

邛崃石窟摩崖造像的彩绘颜料分析与研究

王璐¹, 孙凤^{1,2*}, 王若苏¹, 梁雅鑫¹, 姚雪³, 赵凡⁴

1. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710069
2. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710069
3. 西南民族大学旅游与历史文化学院, 四川 成都 610041
4. 四川省文物考古研究院, 四川 成都 610041

摘要 四川省邛崃市地处成都平原,是成都地区发现的摩崖造像规模最大,分布最集中的地区。由于潮湿、半露天的保存环境,造像遭到严重破坏,缺少相关的科学分析研究。本文选用邛崃地区内花置寺摩崖造像、临邛镇磐陀寺摩崖造像和大同乡石笋山摩崖造像三处共12件彩绘颜料样品,通过超景深显微观察、X射线荧光分析、X射线衍射和显微激光拉曼光谱综合分析,获取彩绘颜料信息。结果表明红色颜料为赤铁矿[Fe₂O₃]和铅丹[Pb₃O₄];绿色颜料为砷酸铜[Cu(AsO₃)(OH)·2H₂O]和过硫酸三铜钠钾[KNaCu₃O(SO₄)₃];白色颜料为石膏[CaSO₄];黄色颜料为黄赭石[Fe₂O₃];黑色颜料为铅丹[Pb₃O₄]的变化产物,蓝色颜料为青金石[Na₆Ca₂Al₆Si₆O₂₄(SO₄)₂]。值得注意的是绿色颜料的分析结果,其中检出的砷酸铜类物质在近年中国西南地区彩绘分析中较常见,结合文献调研判断其为近现代人工合成颜料巴黎绿的变化产物,进而推测此处有近现代重绘可能。另外,首次检出过硫酸三铜钠钾成分的绿色颜料,丰富了古代彩绘颜料的分析实例,判断可能是某种绿色含铜矿物的变化结果。四川地区环境湿润,一些不稳定的矿物颜料容易发生化学变化,有的产生变色,有的颜色变化不明显,但成分已产生新的物质。通过分析邛崃石窟彩绘颜料,获取四川地区摩崖造像所使用颜料的相关信息,为颜料复原提供科学依据,同时也有利于文物工作者展开针对性保护工作,为四川地区彩绘石窟的研究和保护提供参考。

关键词 邛崃石窟; 彩绘颜料; 绿色颜料; 砷酸铜; 过硫酸三铜钠钾

中图分类号: K878.6 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3198-05

引言

四川省邛崃市地处成都平原,是迄今为止发现的摩崖造像规模最大,分布最集中的石刻分布地区,主要有大同乡石笋山、临邛镇磐陀寺、花置寺等。从唐中期开始的邛崃石窟,有着悠久的历史,故事情节丰富,涵盖大量的佛教题材背景。其雕刻技术的高超,是古代工艺制品的典型代表,承载着重要的历史、艺术与文化信息。2006年国务院将其审批为重点保护文物对象。

花置寺摩崖造像规模不大,但据题记可知其始凿时间明确建造于唐贞元14年(798年),对四川省西部地区摩崖造像的分期研究有重要意义;修建于明朝的磐陀寺摩崖造像大

殿、壁画、彩塑均保存完好且珍贵难得;石笋山摩崖造像位于邛崃、大邑两县接壤处,题记最早见于唐大历二年(767年),题材集中雕刻在120米长、30余米高陡峭的崖壁上,各龛按照序列整齐排列,保留下来的33龛共有造像739余身尊^[1]。

1 实验部分

1.1 样品

彩绘样品编号1-1~3-2,共12个样品。其中样品1-1—1-4取样位置为花置寺摩崖造像;样品2-1—2-6取样位置为磐陀寺摩崖造像;样品3-1和3-2取样位置为石笋山摩崖造像。样品编号、照片、描述见表1。

