

北齐徐显秀墓壁画颜料的科学分析

员雅丽¹, 王江²

(1. 首都师范大学, 北京 100048; 2. 太原北齐壁画博物馆, 山西太原 030045)

摘要: 为了解徐显秀墓壁画的颜料成分和制作工艺, 利用光学显微镜、扫描电子显微镜、拉曼光谱、X 射线衍射等方法对墓葬壁画颜料进行了分析和研究。结果表明, 颜料均为无机颜料, 红色颜料主要有铁红和朱砂; 黄色颜料为密陀僧; 黑色颜料为炭黑; 灰色为碳酸钙和炭黑的混合物; 白色颜料有碳酸钙和含铅矿物, 其中碳酸钙既为地仗层, 又做颜料层, 另外墓道白灰层则主要为石膏。分析结果为了解北齐时期墓葬壁画颜料的时代和技术特征提供了新的材料。

关键词: 徐显秀墓; 壁画; 颜料; 科学分析

中图分类号: TQ622 **文献标识码:** A

0 引言

徐显秀墓位于山西太原迎泽区郝庄乡王家峰村东“王墓坡”, 这一地区为太原东山西麓的山前坡地, 西南距晋阳古城遗址约 16 km。2002 年山西省考古研究所和太原市文物考古研究所对其进行了联合发掘, 发现壁画 3 300 m², 是目前已知保存最完整的北朝壁画墓, 壁画分布于墓道、甬道和墓室 3 个主要部分以及过洞和天井处^[1]。由于环境因素的长期影响, 徐显秀墓壁画存在起甲、空鼓、龟裂、颜料粉化、酥域、植物根系破坏及生物危害等问题。2009 年山西省太原市徐显秀墓文物保管所成立, 专门负责徐显秀墓的保护、研究和管理等工作。2011 年山西省太原市徐显秀墓文物保管所更名为太原北齐壁画博物馆, 针对墓葬原址保护和壁画馆建设开展了一系列工作。

2011 年敦煌研究院曾对徐显秀墓壁画的红、黄、白、黑颜料和地仗层材料进行过 X 射线衍射分析, 这次研究工作基本确认了红色、白色、黑色颜料和地仗层的主要成分^[2], 对于确认颜料的基本类型起到了基础性作用, 但这次分析对壁画颜料的微观结构和其他颜色样品的分析尚未涉及。此外, 出土后的壁画颜料随时间推移会发生色泽或性质上的改变, 因此有必要对壁画的各类颜料做一次全面的分析。2017 年首都师范大学与太原北齐壁画博物馆合作, 对壁画颜料成分和制作工艺做了进一步的研究工作。

1 研究方法

徐显秀墓壁画结构相对完整, 颜色种类多样, 对其颜料层、地仗层等结构层成分的确定, 是了解其壁画制作工艺、壁画病害的重要前提。实验采集的样品多是混合物, 有机胶结物、无机基体等常与颜料共存。因此, 无论是对颜料的元素分析还是结构分析, 都容易被杂质干扰, 导致元素定量不准或谱图重叠等情况, 所以对壁画中无机颜料的定性分析, 应配合多种检测手段, 才能得到较为准确的结论。本研究所采样品均来自壁画表面严重老化或脱落且颜料层次结构相对完整的部位, 样品多为片状或粉末状, 利用光学显微镜、扫描电镜和能谱、拉曼光谱和 X 射线衍射等方法对其进行分析研究。

1) 采用 ZEISS 3D 数码显微镜对壁画颜料进行显微结构分析, 镜头为 Plan Apo D 5x/0.3 FWD 30 mm。使用环氧树脂和固化剂按 5:1 的比例包埋, 固化 12 h 后, 先用粗磨砂纸打磨出彩绘层次完整的剖面, 然后用目数依次增加的砂纸进行细磨, 直至将剖面打磨出镜面效果即完成样品的制作。

2) 采用捷克 TESCAN 公司的 VEGA3 XMU 台式扫描电镜 X-射线能谱(EDS)对浅红色、红色、红褐色、黑色、黄色、白色、灰色、绿色地仗层样品进行分析。工作模式为低真空模式, 真空度 1 Pa, 电压和束流常用 20 kV - Point。本次采用的 SEM 成像方法

收稿日期: 2019-05-23; 修回日期: 2020-01-24

基金项目: 北京市 2017 年社会科学基金资助(17LSC010)

作者简介: 员雅丽(1983—), 女, 2012 年博士毕业于北京科技大学冶金与材料史研究所, 首都师范大学历史学院讲师, 研究方向为科技考古与文物保护, E-mail: yaliyun@cnu.edu.cn

