

基于拉曼光谱鉴定世界遗产大足卧佛颜料及相关研究

王丽琴^{1*}, 马彦妮¹, 张亚旭², 赵星¹, 何秋菊³, 郭金沂¹, 任翰霆¹

1. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710069
2. 陕西省考古研究院, 陕西 西安 710054
3. 首都博物馆文物保护修复部, 北京 100045

摘要 重庆大足宝顶山释迦牟尼涅槃圣迹图(即卧佛)是世界文化遗产大足石刻群中最大的一尊造像,亦是世界最大的石雕半身卧佛像。在千百年自然营力和人为因素的影响下,大足卧佛表面出现了颜料脱落、霉变滋生等多种病害。为了实现“原材料、原工艺”的保护修复,需要对颜料成分进行分析鉴定。利用显微拉曼光谱(μ -Raman)等技术对佛像表面的颜料和打底材料进行了分析鉴定,同时探讨了其中白色颜料、绿色颜料的来源及颜料种类与霉变的关系。实验结果表明:卧佛表面每种彩绘颜料背面均以白色物质打底,打底材料的拉曼光谱在 $1\ 006\ \text{cm}^{-1}$ 处存在强特征峰,与石膏峰位及强度匹配度极高,且杂质峰少,鉴定打底材料是较高纯度的石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。表面装饰有红、蓝、白、绿等彩绘颜料,其中红色颜料为常见颜料土红(Fe_2O_3),其性质稳定,广泛使用在壁画、彩绘陶器等各类彩绘文物中;结合偏光显微分析鉴定出蓝色颜料为人工合成颜料群青($\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$),其颗粒均匀、粒度一般 $<5\ \mu\text{m}$;白色为常用颜料碳酸铅式铅白(PbCO_3)和罕见颜料砷铅矿($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$)的混合物,砷铅矿作为颜料在大足石刻属首次发现;绿色颜料在 $859\ \text{cm}^{-1}$ 处出现最强特征峰,是 AsO_4^{3-} 伸缩振动产生的,鉴定绿色颜料为少见的氯砷钠铜石($\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。大足卧佛绿色颜料氯砷钠铜石和白色颜料砷铅矿均属于砷酸盐类物质,其矿物属于自然界中稀少的次生矿,这些颜料可能是由其他颜料转化而来。在大足卧佛的各色颜料中,蓝色和红色颜料更易滋生霉斑,特别是蓝色颜料长霉最为严重,而含铅铜砷的绿色和白色颜料表面几乎不长霉,推测可能与铅、铜重金属盐和砷元素的强毒性有关,并指出不同颜料对微生物活性的影响存在差异,该研究为大足石刻彩绘颜料鉴定、修复材料选择及保护修缮提供了科学依据。

关键词 拉曼光谱; 颜料; 大足卧佛; 文物保护; 材质分析

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3199-06

引言

中国石窟研究界“北敦煌、南大足”中的大足是指世界文化遗产重庆大足石刻,代表了公元9世纪至13世纪世界石窟艺术的最高水平,其中大足宝顶山释迦牟尼涅槃圣迹图(即卧佛,见图1)全长31 m,是目前全世界最大的石雕半身卧佛像,具有极高的历史、艺术、科学、宗教价值。然而,在千百年自然营力和人为因素的作用下,卧佛出现了颜料脱落,霉变滋生等病害,亟需进行保护修复。为了实现“原材料、原工艺”的保护,对佛像彩绘颜料的科学分析是实施保护修复的基础。显微拉曼光谱技术取样量少(一般 μg 级),



图1 重庆大足释迦牟尼涅槃圣迹图(卧佛)

Fig. 1 Niche of Sakyamuni Entering Nirvana at Dazu district, Chongqing (Sleeping Buddha)

收稿日期: 2020-01-13, 修订日期: 2020-05-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21175104), 陕西省重点研发计划项目(2019ZDLSF07-05), 西北大学文化遗产学院研究生创新项目(2019WYYCY-02)资助

作者简介: 王丽琴, 女, 1961年生, 西北大学文化遗产学院教授 e-mail: wangliqin@nwu.edu.cn * 通讯联系人

是一种微损分析技术,广泛应用于文物颜料分析中^[1]。例如,王乐乐等利用显微拉曼光谱技术鉴定出大足小佛湾蓝色颜料为群青,红色有朱砂和铅丹,绿色含巴黎绿、氯砷钠铜石和孔雀石等^[2]。本文利用显微拉曼光谱等技术分析了卧佛表面的颜料成分,并探讨了颜料种类与霉变的关系,为卧佛摩崖造像的保护提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品