收稿日期: 2021-07-06, 修订日期: 2022-02-28

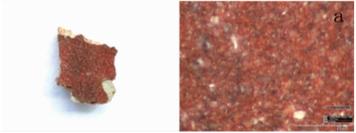
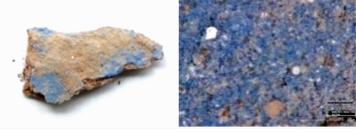
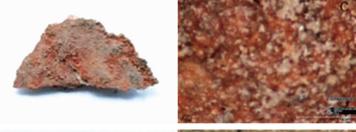
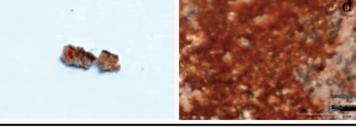
基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(22101226), 教育部人文社会科学研究青年基金项目(18YJCZH154), 西北大学文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室开放课题(wsys201902)资助

作者简介: 王璐, 1997年生, 西北大学文化遗产学院硕士研究生 e-mail: 435620726@qq.com

* 通讯作者 e-mail: sunfeng@nwu.edu.cn

表 1 邛崃石窟样品照片及超景深照片及描述

Table 1 Sample photos and ultra-depth of field photos and descriptions of Qionglai grottoes

编号	照片及超景深照片	描述
1-1		颜料表面呈暗红色, 微观表面粗糙有颗粒感, 中间不均匀分布有少量白色杂质。
1-2		颜料呈黑色, 边缘有白粉层, 带红褐色基岩。微观表面呈现明显颗粒感, 中间夹杂有大量淡红色、白色和黄色颗粒杂质。
1-3		颜料呈绿色, 边缘有白粉层, 带红褐色基岩。微观有小块沉积, 颜料层内部不均匀分布有大小不一的黑色杂质。
1-4		颜料呈白色, 表面平整致密, 微观下可见颜料夹杂有红棕色、红黑色斑块及小颗粒。
2-1		颜料呈鲜红色表面有少量浮土, 不光滑, 微观下颗粒感明显, 表层夹杂大量暗黄色颗粒, 内部分布不均匀的暗红色杂质。
2-2		颜料呈蓝色, 表面残缺并覆盖大量灰尘, 脱落处透出棕色砂砾应为褐色基岩。微观可见较大亮蓝色颗粒夹杂有少量白色颗粒。
2-3		颜料呈土黄色, 有大块沉积和突起, 带红褐色基岩。微观下颗粒感明显, 其中夹杂着大量黄色和棕色结晶。
2-4		颜料呈白色, 薄片状颜料强度较差, 相比于 1-4 白色样品颜色偏黄, 微观下同样夹杂有红色、棕色的斑块或小颗粒。
2-5		颜料呈绿色, 微观图像与 1-3 绿色样品相似, 猜测为同类矿物颜料, 边缘脱落处透出灰白色白粉层, 分层明显。
2-6		颜料呈红色, 表面有大量灰尘。微观下颗粒感明显, 存在密集的暗黄色杂质与红褐色颜料相胶结, 有大块沉积。
3-1		颜料呈绿色, 强度较差, 表面有大面积污物, 下层有少量红褐色基岩。微观下表面粗糙有颗粒状沙砾沉积, 夹杂少量黑色及白色点状杂质。
3-2		红色颜料样品表面风化脱落严重有杂质, 边缘有颗粒状白粉层。微观可见较大颗粒, 有金属光泽, 边缘脱落处有棕色砂砾。

1.2 仪器及测试条件

1.2.1 超景深三维视频显微系统

日本浩视 KH-7700 型超景深三维视频显微镜, 是现今最为先进的金属卤素冷光源, 可放大倍数达到 7 000 倍, 有 2D 和 3D 图像两种测量模式。

1.2.2 X 射线荧光分析仪

实验采用德国布鲁克公司生产的 ARTAX 400 能量色散型微区 X 射线荧光分析仪, 测试条件为铑(Rh)靶, 电压 40 kV, 电流 600 μ A, 气氛为 Air, 测定时间 200 s, 束斑直径 1 mm。