是由背散射电子信号所形成的原子序数衬度像。背散射图像上平均原子序数 Z 大的部位形成较亮的区域,而平均原子序数较小的部位则形成较暗的区域。同时还配合美国热电公司(Thermo)生产的尼通(Niton)XL3t800型便携式X射线荧光光谱仪(XRF)对同颜色的颜料进行无损分析。

3) 采用法国HORIBA SCIENTIFIC公司的XploRA PLUS全自动超快速显微拉曼成像光谱仪对颜料的种类进行确认。

4) 利用德国布鲁克(Bruker)公司的D8 Discover面探测X射线衍射仪对颜料样品进行分析,通过与数据库对比以确定颜料的组分。测试条件为:激光定位,Cu靶,0.3 mm的光导准直管,管电压40 kV,管电流40 mA。

2 实验分析和结果

2.1 显微结构分析

利用数码显微镜分别对浅红色、红色、红褐色、

黑色、黄色、白色、灰色、绿色颜料的微观结构进行分析,分析结果显示1#样品浅红色颜料层厚度较为均匀,平均厚度为41.9 μm (图1);2#样品红色颜料层最薄处仅有9.8 μm ,最厚处28.7 μm (图2);3#样品红褐色颜料有分层现象,上层为红褐色,下层为红色,最厚处50.5 μm ,最薄处仅有23.5 μm (图3);4#样品黑色颜料层的最厚处为64.0 μm ,最薄处21.1 μm (图4);5#样品黄色颜料层的颜料最厚处37.7 μm ,最薄处11.4 μm (图5);6#样品白色颜料层是较为平坦的,厚度基本为33 μm 左右(图6);13#样品灰色颜料层厚度均匀,平均厚度40 μm (图7);15#样品绿色颜料较为松散,部分呈酥粉状,颜料层较薄,能够看到下面的白灰层,平均厚度为21 μm (图8)。由此可见,颜料层并不是水平的,不同颜色的颜料层厚度不同。另外,颜料层颜料的分布不均匀,在显微镜下呈现较为松散的状态,通过显微观察发现有些颜料层下的地仗层有空洞,颜料层与地仗层相比更为疏松。



