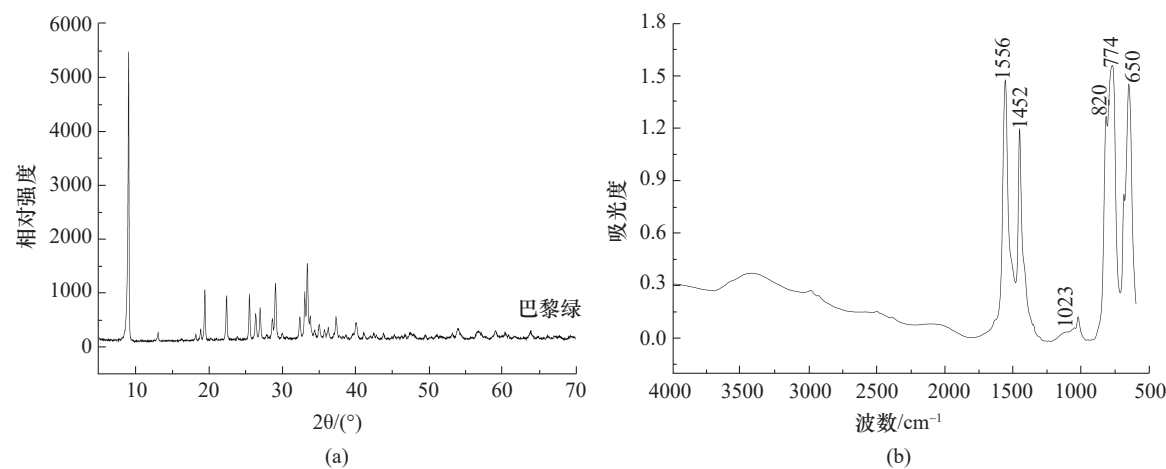


图1 巴黎绿颜料表征结果
(a) XRD图谱; (b) 红外光谱图

培养皿中；A2：0.5g巴黎绿粉末用10mL去离子水浸泡；A3：考虑巴黎绿与氯砷钠铜石元素组成中主要区别是Na元素、Ca元素以及Cl元素，且这三种元素在壁画和彩塑中可通过地仗及泥胎中的可溶盐提供^[19, 20]，因此将0.5g巴黎绿粉末用10mL的3%NaCl和5.7%CaCl₂混合盐溶液浸泡。B为T=80℃加速老化条件，除了B1干燥粉末以及B2为10mL去离子水浸泡外，还设置了三组不同浓度的混合盐溶液浸泡实验，分别为B3、B4、B5，其中，B3为0.2%NaCl和0.38%CaCl₂混合盐溶液浸泡，B4为1%NaCl和1.9%CaCl₂混合盐溶液浸泡，B5为3%NaCl和5.7%CaCl₂混合盐溶液浸泡，详细的模拟实验方案如图2所示。

