

文章编号:1005-1538(2016)04-0097-09

甘肃泾川出土5件佛教造像彩绘分析及相关研究

梁嘉放¹, 吴 荭², 张勇剑¹, 赵西晨¹, 夏 寅³, 曹铭婧⁴

(1. 陕西省考古研究院, 陕西西安 710054; 2. 甘肃省文物考古研究所, 甘肃兰州 730050;
3. 秦始皇帝陵博物院, 陕西临潼 710600; 4. 西安市文物保护考古研究院, 陕西西安 710068)

摘要: 运用显微观察、荧光拍照、偏光显微镜、X射线荧光光谱、X射线衍射及扫描电镜能谱分析手段, 对#87北魏造像碑、#99隋代佛头、#54宋代残破佛头和2件泥塑佛像残块表面彩绘进行研究。结果显示, 北魏和隋代造像红色为朱砂, 绿色为石绿, 白色为方解石; 隋代造像面部肉色为硫酸铅和朱砂的混合物, 眼黑为炭黑; 宋代造像表面红色为铁红, 白色为方解石; 泥塑残块#1表面蓝色为石青和石绿的混合物, #2表面为朱砂, 判断其制作年代不晚于唐代中期。白灰层主要成分为碳酸钙, 并具有亮白色荧光反应, 与碳酸钙粉末混合有机胶制成白灰层的荧光反应一致, 判断古代样品白灰层中可能存在有机胶结质。在元素分析过程中, 铅(Pb)一直存在, 而在物相分析中并没有发现Pb的化合物。同样问题在早期关中出土墓葬壁画分析中同样存在, 是否与彩绘工艺本身有关, 值得引起关注。

关键词: 佛教造像; 石青; 石绿; 朱砂; 铁红; 硫酸铅; 铅
中图分类号: K879.4 **文献标识码:** A

0 引言

泾川佛教遗址位于甘肃省泾川县城关镇共池村, 2012年12月31日, 泾川县城关镇修建道路时, 在大云寺地宫东侧发现一处佛像窖藏, 共清理窖藏坑2个、墓葬1座、灰坑6个、井2处, 出土各种造像273余件(组)、陶棺1具、铭文砖1块及部分砖瓦等。出土的佛像有坐佛、立佛、佛龕、造像碑、造像塔、佛座菩萨、罗汉、释迦多宝说法造像碑、石莲花等。出土造像时代包括北朝、隋、唐、宋, 主要以北朝至隋唐时期居多。

本研究对象为3座佛教造像表面彩绘, 分别为#99隋代(公元581~618)佛头(图1), #87北魏(公

元386~557)造像碑(图2), #54宋代(公元960~1279)佛像(图3), 同时对采集的两块唐宋时期



图2 #87造像碑

Fig. 2 #87 Buddhist Monument



图3 #54破损佛像

Fig. 3 #54 Broken Buddha statue



图1 #99佛头

Fig. 1 #99 Buddha Head

收稿日期:2014-07-31;修回日期:2016-06-02

作者简介:梁嘉放(1983—),女,2010年硕士毕业于美国加州大学洛杉矶分校/盖蒂保护研究所,考古与民俗文物保护专业。E-mail: liangjiafang@yahoo.com

泥塑佛像残块#1 和#2(图 4,5)进行研究(泥塑佛像破碎严重,一经出土均已打包等待实验室修复)。



图 4 佛头残块#1

Fig. 4 Fragment from a Buddha head #1



图 5 底座残块#2

Fig. 5 Fragment from a base #2

1 分析方法

分析方法包括显微观察、无损 X-射线荧光、偏光显微分析、X-射线衍射、断面显微观察和扫描电镜能谱,分别对表面彩绘的元素构成、颜料种类、白灰层、施彩工艺进行了研究。

1.1 显微镜观察及拍照

仪器配置:Carl Zeiss 体式显微镜,配 CanonG5 Power Shot 照相机。

1.2 X-射线荧光光谱分析

仪器型号:Bruker® Tracer III 便携式 X-射线荧光光谱仪。仪器的 X 射线激发管为铑管,硅探头。测试条件:电压 40Kv,电流 18μA,真空,30s,每种颜色表面各选取三个分析点。

1.3 偏光显微分析

仪器型号:IKAMAG-HR 型偏光显微镜,加热台(JANKE & KUNKEL)。实验所用材料:Meltmont 固封树脂、95%酒精、载玻片、盖玻片。

1.4 X-射线衍射分析

仪器型号:Rigaku SmartLab 9kw,45kV,200mA,15.0000deg./min。

1.5 断面显微观察

仪器型号:Keyence VHX-600E 数码显微镜系统,标配镜头,最大放大倍数 200 倍。取结构完整的样品,树脂包埋,打磨抛光。莱卡 Leica DM2700,全波段光源,配 Leica DMC 2900 照相机。