1.2.3 X 射线衍射仪

X 射线衍射(XRD)使用的是日本理学 RIGAKU 公司生产的 Smart LAB 型 X 射线衍射仪。仪器最大功率为 9 kW, 金属铜转靶, 标准 Z 样品台。测试条件为: 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$, 步长 0.01, 扫描速度 10, 电压 40 kV, 电流 150 mA。

1.2.4 X 显微激光拉曼光谱仪

Renishaw 公司研制的 invia 显微激光拉曼光谱仪, 配备 514.5 nm Ar 离子激光器, 显微镜目镜放大倍率 10 倍, 物镜放大倍率 50 倍, 可以进行空间分辨的原位无损检测。实验条件: 光栅狭缝 20 μ m, 强度为 100 mW。

2 结果与讨论

2.1 超景深显微观察结果与分析

邛崃石窟样品照片及超景深照片及描述, 见表 1。

2.2 X 射线荧光分析及 X 射线衍射分析

按照样品颜色, 我们将 12 个颜料样品分为 6 组, 红色 4 个, 绿色 3 个, 白色 2 个, 黄黑蓝各 1 个。为研究颜料表面物质化学组成, 使用 X 射线荧光分析仪和 X 射线衍射仪对 12 个样品分别测试, 元素定性分析结果以及衍射解谱结果见表 2。

表 2 邛崃石窟样品元素及物相分析结果

Table 2 Analysis results of elements and physical facies of samples in Qionglai grottoes

颜色	编号	元素	物相
红色	1-1	Fe, Ca, Pb, Cu, S 等	赤铁矿(Fe_2O_3)、二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、水铝英石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
红色	2-1	Pb, Fe, Ba, Ca, Zn, S 等	二氧化铅(PbO_2)、铅丹(Pb_3O_4)、二氧化硅(SiO_2)、石膏(CaSO_4)、三氧化二铝(Al_2O_3)
红色	2-6	Ca, Fe, Pb, Cu, S, Ba 等	三氧化二铁(Fe_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
红色	3-2	Pb, Ca, S, Cu, Fe 等	铅丹(Pb_3O_4)、二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二氧化硅(SiO_2)
绿色	1-3	Cu, Pb, Ca, Fe 等	二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、水铝英石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
绿色	2-5	Cu, Pb, As, Ca, Fe 等	二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、磷酸铜 $[\text{Cu}(\text{AsO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
绿色	3-1	Cu, Ca, Fe, Pb, S, K 等	二氧化硅(SiO_2)、二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、水铝英石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
白色	1-4	Cu, Pb, Ca, Fe, S 等	二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、石膏(CaSO_4)、二氧化硅(SiO_2)
白色	2-4	Ca, Fe, S, Si 等	二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、石膏(CaSO_4)
黄色	2-3	Fe, Cu, Zn, Pb, S 等	二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二氧化硅(SiO_2)、三氧化二铁(Fe_2O_3)
黑色	1-2	Pb, Ca, Fe, Cu, S	水铝英石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氧化铅(PbO_2)
蓝色	2-2	Fe, Ca, Pb, Cu 等	水铝英石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二氧化硅(SiO_2)、氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、碳酸钙(镁) $[(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3]$

其中, 红色样品 1-1 及 2-6 为赤铁矿; 2-1 及 3-2 为铅丹。绿色样品 2-5 为磷酸铜; 1-3 和 3-1 因样品结晶度低, 无法解出有效成分。白色样品 1-4 及 2-4 均为石膏。黄色样品 2-3 为三氧化二铁(Fe_2O_3)。黑色样品 1-2 为二氧化铅(PbO_2)。蓝色样品 2-2 谱图没有解出致色物相。其中, 铅丹是我国古代常用的红色颜料, 王丽琴^[2]等在唐代彩绘陶缸残片中检测出铅丹颜料, 且表示铅丹在碱性及微生物存在的条件下会变色分解为氧化铅和二氧化铅($\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} + \text{PbO}_2$), 夏寅^[3]等在内蒙古阿尔寨石窟壁画表面检测出黑色的二氧化铅, 与此同时颜料内部层存在橘红色铅丹。本文中的黑色颜料 1-2, 结合超景深显微观察到的内层红色, 判断 PbO_2 应是铅丹的分解产物, 样品本身的彩绘颜料应是铅丹。