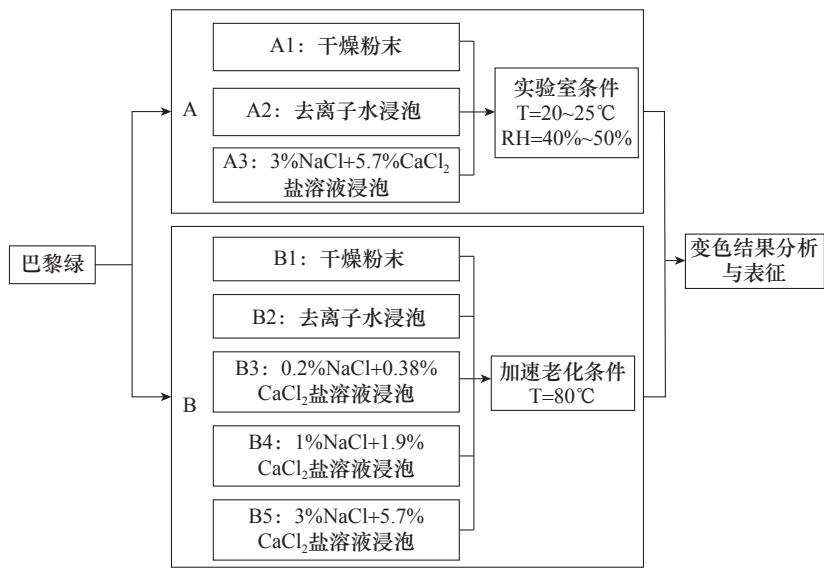


图2 模拟实验方案

模拟实验过程中用数码相机拍照记录，用X射线衍射仪分析样品变色后的物相组成，数码显微镜用于观察样品变色后的微观形貌变化。X射线衍射仪（XRD），Rigaku Dmax/2500型，铜靶，分析电压40kV，电流100mA，连续扫描，扫描范围5°~70°，石墨单色器滤波。数码显微镜，日本基恩士公司生产VHX-600E型。镜头型号：VH-Z20R（20×~200×），使用VHX-600E

自带照明灯进行观察。

2 结果与讨论

实验室条件下：A1干燥粉末在放置100天后无任何变色现象；A2和A3的变化过程基本一致，在实验开始35天观察到颜色变化，颜色从亮绿色逐渐变深发黄，经过100天后变为黄绿色，XRD分析结果显示，A2黄绿色变色产物在 2θ 为 28.361° 、 14.466° 、 29.272° 处存在较强衍射峰，对应的d值分别为3.139、6.075、3.051，与软砷铜矿（Trippkeite, CuAs_2O_4 ）的特征衍射峰相匹配，在 2θ 为 27.753° 、 13.641° 、 35.178° 处存在衍射峰，对应的d值分别为：3.211、6.385、2.552，与三氧化二砷（Arsenolite, As_2O_3 ）的衍射峰相匹配。A3黄绿色产物除了三氧化二砷和软砷铜矿外，还有少量氯化钠盐结晶。实验室条件下，玻璃培养皿中水分一直未完全蒸发，巴黎绿颜料发生上述变化后，保持相对稳定，未发现其他变化（图3）。