重庆大足宝顶山卧佛雕凿于南宋中晚期,距今约 800 年,历史上有过多次修缮。卧佛以白色物质打底(编号 1[#]),表面装饰有蓝、红、绿、白等彩绘颜料,编号依次为 2[#]—5[#]。

1.2 仪器及参数

inVia 显微激光拉曼光谱仪(英国 Renshaw 公司),配有 DMLM 显微镜(德国 Leica 公司),激光器 514 nm,激光功率 30 μ W,物镜 50 \times ,文中标准颜料的拉曼光谱数据来源于网站 <http://rruff.info>。FEI Quanta 450 FEG 热场发射环境扫描电子显微镜(美国 FEI 公司),配有 X-MaxN50 电制冷能谱仪(英国 OXFORD 公司),分辨率 <127 eV,低真空模式 60 Pa,高压 20 kV。Leica DMLSP 偏光显微镜(德国 Leica 公司)。

2 结果与讨论

2.1 彩绘颜料的分析结果

2.1.1 打底材料

为了提高彩绘画面的平整度和施彩的艺术效果,工匠们一般在作画前于基体上施加一层白色物质(白灰层),该工艺称为打底,打底层材料常用石灰、石膏等白色颜料。1[#] 白色打底材料的拉曼光谱(图 2a)表明在 1 006 cm^{-1} 处存在强特征峰,414, 493, 619 和 1 136 cm^{-1} 有弱峰,与石膏(化学式 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)特征峰(图 2b)峰位及强度都有极高的匹配度,且杂质峰少。因此,大足卧佛彩绘打底层物质为纯度较

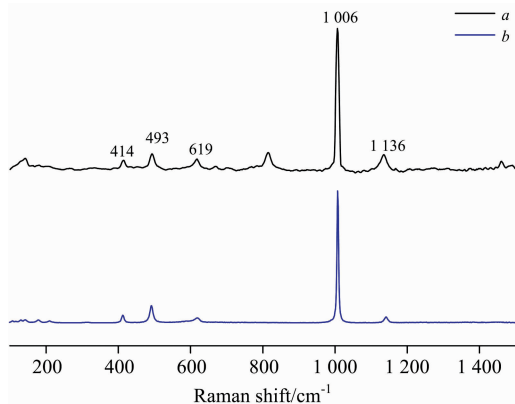


图 2 1[#] 白色打底材料(a)和石膏(b)的拉曼光谱
Fig. 2 Raman spectra of the white priming coat material (sample 1[#]) (a) and gypsum (b)

高的石膏,一定程度上反应出卧佛彩绘制作工艺比较规范。

2.1.2 蓝色颜料

2[#] 蓝色颜料拉曼光谱的特征峰 256 (w), 805 (vs) 和 1 095 (m) cm^{-1} (图 3a) 与群青/青金石(图 3b) 的三强峰完全吻合,断定蓝色颜料是群青或青金石。样品出现 1 007 (m) cm^{-1} 特征峰,推断可能是白色底层石膏所致。

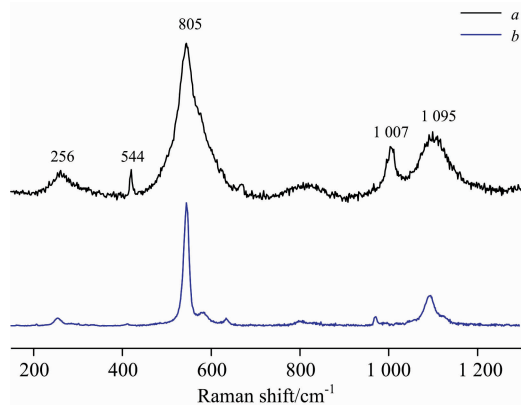


图 3 2[#] 蓝色颜料(a)和群青/青金石(b)的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of the blue pigment (sample 2[#]) (a) and synthetic ultramarine blue/lazurite (b)