以上部分样品由于颜料层风化严重或存在污染物干扰, 影响衍射结果, 需通过拉曼光谱进一步分析确认。

2.3 拉曼光谱分析

为了进一步得到蓝色样品 2-2 以及绿色样品 1-3 和 3-1 的分析结果, 在拉曼光谱仪的显微镜视野下, 进行选点测试, 将所得谱图与标准物质拉曼谱图进行对比, 分析结果如图 1 所示。

图 1 中黑色曲线是蓝色样品 2-2 的实验结果, 红色曲线是标准物青金石 $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$ 的拉曼曲线。由图可知, 该蓝色颜料曲线与青金石标准图谱基本一致。蓝色的青金石分为天然青金石与人造群青, 两者化学组成与结构相似, 常常在分析中被混淆。根据 2-2 样品的元素分析结果显示含有 Ca 和 Fe 等元素, 分别指示了方解石(CaCO_3)与黄铁矿(FeS_2)的存在, 此两种物质是天然青金石常见的伴生矿物, 因此判断此处颜料使用天然青金石。

图 2 中黑色曲线是绿色样品 1-3 的实验结果, 红色曲线

是标准物砷酸铜 $[Cu(AsO_3)(OH) \cdot 2H_2O]$ 的拉曼曲线，蓝色曲线为石膏的拉曼曲线。由图可知，该绿色颜料的致色成分应是砷酸铜。近年来我国西南地区发现多种绿色颜料包括石绿^[4]、碱式氯化铜^[5]、砷酸铜类^[4, 6-8]等，其中以砷酸铜类颜料的案例最多，例如四川广元千佛崖石窟^[4]，重庆大足大佛湾彩绘^[7]和甘肃泾川罗汉洞石窟^[6]等。资料显示砷酸铜在自然界中的存在形式是一种较为罕见的次生矿物，常有多种矿物伴生共生的现象^[8]。本文中绿色颜料样品 1-3 和 2-5 以及文献中的样品均验证了砷酸铜成分，且未发现明显的其他物相混杂的情况，因此该绿色颜料直接源自矿物的可能性低。巴黎绿 $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2]$ 是 19 世纪才出现的人工合成颜料，其中含有砷酸铜成分，结合过往的文物颜料分析研究，砷酸铜物质大多被定性为巴黎绿在潮湿酸性条件下与氧气发生氧化生成的变化产物^[7]。根据巴黎绿的化学性质和合成年代推断 1-3 样品和 2-5 样品的绿色颜料层应为近代重绘。

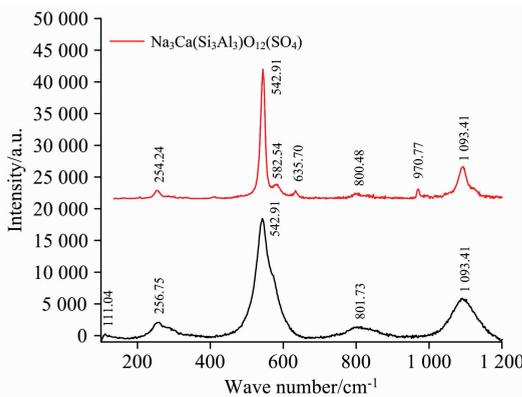


图 1 蓝色样品 2-2 的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra results of blue sample 2-2