图1 1#浅红色颜料
Fig.1 Light red pigment 1#

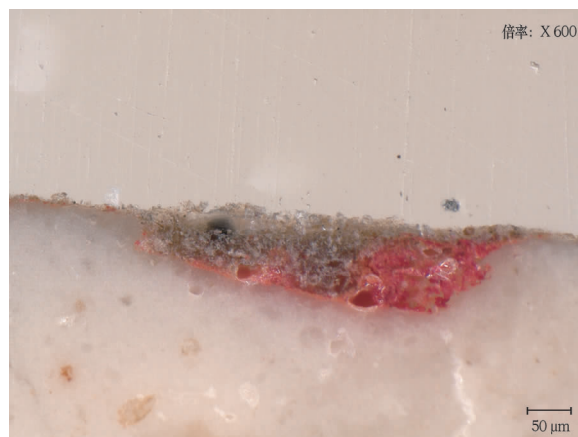


图2 2#红色颜料
Fig.2 Red pigment 2#

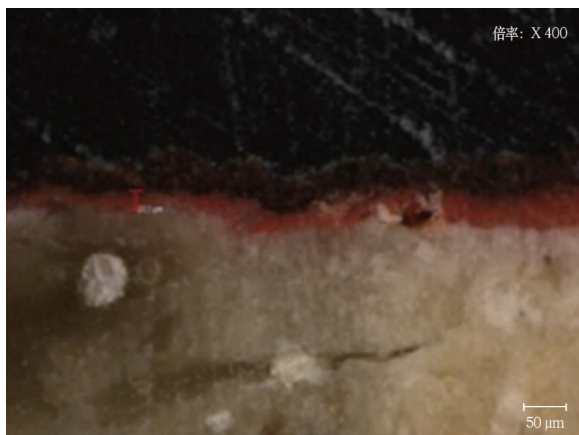


图3 3#红褐色颜料
Fig.3 Auburn pigment 3#



图4 4#黑色颜料
Fig.4 Black pigment 4#

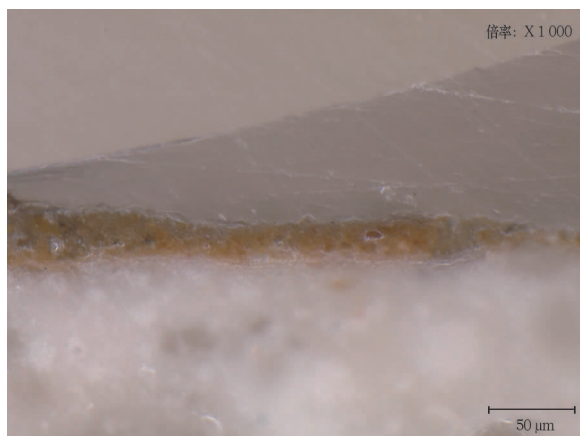


图 5 5#黄色颜料
Fig. 5 Yellow pigment 5#



图 6 6#白色颜料
Fig. 6 White pigment 6#

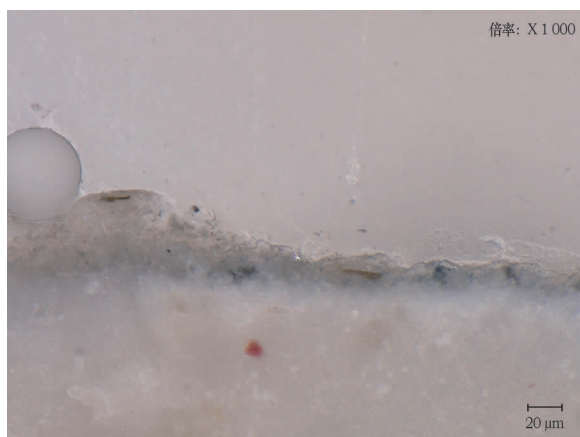


图 7 13#灰色颜料
Fig. 7 Gray pigment 13#

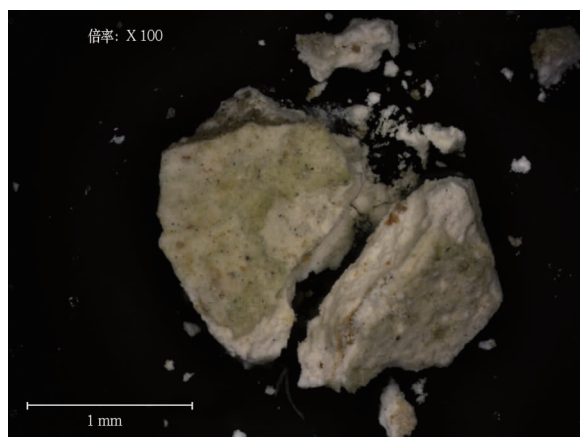


图 8 15#绿色颜料
Fig. 8 Green pigment 15#

2.2 扫描电镜 - 能谱 (SEM - EDS) 和 XRF 分析

采用 SEM - EDS 对浅红色、红色、红褐色、黑色、黄色、白色、灰色、绿色颜料及地仗层样品进行分析,同时配合 XRF 对相同颜色颜料和同一区域地仗层进行无损检测以确认元素种类。分析结果见表 1。

根据实验分析发现,1#样品浅红色颜料主要显色元素为汞和硫,在背散射下有亮斑呈现。经检测,亮斑处为铅。采用 XRF 对墓室中与 1#样品相同颜色颜料进行检测发现其主要元素有汞、硫和铅,通过对该颜料下地仗层的检测发现元素主要有钙、氧和铁,由此判断该类颜料可能为朱砂和含铅的混合物(图 9);2#样品红色颜料层与地仗层分层明显(图 10)。9#样品为墓室东壁第 3 个男侍者的嘴唇部位,颜色与 2#样品相同。EDS 和 XRF 检测这 2 个样品显色元素均为汞,由此判断其主要成分可能为朱砂;3#样品上层为红褐色,下层为红色,EDS 检测其下层主要元素为汞和硫;10#样品为墓道东壁第 3 个

侍者红褐色衣服部位,EDS 和 XRF 检测显色元素均为铁,推测其成分为铁红;4#样品、11#样品均为旗杆上的黑色颜料,EDS 和 XRF 检测主要元素有碳、氧和钙,显色成分可能为炭黑;5#样品(图 11)、12#样品分别为墓室东壁男性黄衣侍者的衣服部位。EDS 和 XRF 都检测到铅、氧元素,作为呈色元素的铅和氧与一氧化铅(PbO)的主要成分接近,初步判断黄色颜料为一氧化铅。样品中还发现有钙、铁、硅等元素;EDS 和 XRF 对 6#样品壁画白色打底层和 7#样品地仗层分析显示其主要元素均为钙、碳、氧,推测为碳酸钙。另外 8#样品墓道白灰层以氧、钙和硫为主,初步判断主要成分为硫酸钙;13#样品(图 12)和 14#样品分别为墓室南壁侍者衣服和马鞍上三叶草的灰色颜料,主要元素有氧、碳、铅、硅和钙,显色成分可能为碳酸钙和炭黑混用。15#样品为墓道口绿色莲花叶部位,主要元素为氧、碳、钙、硫、硅,另外还有微量铁,显色部位硫含量较高。