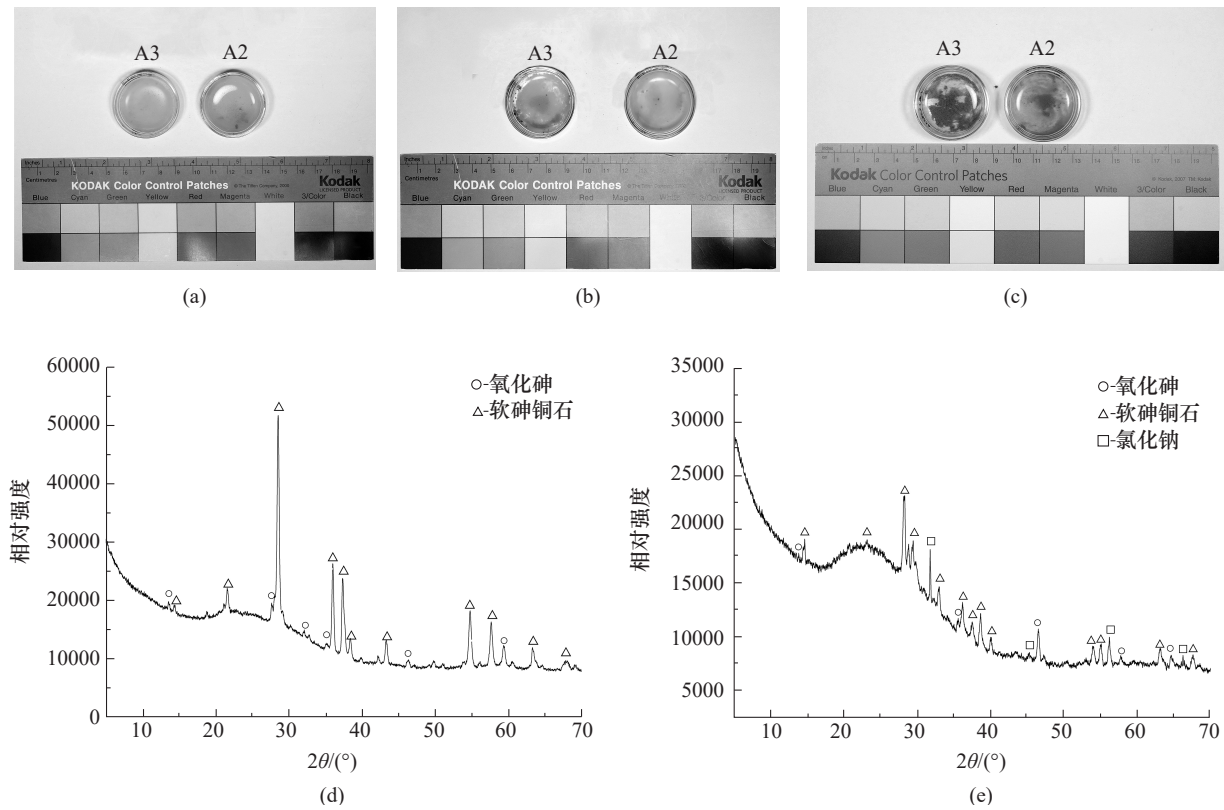


图3 实验室条件下巴黎绿颜料变色过程及表征
(a) 第1天；(b) 第35天；(c) 第100天；(d) A2放置100天后XRD图谱；(e) A3放置100天后XRD图谱

加速老化条件下：B1干燥粉末在 80°C 老化箱中放置21天后观察到颜色变化，颜色逐渐加深发黄，经过100天老化后变为黄绿色，显微镜下可见表面巴黎绿颗粒变为黄绿色，底部仍为绿色巴黎绿颗粒，变色后XRD结果显示，主要物相为巴黎绿和软砷铜矿。B2为去离子水浸泡实验，样品变色速度明显加快，仅24h后，巴黎绿已完全变为黄绿色，XRD结果显示主要物相为软砷铜矿和三氧化二砷。结合实验室条件下的模拟变色，巴黎绿变色本身是一个漫长的过程，B1干燥粉末也发生了颜色的变化，但相同老化期间（100天）内并没有完全转化，这也许是受老化环境内游离