青金石和群青是常用的蓝色颜料,青金石属于天然矿物颜料,群青是人工合成颜料,具有完全相同的拉曼光谱特性,彼此难以区分。为了进一步准确鉴定,进行了偏光显微分析(图 4)。3[#] 蓝色样品单偏光下[图 4(a)]呈亮蓝色、边缘圆润,颗粒较均匀,粒度一般 <5 μm ;正交偏光下[图 4(b)]全消光、折射率小,与群青的偏光显微分析结果相吻合。因此,该蓝色颜料为群青(化学式 $\text{Na}_8-10\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2-4$)。

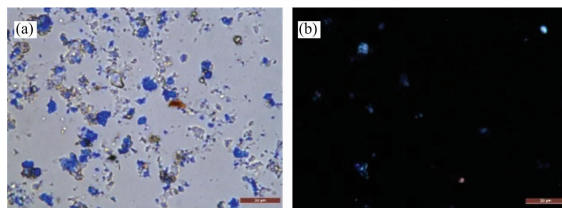


图 4 2[#] 蓝色颜料的偏光显微分析结果
(a): 单偏光; (b): 正交偏光

Fig. 4 PLM photos of the blue pigment (sample 2[#])
(a): Plane-polarized light; (b): Crossed-polarized light

2.1.3 红色颜料

3[#] 红色颜料拉曼光谱峰(图 5a)214 (m), 275 (s) 和 408 (vw), 与赤铁矿(hematite, 化学式 Fe_2O_3)拉曼峰较为匹配,推断所用颜料为土红。该颜料使用年代早,在距今 2 万年左右的第四纪晚期周口店山顶洞就发现用它对石珠及牙齿等染色,其性质稳定,广泛使用在壁画、彩绘陶器等文物中^[3]。

2.1.4 绿色颜料

4[#] 绿色颜料的能谱(EDS)结果(表 1)表明,该颜料的主要元素为 Cu 和 As。以 Cu 和 As 为显色元素的绿色颜料种类较复杂,主要有墨绿砷铜矿 [cornwallite, 化学式 Cu_5

(AsO₄)₂(OH)₄]、氯砷钠铜石[lavendulan, 化学式 NaCaCu₅(AsO₄)₄Cl · 5H₂O]和巴黎绿[emerald green, 化学式 Cu(CH₃COO)₂ · 3Cu(AsO₂)₂]^[4]等。

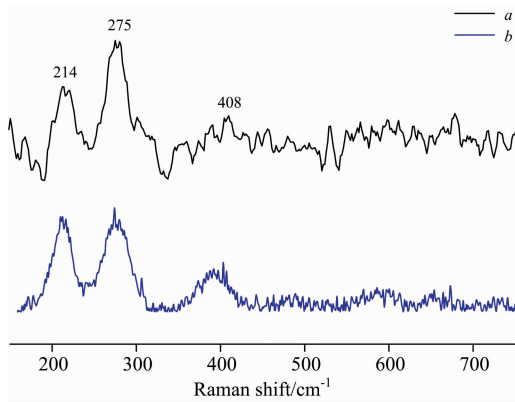


图 5 3[#] 红色颜料(a)和赤铁矿(b)的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of the red pigment (sample 3[#]) (a) and hematite (b)

表 1 4[#] 绿色颜料能谱分析结果(%)

Table 1 EDS results of the green pigment(sample 4[#])(%)

元素	重量/%	原子/%
O	33.40	66.06
Na	0.78	1.08
Si	2.66	3.00
S	1.37	1.35
Cl	2.19	1.96
Ca	2.66	2.10
Cu	28.80	14.34
As	20.26	8.56
Ba	4.57	1.05
Pb	3.30	0.50

4[#] 颜料的拉曼光谱(图 6a)在 859 cm⁻¹ 出现最强特征峰, 归属于 AsO₄⁻ 对称和反对称伸缩振动(850~865 cm⁻¹)。因此, 推断 4[#] 颜料含有砷酸盐。对比氯砷钠铜石(图 6b)的拉曼光谱, 4[#] 颜料 130 (m), 174 (m), 225 (w), 347 (w), 550 (s), 778 (w), 810 (w), 859(vs)和 887 (w) cm⁻¹ 峰与之相匹配, 推测 4[#] 绿色颜料为氯砷钠铜石。其中在 100~400 cm⁻¹ 低波数范围的 174 和 225 cm⁻¹ 两个谱峰可能归属为 CuCl 的伸缩振动。454 (m), 620 (w) 和 988 (vs) 峰与重晶石(barite, 化学式 BaSO₄) 的特征峰(图 6c)较匹配, 可能源于绘制彩绘时所掺加的白色调色物质。