1.6 扫描电镜能谱

仪器型号:扫描电镜 ZEISS EVO 25,能谱仪 OXFORD X-Max 20,工作电压 20kV,60s。

2 分析结果

2.1 显微观察结果

文中涉及的 3 件佛教造像和 2 件泥塑佛像样品表面彩绘均为白灰层打底后施彩。通过对泥塑造像残块的观察,可知,塑泥层有两层,表层为细泥(砂泥)层,下层为粗泥(草拌泥)层。粗泥中可以观察到已经碳化的植物纤维,作者未对纤维进行鉴定。

目前颜料多呈松散颗粒状,急需加固。

2.2 X-射线荧光光谱分析结果

#99, #87 和 #2 红色:呈色元素为铅(Pb)和(或)汞(Hg);

#54 佛像表面红色:呈色元素为铁(Fe)和(或)铅(Pb);

#99 和 #87 绿色:呈色元素为铜(Cu),同时有铅(Pb);

#99 眼珠黑色:无有用特征峰,同时有铅(Pb);

#99 面部肉色:呈色元素为铅(Pb)和(或)汞(Hg);

#54 白色:呈色元素为钙(Ca),同时有铅(Pb);

#1 泥塑佛头蓝色:呈色元素为铜(Cu),同时有铅(Pb);

根据 XRF 光谱分析结果,取少量颜料样品,进行偏光显微分析。由于#54 佛像彩绘层起甲严重,提前进行加固处理,作者未对其白色和红色取样,根据 XRF 结果和颜料色泽,作者判断#54 佛像的红色为铁红,白色颜料主要成分为碳酸钙。

2.3 偏光显微(PLM)分析结果

结果见表 1,02,05 和 07 红色颜料为朱砂(HgS);03 和 06 绿色颜料为石绿($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$);01 眼黑为炭黑(C);04 肉色为硫酸铅(PbSO_4)和朱砂(HgS)混合物;08 佛头蓝色颜料为石青($2\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)和石绿($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)的混合物(图 6~13)。

表 1 表面颜料的偏光显微特征
Table 1 Characteristics of pigments in PLM

样品编号	样品位置	样品描述	分析结果
01	#99 佛像 眼黑	红色颜料颗粒为鲜红色,大小 < 25 μm , 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光; 白色晶体大小在 5 ~ 20 μm 之间, 折射率 < 1.662, 强消光, 四次消光; 黑色颗粒团聚在一起, 全消光	朱砂 + 碳酸钙 + 炭黑
02	#99 佛像 冠红	红色颜料颗粒为鲜红色,大小 < 20 μm , 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光	朱砂
03	#99 佛像 冠绿	绿色颜料呈长条纤维状,大小 < 5 μm , 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光	石绿
04	#99 佛像面部肉色	白色颗粒大小 < 1 μm , 在单偏光下略带淡绿色, 折射率 < 1.662, 弱消光; 红色颜料颗粒为鲜红色,大小 < 5 μm , 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光	硫酸铅 + 朱砂(少量)
05	#87 造像碑臂旁红	红色颜料颗粒为鲜红色,大小 < 20 μm , 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光	朱砂
06	#87 造像碑头环绿	绿色颜料呈长条纤维状,大小 < 40 μm , 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光	石绿
07	#2 泥塑残块红	红色颜料颗粒为鲜红色,大小 < 15 μm , 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光	朱砂
08	#1 泥塑残块头青	蓝色颜料晶体大小 10 ~ 35 μm 之间, 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光; 绿色颜料呈长条纤维状,大小在 25 ~ 40 μm 之间, 折射率 > 1.662, 强消光, 四次消光	石青 + 石绿(少量)