水的参与反应使之发生了变色,由此可以看出水分的参与是必要条件,且高温会明显加快变色过程(图4)。

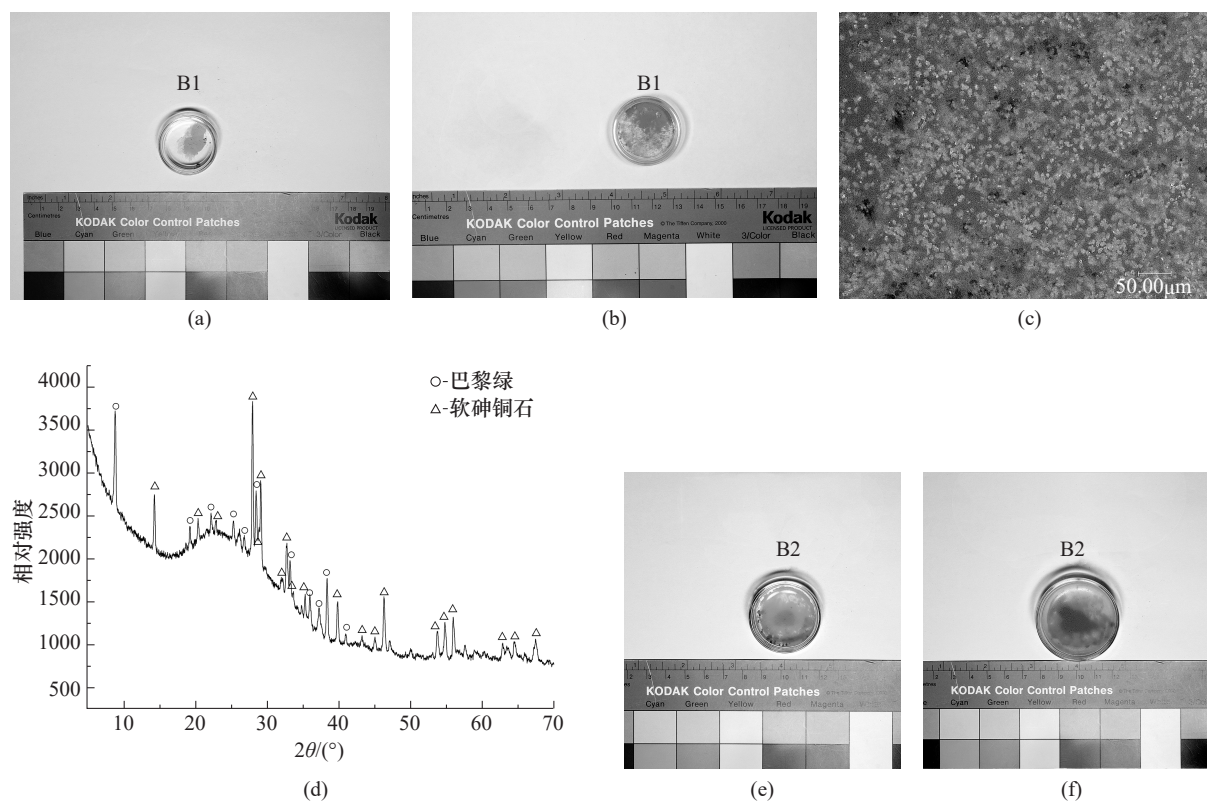


图4 加速老化条件下B1、B2变色过程

(a) B1老化前; (b) B1老化后; (c) B1老化后显微镜下形貌; (d) B1老化后XRD图谱; (e) B2老化前; (f) B2老化后

B3为老化条件下0.2%NaCl和0.38%CaCl₂混合盐溶液浸泡巴黎绿实验,图5(a)~图5(c)为样品的变色过程,样品在24h后首先全部变为黄绿色,继续在老化箱内放置约48h,盐溶液中水分完全蒸发,B3呈现出局部蓝色,局部灰绿色的现象。分别对灰绿色和蓝色变色产物进行取样,利用X射线衍射仪分析物相组成,结果显示,灰绿色产物除三氧化二砷衍射峰外,在2θ为18.377°、29.900°、33.657°处存在强衍射峰,对应的d值分别为4.818、2.984、2.659,与橄榄铜矿[Olivenite, Cu₂(AsO₄)(OH)]的特征衍射峰相匹配。橄榄铜矿产于富砷的铜硫化物矿床氧化带,常与蓝铜矿、孔雀石、光线石等共生,1984年曾在我国广西德保矿区发现了这种矿物^[21]。蓝色产物在2θ为9.008°、18.076°、28.747°处存在衍射峰,对应的d值分别为9.829、4.900、3.106,与氯砷钠铜石的标准衍射峰相匹配(图5)。

B4为老化条件下1%NaCl和1.9%CaCl₂混合盐溶液浸泡巴黎绿实验,B5为老化条件下3%NaCl和5.7%CaCl₂混合盐溶液浸泡巴黎绿实验,图6(a)~图6(c)为样品的变色过程,样品在24h后首先全部变为黄绿色,继续在老化箱内放置,待盐溶液中水分蒸发后,B4、B5全部变为蓝色,其中B4变色产物可见局部发白,B5则全部为蓝色。B4、B5变色产物XRD物相分析结果显示,B4物相组成为三氧化二砷和氯砷钠铜石,B5物相组成为氯砷钠铜石和氯化钠(图6)。结合B3变色过程,钠离子、钙离子以及氯离子含量充足时,巴黎绿会全部变为氯砷钠铜石,不足时,变色将停留在橄榄铜矿阶段。