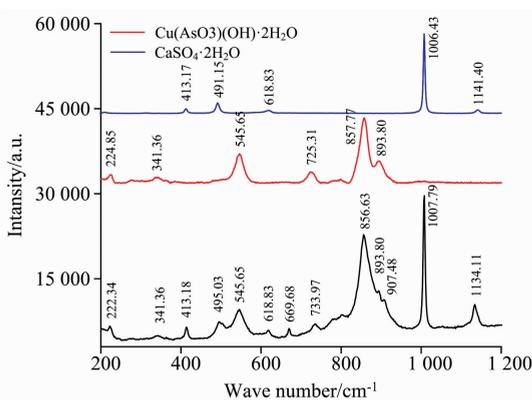


图 2 绿色样品 1-3 的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of green sample 1-3

图 3 中黑色曲线是绿色样品 3-1 的实验结果，红色曲线是标准物过硫酸三铜钠钾 $[KNaCu_3O(SO_4)_3]$ 的拉曼曲线。

如图 3 可见，两者基本吻合，少许杂峰推测是受到地仗层杂质影响，因此判断绿色颜料 3-1 致色成分应是过硫酸三铜钠钾(Euchlorine 矿)。查阅资料显示过硫酸三铜钠钾，是一种相对罕见的化合物常存在于钠钾丰富的地区，属于硫酸盐矿物^[9]。在 1975 年和 2016 年两次地壳裂隙喷发中，这种矿物均有被发现^[10]。与它相似的物质包括 $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ ， $Cu_2O(SO_4)$ ， $K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$ 和 $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$ 等均发现于火山附近。但是四川地区没有火山活动，因此该物质直接来源于火山活动的可能性不大。本文测到的 $KNaCu_3O(SO_4)_3$ 成分，同样推测是由于特殊的地理环境，在潮湿酸性条件下，某种绿色含铜矿物发生化学变化的结果。并且四川省邛崃市具有丰富的富钾卤水资源，矿物质储量位居亚洲第一、世界第二，这大大提高了颜料发生化学变化的可能性。

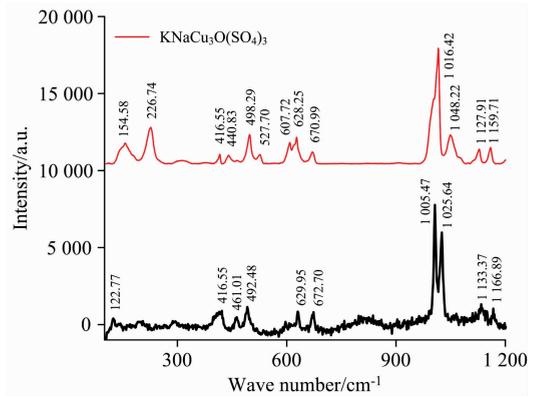


图 3 绿色样品 3-1 的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of green sample 3-1

3 结 论

通过超景深显微观察，X 射线荧光分析，X 射线衍射分析，拉曼光谱分析，检测 12 个颜料样品的主要成分，丰富了不同颜料在我国的使用案例。其中赤铁矿、铅丹、黄赭石、青金石等都是我国古代常用的彩绘颜料，在唐代多有使用，与本造像开凿时期相符合。四川地区环境湿润，一些不稳定的矿物颜料容易发生化学变化，有的产生变色，例如红色的铅丹变成黑色；有的颜色变化不明显，但成分已产生新的物质，例如本文中的绿色颜料。中国西南地区常见的砷酸铜成分，应是近现代人工合成颜料巴黎绿的变化产物，进而推测此处有近现代重绘可能。另外，本文首次检出过硫酸三铜钠钾成分的绿色颜料，丰富了古代彩绘颜料的分析实例，判断可能是某种绿色含铜矿物的变化结果。本文通过分析邛崃石窟彩绘颜料，获取四川地区摩崖造像所使用颜料的相关信息，为颜料复原提供科学依据，同时也有利于文物工作者展开针对性保护工作，为四川地区彩绘石窟的研究和保护提供参考。