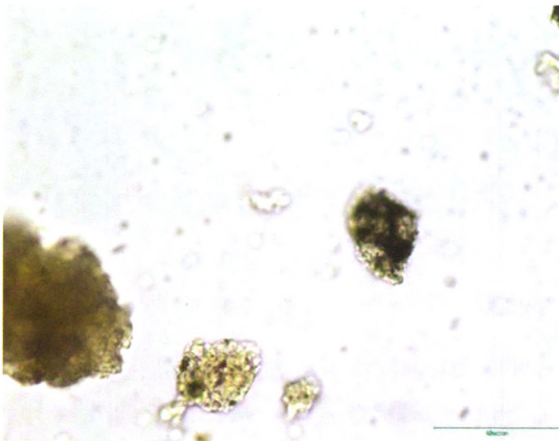


图 6 01 眼黑

Fig. 6 PLM image of eye black on 01 sample

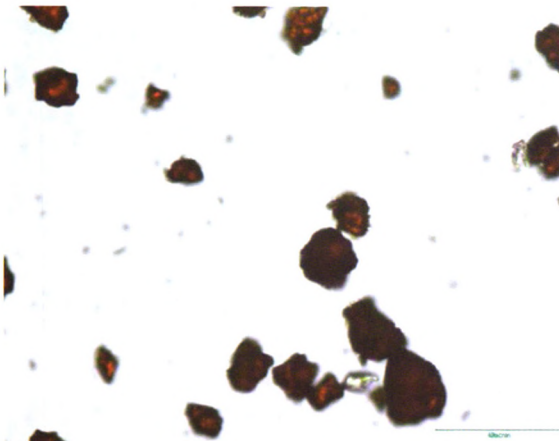


图 7 02 冠红

Fig. 7 PLM image of red pigment on 02 sample



图 8 03 冠绿

Fig. 8 PLM image of green pigment on 03 sample

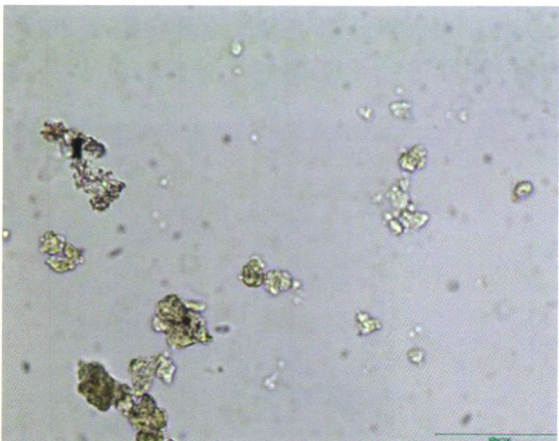


图 9 04 肉色

Fig. 9 PLM image of face pink on 04 sample

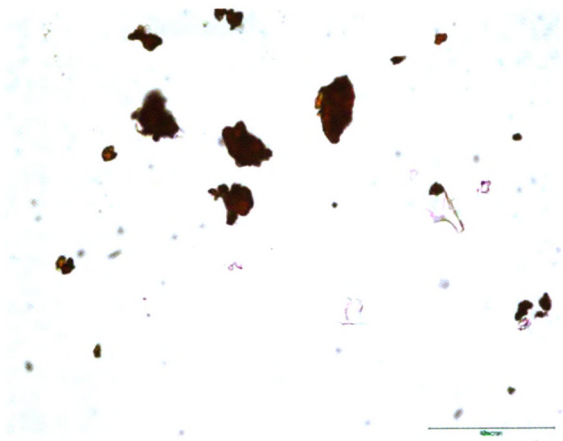


图 10 05 造像碑臂旁红
Fig. 10 PLM image of red pigment on 05 sample

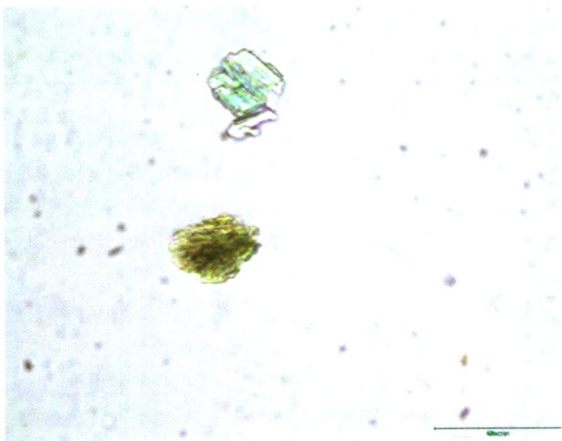


图 11 06 造像碑头环绿
Fig. 11 PLM image of green pigment on 06 sample

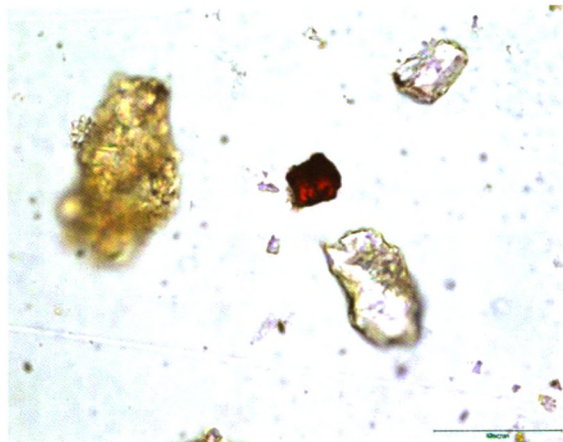


图 12 07 泥塑残块红
Fig. 12 PLM image of red pigment on fragment #2

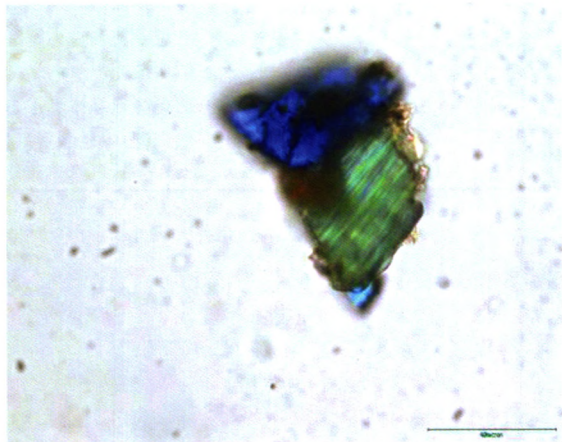


图 13 08 泥塑残块头青
Fig. 13 PLM image of blue pigments on fragment #1

2.4 X-射线衍射分析结果

白灰层的主要物质为石灰石 (CaCO₃)、石英。