2.1.5 白色颜料

5[#] 白色颜料能谱(EDS, 表 2)显示该颜料主要元素为 Pb, C, O 和 As, 其拉曼光谱(图 7a)在 218 (vw), 1 054 (vs) 和 1 368 (w) cm⁻¹ 处出现了与白铅矿(cerussite, 化学式 PbCO₃)较为匹配的特征峰(图 7b)。历史上存在三种不同分子结构的铅白^[5]: 碳酸铅式铅白(白铅矿)、碱式碳酸铅式铅白[水白铅矿, hydrocerussite, 化学式 2PbCO₃ · Pb(OH)₂]和水合碱式碳酸铅式铅白[水合铅白, 化学式 3PbCO₃ · 2Pb

(OH)₂ · H₂O]。Welcomme^[6] 等研究表明, 早在古希腊时期的化妆粉里就使用了碳酸铅和碱式碳酸铅混合铅白颜料。实际上, 十九世纪开始使用钛白和锌白前, 欧洲大量使用的白色颜料是铅白。根据 5[#] 样的拉曼光谱结果, 推断大足卧佛白色颜料含有碳酸铅式铅白。

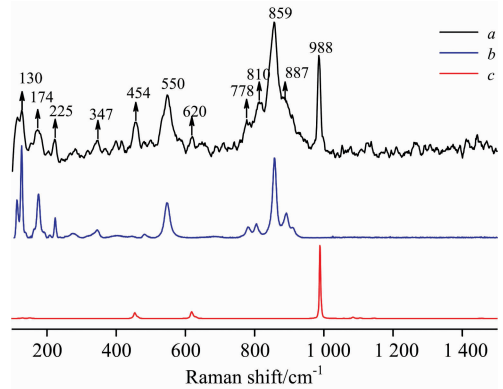


图 6 4[#] 绿色颜料(a), 氯砷钠铜石(b)和重晶石(c)的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of the green pigment(sample 4[#]) (a), lavendulan (b) and barite (c)

表 2 5[#] 白色颜料能谱分析结果

Table 2 EDS results of the white pigment (sample 5[#])(%)

元素	重量/%	原子/%
C	26.44	56.00
O	21.37	33.98
Si	0.92	0.83
Cl	1.44	1.03
Ca	0.71	0.45
As	7.76	2.64
Pb	41.37	5.08

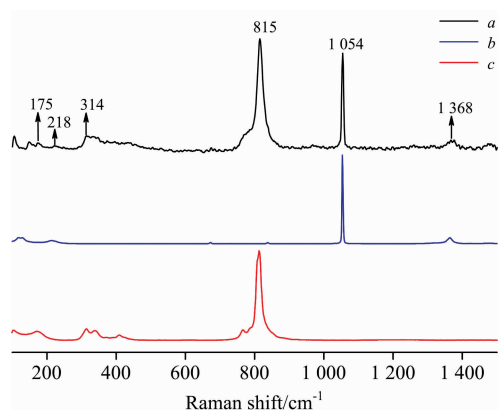


图 7 5[#] 白色颜料(a), 铅白(b)和砷铅矿(c)的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of the white pigment (sample 5[#]) (a), cerussite (b) and mimetosite (c)

此外, 5[#] 样品 815 cm⁻¹ 处的强拉曼峰是铅白所不具有的, 从峰强度上推测其含量较高, 并非杂质。经分析对比,

5[#] 样品 175 (vw), 314 (w) 和 815 (vs) cm^{-1} 拉曼峰与砷铅矿(石)[mimetesite, 化学式 $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$](图 7c) 匹配。因此, 5[#] 白色颜料是由铅白和砷铅矿组成。砷铅矿属稀少的次生矿^[6], 在自然界中常与磷氯铅矿[pyromorphite, 化学式 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$]共生, 发现麦积山石窟从十六国时期开始就使用了这种颜料, 并延续至清代, 但在大足石刻彩绘层中为首次发现。

2.2 白色、绿色颜料来源和稳定性探讨

2.2.1 白色颜料砷铅矿

含铅颜料及其变色产物种类繁多、结构复杂, 有白色(铅白)、红色(铅丹)、黄色(密陀僧)、黑色(二氧化铅)等等。铅颜料稳定性差, 敦煌莫高窟壁画上大量精美的飞天图案上红色铅丹颜料变成黑色二氧化铅; 与铅丹颜料相似, 铅白颜料也容易变色。