表1 徐显秀墓颜料样品的 SEM-EDS 和 XRF 分析结果

Table 1 SEM-EDS and XRF results of the pigments from Xu Xianxiu's tomb

编号	样品名称	SEM-EDS/XRF	颜料成分
1#	浅红色	Hg, S, O, Ca, Pb	推测为朱砂
2#	红色	Hg, S, O, Ca	推测为朱砂
3#	红褐色	Hg, S, O, Ca, Si,	显微结构分层明显, 上层为红褐色, 下层为鲜红色。此处为下层颜料的元素组成, 推测显色成分为朱砂
9#	红色	Hg, S, O, Ca	推测为朱砂
10#	红褐色	Fe, S, Ca, Si, O	推测为铁红
4#	黑色	C, O, Ca, Si, S	推测为炭黑
11#	黑色	C, O, Ca, Si, Fe, S	推测为炭黑
5#	黄色	Ca, O, Pb, Fe, Si, K	推测为一氧化铅
12#	黄色	Ca, O, Pb, Fe, Si	推测为一氧化铅
6#	白色	C, O, Ca, Si, S	主要成分为碳酸钙
7#	墓室地仗层	C, O, Ca, Si	主要成分为碳酸钙
8#	墓道白灰层	C, O, Ca, Si, S	主要成分为硫酸钙
13#	灰色	Ca, O, Pb, As, Mg, Si	可能为碳酸钙和炭黑混用
14#	灰色	Ca, O, Pb, As, Si	可能为碳酸钙和炭黑混用
15#	绿色	C, O, Ca, Si, S	含硫化物

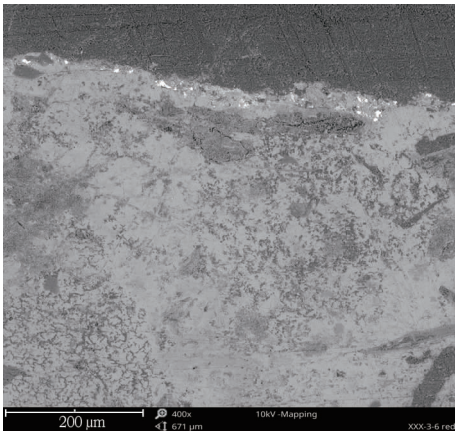


图9 1#浅红色样品扫描电镜照片

Fig. 9 SEM image of the light red sample 1#

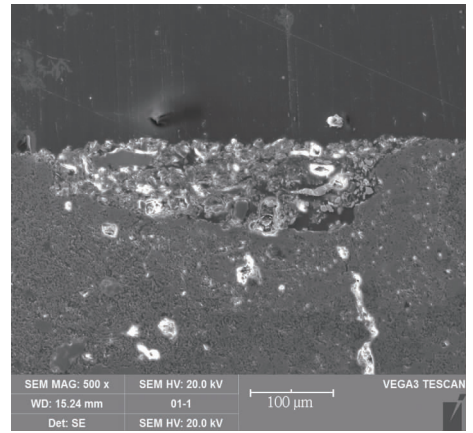


图10 2#红色样品扫描电镜照片

Fig. 10 SEM image of the red sample 2#

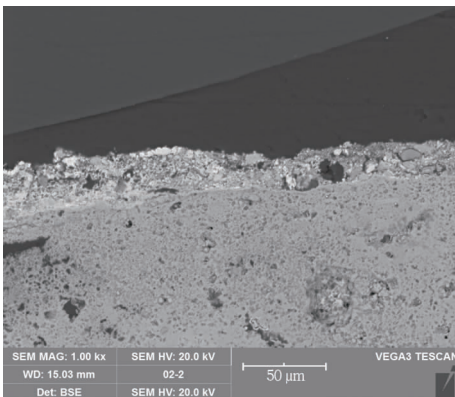


图11 5#黄色样品扫描电镜照片

Fig. 11 SEM image of the yellow sample 5#

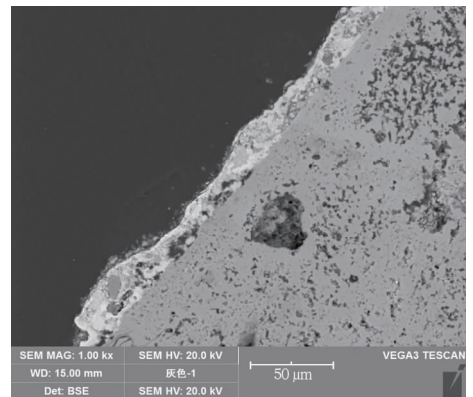


图12 13#灰色样品扫描电镜照片

Fig. 12 SEM image of the gray sample 13#

徐显秀墓壁画中多处用到白色颜料,人物面部和部分衣服上的白色颜料的色调明显有别于打底层和白灰层。因其保存完好并无严重脱落和老化现象,故利用 XRF 对墓室东壁侍女的脸部(图 13)、墓室北壁男性墓主人衣服上的白色颜料(图 14)进行分析。元素质量分数分别为 Pb 50.06%、As 38.77%、Fe 1.35%、Th 3.67%、Au 1.24% 和 Pb 48.23%、As 33.64%、Fe 6.24%、Mn 1.33%、Th 3.49%、Au 1.14%,呈色元素均为铅,根据其元素组成推测应为含砷和铅的白色矿物。研究显示,古代含铅白色颜料中有一类来自于砷铅矿,如麦积山石窟就发现使用了砷铅矿的白色颜料^[3]。由此推测这类白色颜料也可能来自于砷铅矿。