同时对白色、红色、绿色和蓝色颜料进行补充分析,结果与 PLM 一致。

2.5 断面显微观察结果

为了了解元素分析中各个点都检测出 Pb 元素的原因,开展进一步断面显微分析。由于无法对

#99, #87 和 #54 佛像取完整断面样品,这项研究只针对 #1 和 #2 泥塑佛像残块。从泥塑佛像残块上割取完整断面样品,树脂包埋、打磨抛光,进行显微观察和扫描电镜能谱分析,同时对粗泥和细泥层进行观察。从图 14 和图 15 可以看出,泥塑样块 #1 和 #2 的层次一致,由表及里分别为:颜料层-白灰层-细泥(砂泥)层-粗泥(草拌泥)层。细泥层中含有大量的

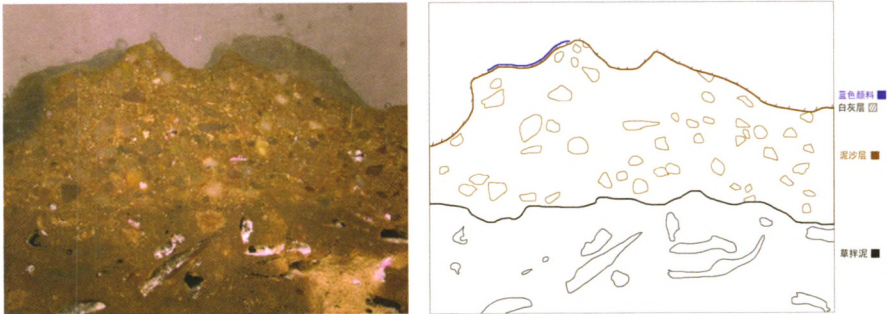


图 14 #1 佛头残块断面结构及线图
Fig. 14 Cross - section of #1 fragment

砂砾,而在草拌泥层没有这样的现象。在颜料层、白灰层和细泥层分别取三个不同点,测量其厚度。蓝色头部样块:颜料层平均厚度为 32.6 μm ,白灰层平均厚度为 36.9 μm ,细泥层平均厚度为 3.4mm,较厚

区域达到 5.98mm;红色底座样块:颜料层平均厚度为 12.6 μm ,白灰层平均厚度为 52.2 μm ,细泥层平均厚度为 1.4mm,较厚区域达到 2.83mm。这些基础数据可为日后修复提供参考。

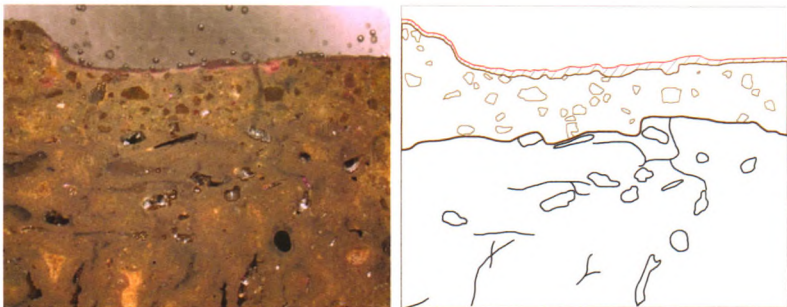


图 15 #2 底座残块断面及线图
Fig. 15 Cross - section of #2 fragment

将样块置于莱卡 (Leica) 偏光显微镜下观察、拍照,通过计算偏光显微照片中,一个区域面积里的砂砾面积与总面积比(图 16),再乘以砂子与土的密度比,得出细泥层的含砂率(重量比)约在 20% 左右。这个数据被用于下文复制白灰层时细泥层的制作。在日后修复泾川出土泥塑佛像时,也可以根据这个数据对缺损细泥层进行修补。