根据本文颜料鉴定结果, 大足卧佛 5[#] 白色颜料为铅白和砷铅矿。铅白是古代常用白色颜料, 但砷铅矿作为白色颜料使用却很少见, 甚至在 1991 年以前在国内未见砷铅矿矿物学数据的公开报道^[7], 对砷铅矿作为白色颜料来源的报道就更为罕见。砷铅矿是白色或黄色六方晶系矿物, 出现在广西、广东等南部一些矽卡岩型硫化物矿床的氧化带铁帽的次生矿物中^[7]。大足卧佛地处我国西南重庆, 该地区储藏有硫化物矿床, 具有存在砷铅矿的可能, 但目前缺乏白色颜料是以砷铅矿作为颜料的证据。

近年有砷(III)颜料氧化生成砷(V)的相关报道^[8]。Holakooei^[9]等采用显微拉曼光谱、X 荧光光谱等技术鉴定出一幅波斯壁画上绿色颜料拉砷铜石[lammerite, 化学式 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$]是巴黎绿的降解产物, 并证实降解发生在酸性的环境中、由颜料表面先开始, 在降解过程中砷离子在整个颜料层发生迁移, 铜离子停留在原位, 仅从巴黎绿中供给生成拉砷铜石。Keune^[10]等报道了与拉砷铜石有相似结构的 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 也是 As(III)的降解产物。Simoen^[11]等利用微观和宏观 X 射线粉末衍射成像技术得出砷铅矿生成机理的 3 个步骤: (1)雌黄等含砷(III)颜料在潮湿、有氧的条件下光降解氧化生成砷酸盐(V); (2)砷酸盐向含铅离子层迁移(铅离子由铅白分解而来); (3)砷酸盐、铅离子与氯离子反应最终生成砷铅矿。

重庆大足地区属温暖湿润的亚热带季风气候, 潮湿多雨、气温高、酸雨严重; 画面白色颜料含铅、绿色颜料氯砷铜石含有砷酸盐和氯; 且卧佛本身就与岩体相接, 含有丰富的氯离子, 完全具备了上述生成砷铅矿 $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ 的物质条件。因此, 砷铅矿很可能是铅白等发生一系列反应后产生的, 但有待进一步的实验证实。

2.2.2 绿色颜料氯砷铜石

中国古代常用绿色颜料是石绿、氯铜矿, 都不含砷。报道较多的含铜砷的绿色颜料是人工合成颜料巴黎绿[emerald green, 化学式 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$], 1814 年由德国人首次合成, 在颐和园^[12]等古建油饰彩画中大量使用。介于大足卧佛历史上有过多次修缮, 从时间上分析具有使用巴黎绿的可能性, 但鉴定结果绿色颜料是较为罕见的氯砷铜石。对于氯砷铜石的来源, 成小林^[4]等推断有 3 种可能:

第一, 天然矿物颜料; 第二, 人工合成的无机颜料; 第三, 由其他含有铜、砷元素的颜料转化而来。

氯砷铜石属斜方晶系矿物, 是一种存在于铜砷矿床的次生矿, 与其他砷酸盐矿物一样, 在自然界中分布量极少, 一般发育于某些硫化物矿床氧化带中。氯砷铜石 $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与白色颜料砷铅矿 $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ 化学式较为相似, 都含有砷酸盐和氯, 不同之处是两者金属元素的差异, 白色颜料是铅(Pb), 绿色颜料主要是铜(Cu)。依据上述 Simoen^[11]等推测, 由巴黎绿等含铜砷颜料转化为氯砷铜石也是有可能的。此外, 氯砷铜石与氯磷钠铜石[sampleite, 化学式 $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]为同族矿物, 氯磷钠铜石可能是青铜器的腐蚀产物或由铜的其他矿物转化生成的^[4]。因此, 作者认为大足绿色颜料氯砷铜石可能是由其含有铜、砷元素的颜料转化而来, 符合成小林关于氯砷铜石来源的第三种推断。