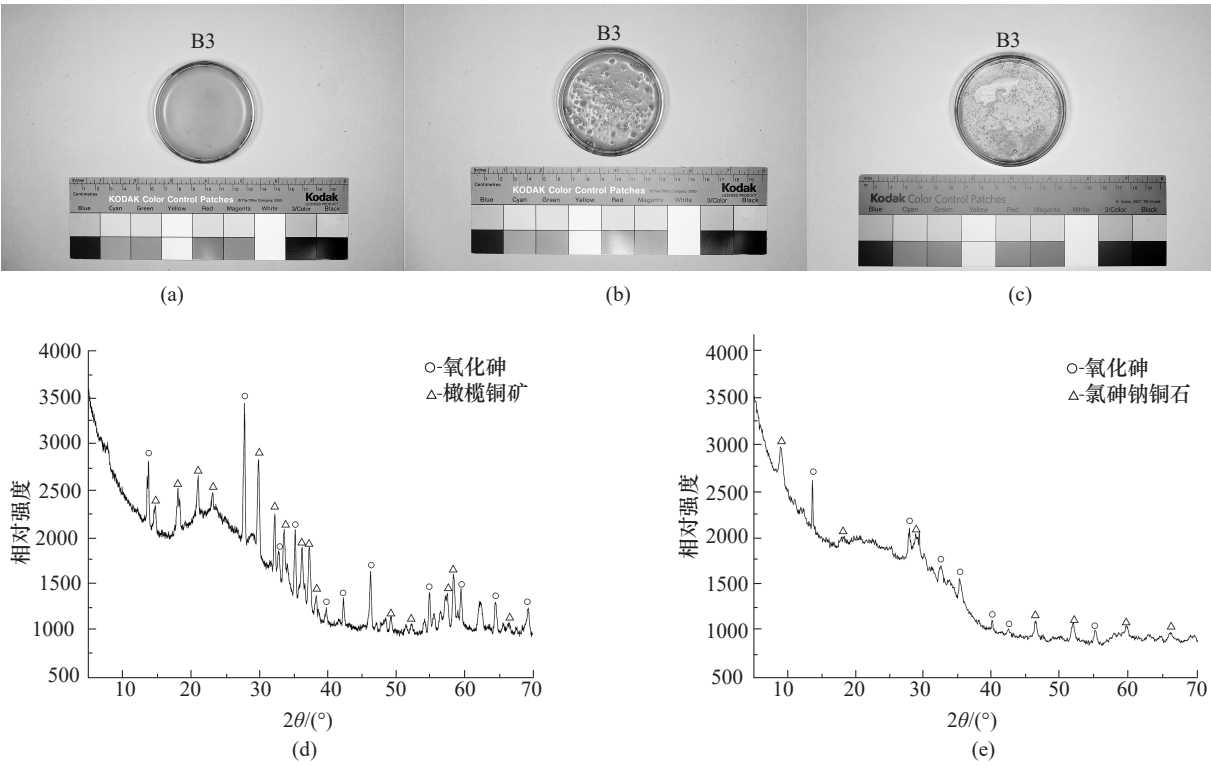


图5 加速老化条件下B3变色过程
(a) B3老化前; (b) B3老化中; (c) B3老化后; (d) B3老化后灰绿色产物XRD图谱; (e) B3老化后蓝色产物XRD图谱

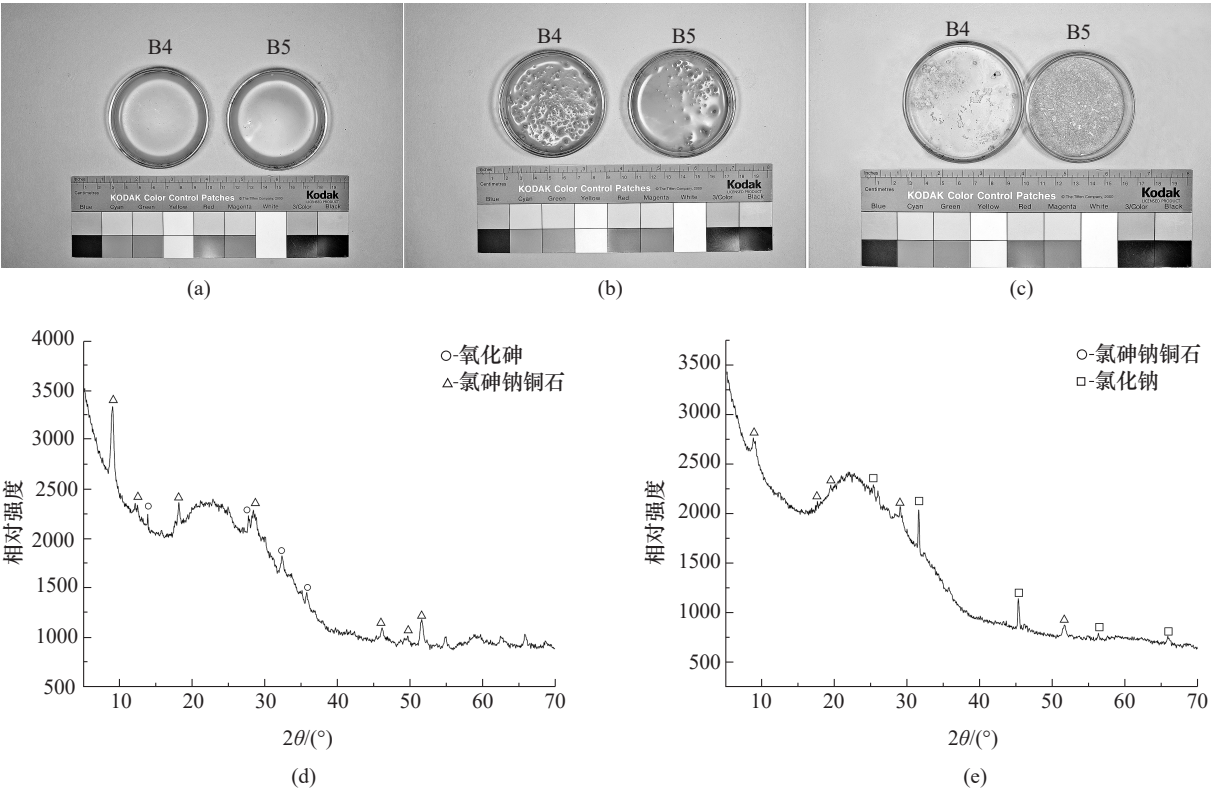
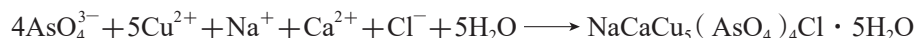
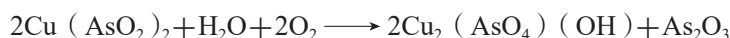
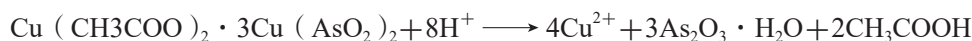