2.6 扫描电镜能谱分析结果

将之前制作的两个剖面样块喷金置于扫描电镜下,图 16 为#1 佛头残块的电镜照片,图中亮白部分为白灰层,面扫能谱结果显示含铅量很高。图 17 为#2 红色底座残块的电镜照片,亮白部分为白灰层,红色箭头所指为颜料层,白灰层和红色颜料层面扫能谱结果含铅量都很高。

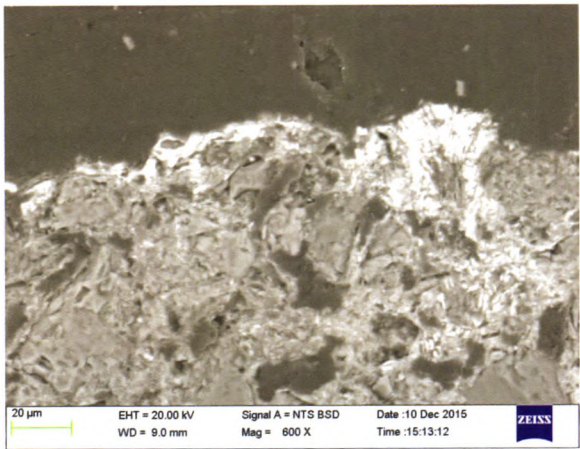


图 16 #1 佛头残块电镜照片
Fig. 16 SEM image of #1 head fragment

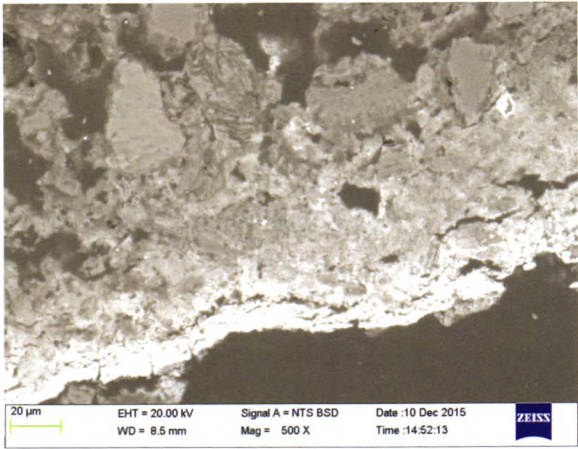


图 17 #2 红色底座电镜照片
Fig. 17 SEM image of #2 base fragment

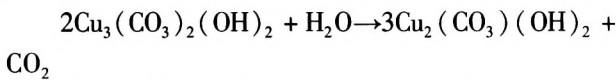
3 讨 论

3.1 石青和石绿

石青在唐代开始被大量使用,目前发表的文献主要是其在石窟彩塑壁画中的应用。闫海涛^[1]在炳灵寺唐代佛像发髻上发现的蓝色颜料为独立使用的石青。根据敦煌莫高窟彩塑颜料研究^[2],石青和石绿在隋代到五代期间被大量使用,同时两者混合使用在初唐时期非常常见。这次发现的佛头蓝色颜料

为石青(蓝铜矿)和石绿(孔雀石)混合物,可以判断该泥塑佛像的制造年代应不晚于唐中期。

蓝铜矿和孔雀石在自然界中是共生矿物。在高温条件下,蓝铜矿可能转化成孔雀石^[3]。反应过程如下:



反之,在干燥、碳酸盐存在的情况下,孔雀石可以转换成蓝铜矿。所以这种转换是可逆的。早期

Gettens 和 Stout^[4]就报道了蓝铜矿可能转变成孔雀石或者副绿铜矿。然而,到目前为止,在古代颜料化学研究中,没有发现蓝铜矿转化为孔雀石的实例。已发表文章的结论是蓝铜矿在氯离子,水或者生物的作用下,会转变成副绿铜矿,羟基氯化铜或者草酸铜^[5,6]。从晶体颗粒和其光学性质来看,#1 泥塑佛头蓝色颜料中绿色颜料颗粒是石绿,并非石青的转化产物。

3.2 X-射线荧光光谱(XRF)分析不同色彩中铅的来源

XRF 分析结果中,所有分析点均测到铅元素。从 PLM 和 XRD 分析结果来看,只有#99 面部肉色是硫酸铅和朱砂的混合物,可以说明铅的来源。#1 和 #2 泥塑剖面样品的扫描电镜能谱(EDS)结果显示,Pb 是存在的。这样的结果看起来很矛盾。同样的问题曾经被张建林先生在《关中唐墓壁画残片分析》^[7]中提到,铅(Pb)的存在是否与制作工艺有关,这是一个值得关注的问题。