相关资料^[4, 13-14]表明: 部分铜砷绿色颜料的拉曼光谱在 $850 \sim 865$ 和 $540 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ 范围存在中强或强特征峰, 这是氯砷铜石的特征拉曼光谱峰。经比较分析可知: 含氯砷铜石颜料的文物, 其彩绘绘制时间相对较长, 并多出现在湿热地区, 如我国南方的四川、云南、重庆等地。因为根据亚砷酸盐(巴黎绿的主要成分)的氧化动力学, 环境温度越高, 氧化越快; 潮湿的大气环境, 有利于离子的迁移, 使得氧化反应更易发生。大足地处我国高温、潮湿的重庆地区, 气候特点与此吻合, 出现氯砷铜石也是合理的。

2.3 颜料种类与壁画霉变关系的探讨

观察发现卧佛表面蓝、红色颜料长霉严重, 特别是蓝色颜料显微镜下可观察到长满了黑色霉菌[图 8(a)]。然而, 绿、白色颜料几乎不长霉, 用白色颜料勾勒出的龙身上的鳞片与原为蓝色颜料的龙身(现已变为黑色霉斑)形成了鲜明对比[图 8(b)]。目前有大量关于文物上微生物种类鉴定及其破坏作用的研究, 但关于不同颜料对微生物活性影响的报道较少。

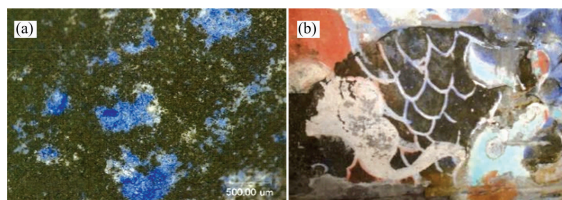


图 8 蓝色颜料表面霉斑局部放大照片(a)和大足卧佛表面的霉斑(b)

Fig. 8 Photos of blue pigment with partial magnification (a) and mildew on the surfaces of Sleeping Buddha (b)

当铅、铜等重金属浓度达到一定程度, 微生物的营养物质运输会遭到破坏, 造成细胞膜损伤、蛋白质变性、活性降低(包括微生物酶活, 碳、氮循环等), 从而抑制微生物生长代谢作用, 甚至会引起其死亡^[15]。大足卧佛白、绿色颜料为含铅砷和铜砷的颜料, 具有普通铅、铜重金属盐的毒性, 砷元素更是具有剧毒性, 因此出现了绿、白色颜料几乎不长霉的现象。蓝色颜料群青和红色颜料土红主要是由 Si, Al, Fe

和 Na 等土壤常见元素组成,对微生物活性没有抑制作用,因而微生物发育旺盛、长霉严重。因此,不同颜料对微生物活性的影响存在差异。有关霉菌种属鉴别将另文报道。

3 结 论

利用显微拉曼光谱等技术鉴定出重庆大足宝顶山卧佛白色打底材料为纯度较高的石膏,表面装饰的红、蓝、绿和白色颜料分别是土红、群青、氯砷钠铜石、铅白和砷铅矿,其中土红、群青、铅白是常见的颜料,而氯砷钠铜石、砷铅矿

很少作为颜料使用,特别是砷铅矿作为颜料在大足石刻属首次发现;推测氯砷钠铜石、砷铅矿可能是由其他颜料转化而来。蓝色颜料长霉最严重,绿色和白色颜料具有良好的抑制霉菌生长作用,该研究对大足卧佛摩崖造像彩绘颜料鉴定和保护修缮提供了科学依据。