图 13 侍女脸部白色颜料

Fig. 13 White pigment on the maid's face



图 14 墓主人衣服白色颜料

Fig. 14 White pigment on the tomb owner's face

2.3 拉曼光谱分析

将剖面样品置于载玻片上,采用显微拉曼光谱仪对样品依次进行分析,通过与标准光谱库比对,最终能够确认的颜料种类有铁红、朱砂、密陀僧、石膏和炭黑。

图 15 为 10#样品红褐色颜料的拉曼光谱图,分析时所用激光波长为 785 nm,物镜 50 倍,空间分辨率为横向 0.5 μm 、纵向 2.0 μm 。由图可以看出拉曼峰位于 223 cm^{-1} 、297 cm^{-1} 、413 cm^{-1} 、612 cm^{-1} 。

其中强峰位于 297 cm^{-1} 、413 cm^{-1} 。经过与标准谱图的对比,与 Fe_2O_3 的标准图谱一致,确定该颜料为铁红。 Fe_2O_3 是赤铁矿的主要成分,因此铁红应是来自赤铁矿的天然矿物颜料^[4]。早在山顶洞人遗址中就发现有用赤铁矿粉末染成红色的石珠及鲛鱼眼上骨^[5],秦安大地湾遗址出土的仰韶时期的彩陶^[6],半山和马厂类型的黑、红复彩陶器中都使用了赤铁矿^[7]。这些都是赤铁矿作为颜料的较早例证。由于铁红取材方便,成本较低,在中国古代颜料使用史上一直占有十分重要的地位。赭石化学性质稳定在常温条件下是极不容易变色的,因此徐显秀墓壁画的红褐色颜料的颜色和明亮度都没有产生较大的变化或生成变色产物。

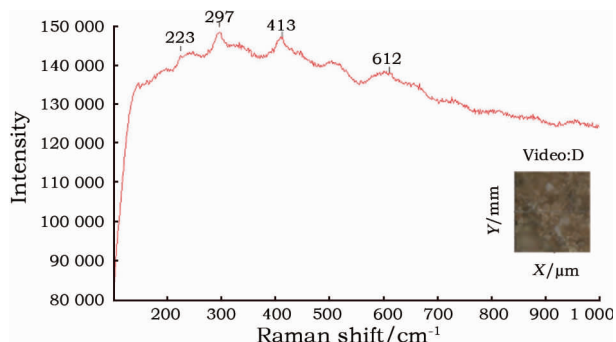


图 15 10#样品激光拉曼光谱分析测试结果

Fig. 15 Raman spectrum of Sample 10#

图 16 为 2#样品的拉曼光谱图,分析时所用激光波长为 785 nm,物镜 10 倍,空间分辨率为横向 0.5 μm 、纵向 2.0 μm 。由图可以看出拉曼峰位于 253 cm^{-1} 、282 cm^{-1} 、343 cm^{-1} ,其中强峰位于 253 cm^{-1} 、343 cm^{-1} 。经过与标准谱图的对比与硫化汞的标准图谱一致,确定该红色颜料为朱砂。朱砂是古人最喜爱的颜料之一,颜色红赤纯正,经久不退,作为颜料使用的优点主要是醒目和易于长期保存。浙江余姚县河姆渡遗址出土的漆碗上就发现有朱砂,这是我国至今发现的最早用朱砂的例证^[8]。商周时期直至汉代,朱砂作为颜料主要用于彩陶、木器、漆器、丝帛等。魏晋南北朝以来,中国各地、各民族的石窟、墓室、寺院、殿堂壁画中大都用朱砂作颜料。此外,古人对朱砂的品质也有判断标准,认为“选砂惟要明净,不净则夹铁,不明恐是方士烧炼之余”,最主要的是不含铁等发色杂质,而少量的无色和白色杂质并不影响朱砂颜料的质量^[9]。徐显秀墓壁画上用于人物嘴唇的朱砂虽逾千年,但色泽依然非常鲜艳,其元素组成中并未发现铁等杂质元素,应该是选用了品质较好的朱砂矿石。