3.3 彩绘工艺白灰层的复制实验

在对古代样品进行紫外观察时,颜料层没有明显紫外反应,而白灰层在 254nm 紫外光源下有亮白色荧光(图 18)。

在壁画研究中,干、湿壁画的工艺鉴定是研究中很重要的课题。古代匠人显然对颜料在不同情况下的使用了如指掌。比如,在湿壁画上,不能使用含铜(Cu)的矿物颜料,因为在碱性条件下,含铜(Cu)的蓝色或绿色颜料极易变色,有时会采取干湿结合的方法。显然,这样的注意事项对于任何彩绘类文物都适用。从分析的结果来看,这几件佛教造像应该是表面涂刷白灰层后,颜料调和有胶后被工匠绘制在造像表面。

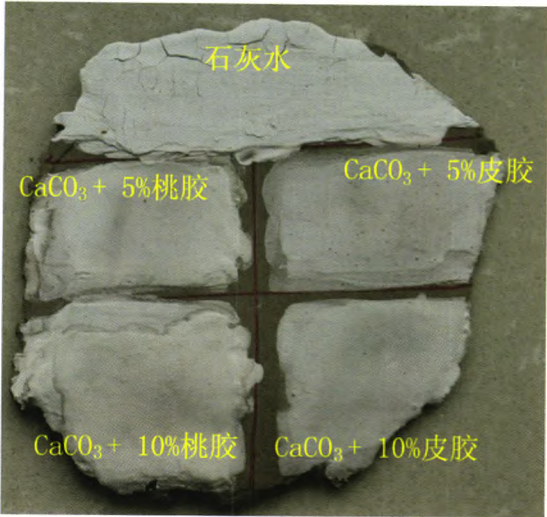


图 19 实验室制造的白灰层
Fig. 19 Synthetic white substrate layer

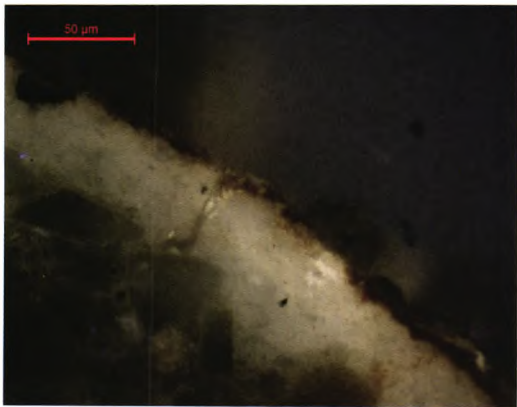


图 18 红色底座样品断面荧光反应照片
Fig. 18 UV image of cross - section of #2 fragment

以碳酸钙为主要成分的白灰层有两种制作方法:1)生石灰(CaO)加水生成熟石灰(Ca(OH)₂),取沉淀物即膏状的熟石灰涂抹,石灰膏与空气中的CO₂发生化学反应后,生成CaCO₃。2)研磨成粉的方解石(碳酸钙)夹胶涂刷。按照以上的方法,实验室模拟制作白灰层。图 19 中顶部为涂刷的石灰膏,而其他四个部分是碳酸钙与不同比例的桃胶和皮胶混合后涂刷在自制样块上。自然干燥后,石灰膏涂刷的表面出现干裂,桃胶和皮胶混合碳酸钙粉末制成的白灰层均未出现干裂。它们在 254nm 波长的紫外光源下的荧光反应也不同(表 2,图 20)。可以看出,石灰膏制成的白灰层的荧光反应为紫黑色,与碳酸钙粉末夹胶涂刷制得的白灰层截然不同,显然后者与古代样品更为接近。作者对石灰膏制成的白灰层进行 XRD 分析,发现其主要成分仍然是氢氧化钙 Ca(OH)₂,只有极少量碳酸钙 CaCO₃ 生成。这说明石灰膏制作的白灰层需要很长时间与空气中的CO₂反应才能生成CaCO₃。

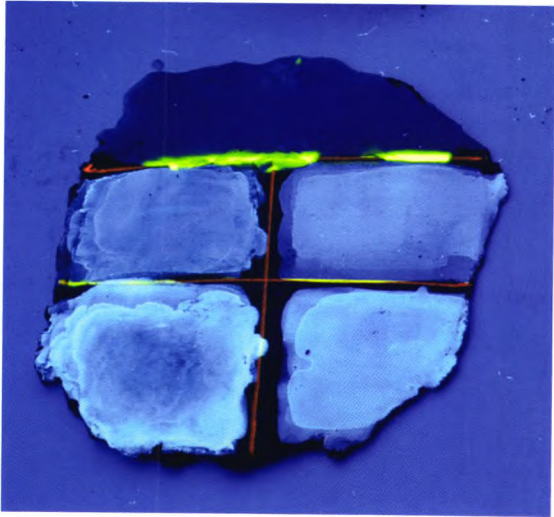


图 20 实验室制造白灰层在紫外照片
Fig. 20 UV image of synthetic white substrate layer

表 2 自制白灰层的表现
Table 2 Performance of synthetic white layers

表现	5% 桃胶 + CaCO ₃	10% 桃胶 + CaCO ₃	5% 皮胶 + CaCO ₃	10% 皮胶 + CaCO ₃	石灰水 Ca(OH) ₂
颜色	乳白	乳白	白	白	白
遮盖力	一般	一般	好	好	好
细腻程度	一般	一般	好	好	一般
开裂程度	无	无	无	无	开裂
荧光反应	亮白	亮黄	亮白	亮黄	黑紫色