图6 加速老化条件下B4、B5变色过程
(a) B4、B5老化前; (b) B4、B5老化中; (c) B4、B5老化后; (d) B4老化后XRD图谱; (e) B5老化后XRD图谱

通过实验室模拟研究,可以对巴黎绿颜料的变色过程梳理如下:

首先在水的参与下巴黎绿颜料变为黄绿色的软砷铜矿 $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ (步骤①),其中砷为正三价;软砷铜矿在水与氧气的作用下亚砷酸根被氧化为砷酸根(正五价砷),生成橄榄铜矿 $\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$ (步骤②);最后与钠离子、钙离子以及氯离子反应,生成蓝色的氯砷钠铜石 $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (步骤③)。各步骤化学反应如下:



由实验室条件下 $T=20 \sim 25^\circ\text{C}$, $\text{RH}=40\% \sim 50\%$ 和老化条件 $T=80^\circ\text{C}$ 下巴黎绿的变色情况对比可知,温度对巴黎绿的变色反应具有明显的促进作用,温度能够在很大程度上加速变色反应,水则是巴黎绿变色的必要条件,没有水的参与,第一步巴黎绿的分解反应不会发生。水分和氧气是上述步骤②反应发生的必要条件,必须要有钠离子、钙离子以及氯离子的参与,巴黎绿最终才会变为氯砷钠铜石,否则变色将停留在步骤②,即变色产物为橄榄铜矿。雷中宾等在研究故宫大高玄殿古建筑群彩画颜料时,发现在绿色颜料样品中同时存在巴黎绿和橄榄铜矿^[22],这与实验室模拟研究结果相同,彩画由于其制作材料与工艺结构的原因,缺少钠离子、钙离子以及氯离子来源,因此变色反应停留在第二步,而壁画及彩塑的地仗及泥质胎体能够提供离子来源,变色产物一般为氯砷钠铜石。

结 语

通过实验室模拟巴黎绿颜料变色,最终得到氯砷钠铜石,研究证明了在我国多处壁画彩塑遗存中发现的氯砷钠铜石是巴黎绿颜料的变色产物,并基本掌握了巴黎绿颜料的变色过程,首先是醋酸盐亚砷酸铜在水分参与下的分解反应,主要产物为软砷铜矿和三氧化二砷,第二步是在水分和氧气参与下的氧化反应,产物为橄榄铜矿,最后是橄榄铜矿与水、钠离子、钙离子以及氯离子反应,生成氯砷钠铜石。

模拟实验结果还表明,水分、氧气、钠离子、钙离子、氯离子是巴黎绿颜料变色成为氯砷钠铜石的必要条件,温度能够明显加快巴黎绿的变色反应速率。

致谢:本研究所用巴黎绿颜料由东京艺术大学美术学部木岛隆康教授提供,东京艺术大学美术学部桐野文良教授在实验阶段给予了悉心指导,在此表示衷心感谢!