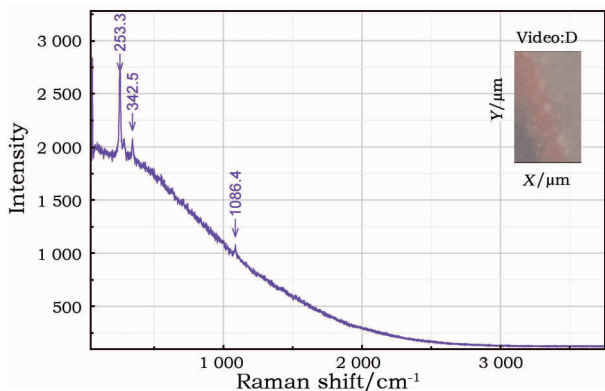


图16 2#样品激光拉曼光谱分析测试结果

Fig. 16 Raman spectrum of Sample 2#

图17是5#样品的拉曼光谱图,分析时所用激光波长为785 nm,物镜50倍,空间分辨率为横向0.5 μm 、纵向2.0 μm 。特征峰主要表现在谱段70~400 cm^{-1} ,其最强峰位于144 cm^{-1} ,在89 cm^{-1} 和288 cm^{-1} 处有2个中强峰。此外,还有1弱峰和1极弱峰分别出在74 cm^{-1} 与385 cm^{-1} 。经过与标准谱图的对比,最强峰144 cm^{-1} 和中强峰288 cm^{-1} 与密陀僧的拉曼特征峰143 cm^{-1} 、289 cm^{-1} 相吻合,亦与PbO的拉曼峰一致,其中最强峰144 cm^{-1} 为Pb原子平行振动产生,说明黄色颜料应为一氧化铅。一氧化铅亦称黄丹或密陀僧,常产生于矿床的氧化矿石中,与褐铁矿、硫酸铅矿等共生^[10]。研究显示秦始皇兵马俑上的黄色颜料就使用了黄丹^[11]。莫高窟北凉时期的第268、272窟也检测出密陀僧^[12]。北魏时期云冈石窟第10窟的黄色颜料经检测为密陀僧^[13]。到了唐代密陀僧已成为常用的颜料,如陕西懿德太子墓、莫高窟盛唐205窟^[14]、五代冯晖墓壁画^[15]均使用了密陀僧。

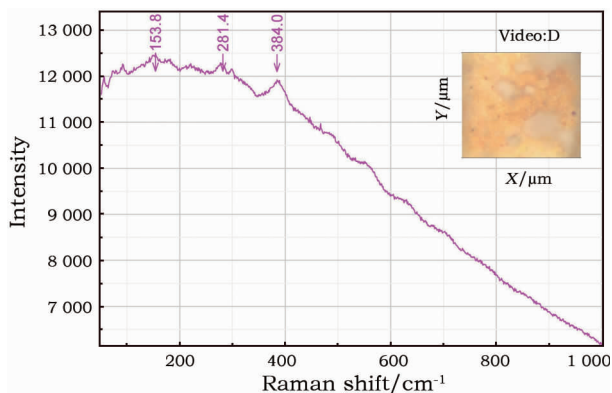


图17 5#样品激光拉曼光谱分析测试结果

Fig. 17 Raman spectrum of Sample 5#

图18是8#样品的拉曼光谱图,分析时所用激光波长为785 nm,物镜50倍,空间分辨率为横向0.5 μm 、纵向2.0 μm 。由图可以看出拉曼峰位于412 cm^{-1} 、1006 cm^{-1} 。经过与标准谱图的对比,与石膏的拉曼特征峰十分接近,证明8#样品白灰层为石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),与扫描电镜能谱成分分析的一致。克孜尔石窟东汉后期壁画的地仗层和颜料的配色中就已使用到了石膏^[16]。北朝时期壁画中使用石膏更为普遍,如北周、北魏时期麦积山石窟^[17]、敦煌莫高窟、西千佛洞壁画颜料中均发现了石膏^[18]。石膏在温度稍高时容易脱水转化为硬石膏,其上有一条条互相垂直的裂纹,并不利于壁画保存,因此画工一旦意识到这一问题后就会减少使用石膏,而用其他白色颜料代替。徐显秀墓仅在墓道壁画的白灰层中使用了石膏,可能与之有关。