3.4 佛头螺发的制作工艺

螺发的造型是由泥条盘筑而成。有的螺发保存的非常完整,其顶部为一个封闭的造型(图 21),而在破损的螺发的中心,都能看到一个断裂的柱状芯(图 22)。从螺发破损的部位可以看到其内部为泥质,完全脱落的螺发在佛头表面留下了一个光滑的

凹槽(图 23)。通过这些信息可以判断,佛头螺发是由泥条盘筑的方法制作而成,其底大顶小,逆时针旋转,最大直径约为 9mm。螺发的制作应该先于佛头,待其变硬时,将螺发颗粒摁压在做好了但仍然半干的佛头上,两者是通过泥料本身的粘合力结合在一起,所以强度不大,极易脱落。

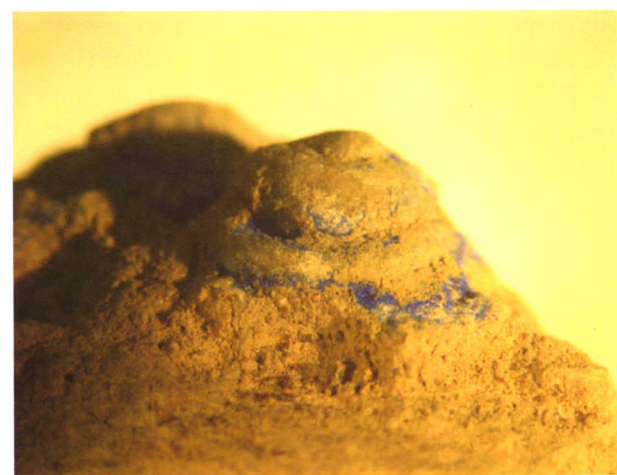


图 21 完整的螺发
Fig. 21 Well preserved single spiral hair

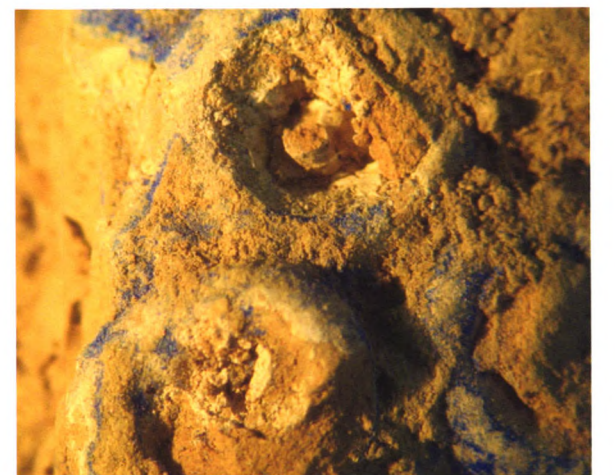


图 22 顶部缺失的螺发-芯部
Fig. 22 Broken spiral hair



图 23 脱落螺发细部
Fig. 23 Appearance of the spiral hair's base

4 结 论

#99 隋代佛头和#87 北魏造像碑用彩丰富,以白灰(碳酸钙)打底,其他颜料作色,红色为朱砂,绿色为石绿,肉色为硫酸铅和朱砂混合物,黑色为炭黑。而#54 号宋代佛像只有红白两色,红色为铁红,白色为碳酸钙,这个结果符合其他相关研究结论^[2]。即在不同时代,同一种颜色所使用的矿物颜料略有不同,比如朱砂在中唐以前比较多用,而到了晚唐,逐渐被土红取代。通过对泥塑佛像残块#1 和#2 表面颜料的研究,作者判断其制作年代不晚于唐代中期。#1 佛头残块表面蓝色为石膏和石绿混合物,应该是将石膏石绿共生矿研磨去杂后直接使用。对于元素分析中 Pb 的一贯存在,还需进一步研究。古代样品白灰层的荧光反应和自制白灰层荧光反应的对比研究说明,在#1 和#2 古代样品的白灰层中,可能含有