References

- [1] Cultural Relics Protection Units in Sichuan Province. *Sichuan Cultural Relics*(四川文物), 2000, (2): 48.
- [2] WANG Li-qin, ZHOU Wen-hui, ZHAO Jing(王丽琴, 周文晖, 赵 静). *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2007, (4): 1.
- [3] XIA Yin, GUO Hong, WANG Jin-hua, et al(夏 寅, 郭 宏, 王金华, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2007, (2): 41.
- [4] LI Man, XIA Yin, YU Qun-li, et al(李 蔓, 夏 寅, 于群力). *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2014, (2): 22.
- [5] JIANG Kai-yun, SUN Yan-zhong, ZHANG Zhi-xia(姜凯云, 孙延忠, 张志霞). *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2020, (1): 98.
- [6] HE Jing, ZHOU Wei-qiang(何 静, 周伟强). *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2021, (2): 13.
- [7] CUI Qiang, ZHANG Ya-xu, SHUI Bi-wen, et al(崔 强, 张亚旭, 水碧纹, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2020, (6): 87.
- [8] 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, (3): 84.
- [9] Siidra O I, Borisov A S, Lukina E A, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2019, (46): 403.
- [10] Balassone G, Petti C, Mondillo N, et al. *Minerals*, 2019, 9(12): 730.

Analysis and Research on Color Paints for Cliff Statues in Qionglai Caves

WANG Lu¹, SUN Feng^{1,2*}, WANG Ruo-su¹, LIANG Ya-xin¹, YAO Xue³, ZHAO Fan⁴

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

2. Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Preservation Technology, Ministry of Education, Xi'an 710069, China

3. College of Tourism, History and Culture, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China

4. Sichuan Institute of Cultural Relics and Archaeology, Chengdu 610041, China

Abstract Sichuan Qionglai is located in the Chengdu Plain, where the largest scale and most concentrated stone carves were found in Chengdu. Due to the wet and semi-open storage environment, the statues were seriously damaged, and there is a lack of relevant scientific analysis and research. In this paper, 12 paint samples collected from cliff images in Huazhi Temple, Pantuo Temple in Linqiong Town and Stalagmite Mountain in Datong Town in the Qionglai area were used to obtain the paint information through ultra-depth of field microscopic observation, X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction and micro laser Raman spectroscopy analysis. The results show that the red pigments are hematite [Fe_2O_3] and lead red [Pb_3O_4]. The green pigment is copper arsenate [$\text{Cu}(\text{AsO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] and Euchlorine [$\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$]; The white pigment is gypsum [CaSO_4]; The yellow pigment is yellow ochre [Fe_2O_3]. The black pigment is the change product of red lead [Pb_3O_4], and the blue pigment is lapis lazuli [$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$]. It is worth noting that the analysis results of green pigments, in which copper arsenate substances are often detected in the analysis of color painting in recent years, and most of them appear in southwest China. It is judged that it is the product of the change of modern and modern synthetic pigment Paris green, and then it is speculated that there is the possibility of modern and modern repainting here. In addition, the green pigment with Euchlorine has been detected for the first time in this paper, which enriches the analysis of examples of ancient coloring pigments, and it is judged that it may be the result of the change of some green copper minerals. Sichuan area humid environment, some unstable mineral pigments are prone to chemical changes, some produce color change, some color change is not obvious, but the composition has produced new substances. In this paper, the color paints in Qionglai caves were analyze to obtain the relevant information about the pigments used in cliff statues in Sichuan, which provided a scientific basis for the pigment restoration. It was also helpful for cultural relic workers to carry out targeted protection work and provided a reference for the research and protection of color painted grottoes in Sichuan.

Keywords Qionglai Caves; Color paint; Green pigment; Arsenic acid copper; Euchlorine

* Corresponding author

(Received Jul. 6, 2021; accepted Feb. 28, 2022)