参 考 文 献

- [1] Fiedler I, Bayard M. Emerald green and Scheele's green. In: Fitzhugh EW editor. Artists' pigments, a handbook of their history and characteristics, vol. 3 [M]. Oxford: Oxford University Press, 1997: 249-251.
- [2] 何秋菊,李涛,施继龙,等. 道教人物画像颜料的原位无损分析[J]. 文物保护与考古科学, 2010, 22(3): 61-68.
- [3] Christina Lombaedo. Forever Gothic. Analysis and interpretation of the interior of the Great North Bedchamber at strawberry Hill [M]. Philadelphia: University of Pennsylvania, 2006: 91-92.
- [4] Feian Y. Chinese Painting Colors: Studies of Their Preparation and Application in Traditional and Modern Times [M]. Washington:

- University of Washington Press, 1996: 518-521.
- [5] 张婵. 清代通草水彩画颜料的原位无损分析 [J]. 光散射学报, 2019, 31 (1) : 60-65.
- [6] 王丽琴, 严静, 樊晓蕾, 等. 中国北方古建油饰彩画中绿色颜料的光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30 (2) : 453-457.
- [7] 王玉, 张晓彤, 吴娜. 西藏拉萨大昭寺转经廊壁画颜料的拉曼光谱分析 [J]. 光散射学报, 2017, 29 (1) : 39-43.
- [8] 赵凤燕, 冯健, 孙满利, 等. 西安周至胡家堡关帝庙壁画颜料分析研究 [J]. 文博, 2017, 199 (4) : 95-100.
- [9] 王传昌, 李志敏, 万鑫, 等. 山东长清灵岩寺宋代罗汉像彩绘分析研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30 (6) : 37-47.
- [10] 李蔓, 夏寅, 于群力, 等. 四川广元千佛崖石窟绿色颜料分析研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26 (2) : 22-27.
- [11] Li Z M, Wang L L, Chen H L, et al. Degradation of emerald green: scientific studies on multi-polychrome Vairocana Statue in Dazu Rock Carvings, Chongqing, China [J]. Heritage Science, 2020 (8): 64.
- [12] 雷勇, 文明, 成小林. 甘肃省永登县连城鲁土司属寺壁画的科学分析和时代研究 [J]. 故宫博物院院刊, 2012 (2) : 133-154, 163.
- [13] Holakooei P, Karimy A, Nafisi G. Lammerite as a degradation product of emerald green: scientific studies on a rural Persian wall painting [J]. Studies in Conservation. 2018, 63 (7): 391-402.
- [14] Keune K, Boon J J, Boitelle R, Shimadzu Y. Degradation of Emerald green in oil paint and its contribution to the rapid change in colour of the Descente des vaches (1834-1835) painted by Théodore Rousseau [J]. Studies in Conservation. 2013, 58 (3): 199-210.
- [15] 崔强, 张亚旭, 水碧纹, 等. 重庆大足大佛湾彩绘绿色和蓝绿色颜料的分析研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2020, 32 (6) : 87-94.
- [16] 成小林, 杨琴. 三种含Cu、As绿色颜料的拉曼光谱研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2015, 27 (3) : 84-89.
- [17] Fleischer M. New mineral names [J]. American Mineralogist, 1949, 34 (9-10): 117-124.
- [18] Frost R L, Weier M L, Williams P A, et al. Raman spectroscopy of the sampleite group of minerals [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38 (5): 574-583.
- [19] 张明泉, 张虎元, 曾正中, 等. 莫高窟壁画酥碱病害产生机理 [J]. 兰州大学学报 (自然科学版), 1995, 31 (1) : 96-101.
- [20] 陈港泉, 苏伯民, 赵林毅, 等. 莫高窟第85窟壁画地仗酥碱模拟试验 [J]. 敦煌研究, 2005 (4) : 62-66.
- [21] 赖来仁, 李艺. 广西德保矿区发现的光线石和橄榄铜矿 [J]. 矿物学报, 1988, 8 (3) : 282-288.
- [22] 雷中宾, 吴玉清, 张涛, 等. 故宫大高玄殿古建筑群多层彩画颜料成分研究 [J]. 表面技术, 2017, 46 (2) : 8-17.