有机胶结质,因为石灰膏制成的白灰层在干燥后开裂严重,在现实中无法继续使用,且其荧光反应成黑紫色,与古代样品的白灰层亮白色荧光反应截然不同。

在显微观察中发现,佛教造像彩绘层表面普遍起甲、剥落严重,且大部分处于松散颗粒状,有机胶结物失效严重,故在清理前的预加固十分有必要,加固深度应兼顾颜料层和白灰层。通过对泥塑佛头螺发与佛头链接关系的掌握,在修复过程中,应该注意松动的螺发,进行必要的加固粘接。

致谢: 本文的偏光显微分析由秦始皇兵马俑博物馆文物保护修复部夏寅同志实施;X 射线衍射分析和扫描电镜分别由西安文物保护中心王展和纪娟同志承担。在此作者对他们的工作表示诚挚的感谢。

参考文献:

- [1] 闫海涛,周双林. 炳灵寺石窟 171 窟大佛发髻上蓝色颜料的分析与讨论[C]// 中国文物保护技术协会第六次学术年会论文集,2006:317-320.
- YAN Hai-tao, ZHOU Shuang-lin. Scientific study on the blue pigment on spiral hair of a Buddha statue in #171 cave in Binglingsi Grotto [C]// Chinese Relics Conservation Association, 2006:

317-320.

- [2] 李最雄. 敦煌莫高窟唐代绘画颜料分析研究[J]. 敦煌研究, 2002,(4):11-18.
- LI Zui-xiong. Pigment analysis on Tang Dynasty murals at the mogao grottes[J]. Dunhuang Res,2002,(4):11-18.
- [3] 魏国锋,秦 颖,王昌燧,等. 天然氧化铜矿与铜制品腐蚀产物区别的探讨[J]. 文物保护与考古科学,2005,17(1):9-14.
- WEI, Guo-feng, Qin Ying, WANG Chang-sui, et al. A preliminary study on the difference between natural oxide copper ore and corrosion product of the bronze ware [J]. Sci Conserv Archaeol, 2005, 17(1):9-14.
- [4] Gettens R J, G Stout. Painting materials: a short encyclopedia [M]. New York, Dover Publications, 1966.
- [5] Dei L, Ahle A, Baglioni P, et al. Green degradation products of azurite in wall paintings: identification and conservation treatment [J]. Stud conserv, 1998,43(2): 80-88.
- [6] Lluveras A, Boularand S, Andreotti A, et al. Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR[J]. Applied Physics A, 2010,99(2):363-375.
- [7] 张建林,刘阿妮. 关中唐墓壁画残片分析[J]. 文博,2001(3): 37-41.
- ZHANG Jian-lin, Liu A-ni. Analysis on wall painting fragments excavated in Guanzhong Area[J]. Relics Museol, 2001,(3):37-41.

A study of five polychrome buddhist statues unearthed in Jingchuan County,
Gansu province

LIANG Jia – fang¹, WU Hong²,ZHANG Yong – jian¹, ZHAO Xi – chen¹,XIA Yin³, CAO Ming – jing⁴

- (1. Shaanxi Provincial Institute of Archaeology, Xi'an 710054, China;
- 2. Gansu Provincial Institute of Archaeology, Lanzhou 730050, China;
- 3. Emperor Qinshihuang's Mausoleum Museum, Xi'an 710600, China;
- 4. Xi'an Conservation and Archaeological Research Institute of Cultural Relics, Xi'an 710068, China)

Abstract: By using photomicrograph imaging, UV imaging, polarized light microscopy, X – ray fluorescence (XRF), X – ray powder diffraction (XRD), as well as scanning electron microscopy with X – ray microanalysis (SEM – EDS), ancient pigment samples taken from the Buddha statues unearthed in Jingchuan County, Gansu Province were analyzed. The samples came from Northern Wei Status(#87), a Sui dynasty Buddha head (#99), a Song Dynasty Buddha head (#54) and two fragmented Buddha statues. Results show that cinnabar was used on the Northern Wei and Sui Dynasty objects, while iron oxide red was used on the statue dated to the Song dynasty; malachite was used as the green pigment on statues dated to the Northern Wei and Sui dynasties. The white pigment was calcium carbonate. Carbon black was used to paint eyes. With regard to identified pigments from the fragmented statue, it is concluded that its manufacturing period is not later than the middle of the Tang dynasty. UV fluorescence in the white substrate layer indicated the possible existence of an organic binder. As for elemental analysis, lead was extensively detected by XRF and EDS. However, no lead based pigments were found by XRD. The same result was reported in an earlier study of wall – paintings excavated in Guanzhong. Whether the lead is related to the polychrome technique is still a question and requires more investigation.

Key words: Buddha statue; Azurite;Malachite; Cinnabar; Iron oxide red; Lead sulfate; Lead
(责任编辑 潘小伦)