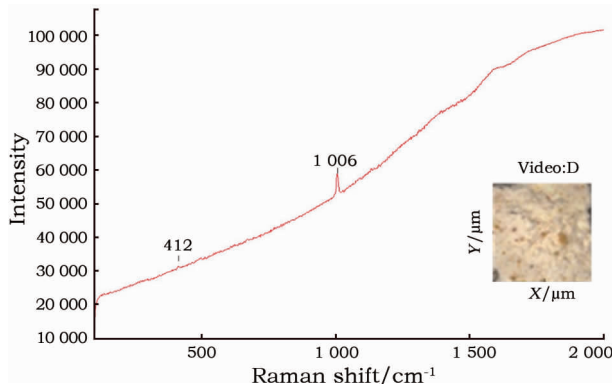


图18 8#样品激光拉曼光谱分析测试结果

Fig. 18 Raman spectrum of Sample 8#

图19是11#样品的拉曼光谱图,分析时所用激光波长为785 nm,物镜50倍,空间分辨率为横向0.5 μm 、纵向2.0 μm 。由图可以看出拉曼峰位于1376 cm^{-1} 、1605 cm^{-1} 。其中强峰位于1376 cm^{-1} 、1605 cm^{-1} 。经过与标准谱图的对比,样品与炭黑的标准图谱吻合。炭黑在古代称为“炆”或“烟炆”,是用松枝作原料烧制而成,故又称为“松烟”。三国时曹植的《乐府诗》中就有“墨出青松烟”的诗句。根据考古发现,殷商时期的甲骨文就是利用烟炆制墨记载的文字。陕西旬邑东汉壁画墓壁画也被发现使用了炭黑^[19]。由于炭黑易于制取,经济成本低,是古人常用的黑色颜料。到了公元3世纪后的晋代,松烟炭黑的应用已十分普及了。宋代晁贵《墨经》^[20]记载“古用松烟、石墨两种,石墨自魏晋以后无闻,松烟之制尚矣。”与徐显秀墓同时期的忻州九原岗^[21]、河北磁县湾漳墓壁画墓^[22]均使用了炭黑颜料。

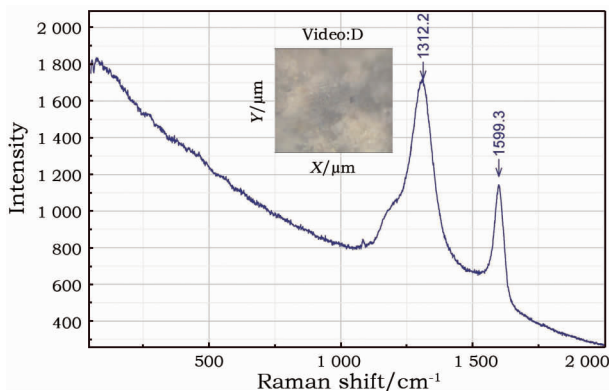


图 19 11#样品激光拉曼光谱分析测试结果

Fig. 19 Raman spectrum of Sample 11#

通过以上拉曼光谱的分析研究可知,10#样品红褐色颜料的主要成分为铁红;2#样品红色颜料的主要成分为朱砂;5#样品黄色颜料主要成分为密陀僧;8#样品墓道白灰层的主要成分为石膏;11#样品黑色颜料的主要成分为炭黑。

2.4 X 射线衍射(XRD)分析

利用 XRD 对样品进行分析,可获得材料内部原子、分析结构或形态等信息,通过与数据库对比确定颜料的组分。

图 20 是 1#样品浅红色颜料的 XRD 谱图,谱图中黑色折线为 1#样品的实验数据,蓝色折线代表标准谱图中 CaCO_3 的峰值,红色折线代表标准谱图中 HgS 的峰值。通过对比可以看出样品中出现的峰值与标准谱图中的 CaCO_3 和 HgS 峰值基本吻合。

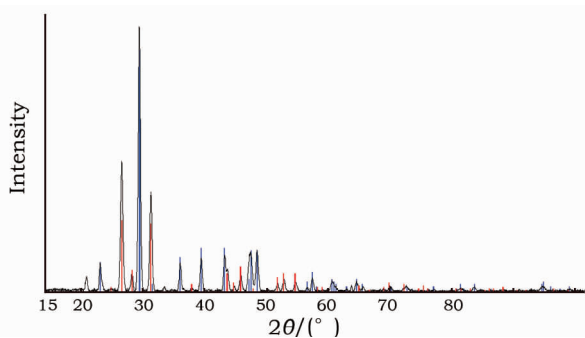


图 20 1#浅红色颜料样品 XRD 谱图

Fig. 20 XRD pattern of light red pigment 1#

图 21 是 2#样品红色颜料的 XRD 谱图,谱图中黑色折线为 2#样品的实验数据,蓝色竖线代表标准谱图中 CaCO_3 的峰值,红色竖线代表标准谱图中 HgS 的峰值。通过对比可以看出样品中出现的峰值与标准谱图中的 CaCO_3 和 HgS 峰值基本吻合。