今后将进一步展开绿色和白色颜料来源的实验室科学研究和对霉菌的治理工作。

致谢:感谢敦煌研究院崔强副研究员,水碧纹馆员在大足石刻卧佛现场显微分析方面提供的帮助。

References

- [1] Tomasini E, Palamarczuk V, Zalduendo M M, et al. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2020, 29: 102123.
- [2] WANG Le-le, LI Zhi-min, CHEN Hui-li, et al(王乐乐,李志敏,陈卉丽,等). *Research of China's Frontier Archaeology(边疆考古研究)*, 2017, (2): 385.
- [3] Kanth A P, Singh M R. *Vibrational Spectroscopy*, 2019, 104: 102947.
- [4] CHENG Xiao-lin, YANG Qin(成小林,杨琴). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2015, 27(3): 84.
- [5] ZHOU Guo-xin(周国信). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2012, 24(1): 95.
- [6] Welcomme E, Walter P, Elslande E V, et al. *Applied Physics A (Materials Science Processing)*, 2006, 83(4): 551.
- [7] LAI Lai-ren, LI Yi(赖来仁,李艺). *Acta Petrologica ET Mineralogica(岩石矿物学杂志)*, 1991, 10(1): 48.
- [8] Vermeulen M, Nuyts G, Sanyova J, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(9): 1913.
- [9] Holakooei P, KarimyAH, Nafisi G. *Studies in Conservation*, 2018, 63(7): 391.
- [10] Keune K J, Mass F, Meirer C, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30: 813.
- [11] Simoen J, Meyer S D, Vanmeert F, et al. *Heritage Science*, 2019, 7: 83.
- [12] Ma Zhenzhen, Wang Liqin, YAN Jin, et al. *Analytical Letters*, 2019, 52(10): 1670.
- [13] Jin Pujun, Huang Wei, Wang Jianhua. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 983: 22.
- [14] Zhu Tiequan, Chen Jian, Hui Ren, et al. *Analytical Letters*, 2013, 46(14): 2253.
- [15] CHEN Jing, LIU Rong-hui, CHEN Yan-zhi, et al(陈静,刘荣辉,陈岩赞,等). *Chinese Bulletin of Life Sciences(生命科学)*, 2018, 30(6): 667.

Pigment Identification of Sleeping Buddha at World Cultural Heritage Dazu Rock Carvings With μ -Raman Spectroscopy and Related Research

WANG Li-qin^{1*}, MA Yan-ni¹, ZHANG Ya-xu², ZHAO Xing¹, HE Qiu-ju³, GUO Jin-yi¹, REN Han-ting¹

1. College of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China

2. Shaanxi Academy of Archaeology, Xi'an 710054, China

3. Department of Conservation and Restoration of Cultural Heritage, Capital Museum, Beijing 100045, China

Abstract Niche of Sakyamuni Entering Nirvana (Sleeping Buddha) at Baoding mountain, Dazu District, Chongqing, is the largest statue in Dazu rock carvings, one of the world cultural heritage, and also the world's largest Buddha statue featuring only the upper part of the body. Suffered from the influence of natural power and human factors for thousands of years, various diseases such as paint scaling and biological colonization appeared on the surface of the Sleeping Buddha. To achieve the conservation and restoration of "raw materials and original technology", it is necessary to identify the pigments of the statue. The surface pigments and the priming coat material of the Buddha were identified by means of micro-Raman spectroscopy (μ -Raman) and other techniques. Furthermore, the possible sources of white and green pigments, the relationship between pigment types and mildew have been discussed. The experimental results have shown that the back of each surface pigment of the Sleeping Buddha based on white priming coat material. The Raman spectrum of the priming coat material shows an intense band at $1\ 006\ \text{cm}^{-1}$ without other additional bands, which is the characteristic band of gypsum, that indicated the primer material is gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with high-purity. The surface of the statue is decorated with red, blue, white, and green pigments. The red was identified to be

red ochre (Fe_2O_3), with stable property and widely used in various painted relics, such as murals and painted pottery. Combined analysis by polarized light microscopy, the blue was identified to be synthetic ultramarine blue ($\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$), with uniform particles and averaging less than $5\ \mu\text{m}$ in diameter. The white was identified to be a mixture of cerussite lead white (PbCO_3) and mimetesite ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$). Among white pigments, lead white is common, while mimetesite is infrequent. In particular, mimetesite is discovered as pigment for the first time at Dazu rock carvings. The Raman spectrum of green pigment displays intense bands at $859\ \text{cm}^{-1}$, attributed to the AsO_4^- stretching vibration. The green was identified to be lavendulan ($\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). The green pigment lavendulan and white pigment Mimetesite belong to arsenate, which is a rare secondary mineral. These pigments may be converted from other pigments. Among these kinds of pigments of Sleeping Buddha, the blue and red pigments are apt to mildew, especially blue, while the green and white pigments containing lead, copper, and arsenic are almost free from mold. It is speculated that this phenomenon may be related to the strong toxicity of heavy metallic salts of lead, copper, and arsenic. It has been pointed out that there are differences in the effects of different pigments on microbial activity. The research provides a scientific basis for pigment identification, restoration material selection and scientific conservation of Dazu Rock Carvings.

Keywords Micro-Raman spectroscopy; Pigment; Sleeping Buddha at Dazu Rock Carvings; Relics conservation; Material analysis

(Received Jan. 13, 2020; accepted May 5, 2020)

* Corresponding author