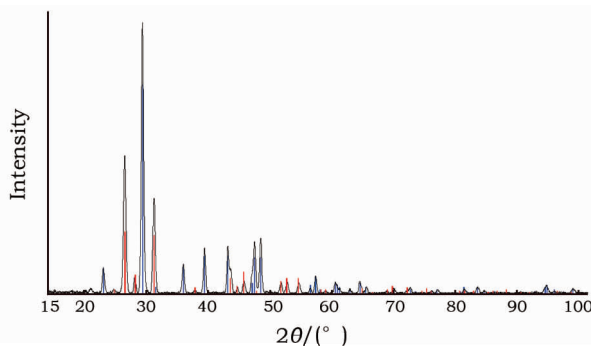


图 21 2#红色颜料样品 XRD 谱图

Fig. 21 XRD pattern of red pigment 2#

图 22 是 10#样品红褐色颜料的 XRD 谱图,谱图中黑色折线为 10#样品的实验数据,红色竖线代表标准谱图中 CaCO_3 的峰值。通过对比可以看出样品中出现的峰值与标准谱图中的 CaCO_3 峰值基本吻合,其他峰值在标准图谱中未能找到与之基本吻合的化合物峰值。

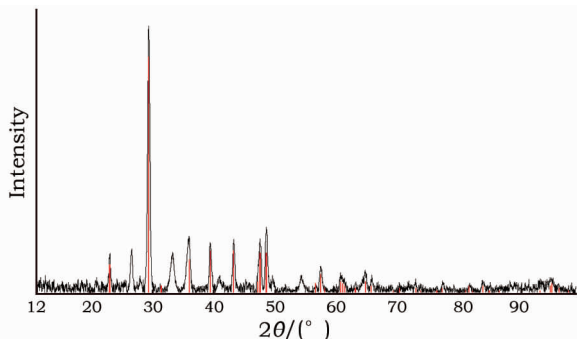


图 22 10#红褐色颜料样品 XRD 谱图

Fig. 22 XRD pattern of auburn pigment 10#

图 23 是 5#样品黄色颜料的 XRD 谱图,谱图中黑色折线为 5#样品的实验数据,红色折线代表标准谱图中 CaCO_3 的峰值。通过对比可以看出样品中出现的峰值与标准谱图中的 CaCO_3 峰值基本吻合。

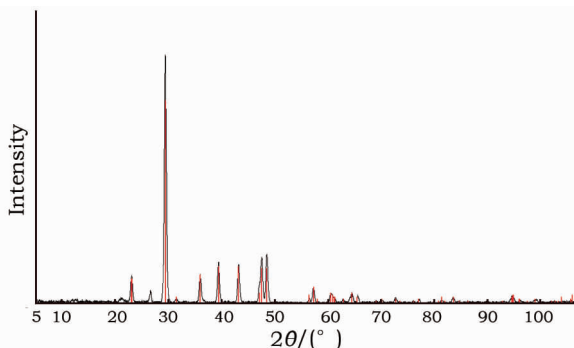


图 23 5#黄色颜料样品 XRD 谱图

Fig. 23 XRD pattern of yellow pigment 5#

图24是15#样品绿色颜料的XRD谱图,谱图中黑色折线为15#样品的实验数据,红色折线代表标准谱图中 CaCO_3 的峰值。通过对比可以看出样品中出现的峰值与标准谱图中的 CaCO_3 峰值基本吻合。

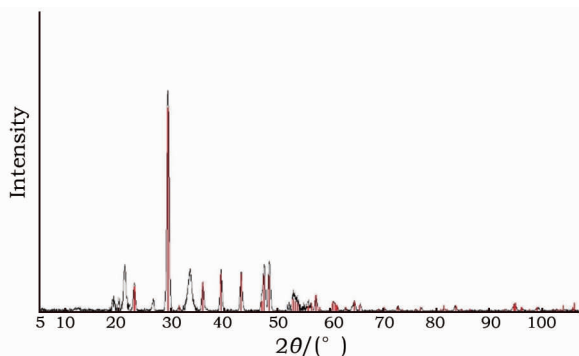


图24 15#绿色颜料样品XRD谱图

Fig. 24 XRD pattern of green pigment 15#

根据XRD分析结果,这5个样品均发现了 CaCO_3 的峰,因此判断地仗层的成分应为 CaCO_3 。5#、10#、15#样品在多次实验中均只检测出含有 CaCO_3 ;1#样品和2#样品虽颜色深浅有所差别,但根据XRD实验分析发现,二者颜料所含的化合物均有硫化汞,结合能谱分析数据,这可能与朱砂质量优劣不同而用于壁画的不同部位有关。颜色鲜红的上品朱砂多用于人物的嘴唇和面部,着色面积很小;质量次的朱砂因杂质很多,色泽较差,个别用于打底和涂不重要的地方^[9]。

综合以上分析,红色颜料主要有铁红和朱砂。其中铁红为红褐色,主要用于男性侍者的衣服和鞍马。朱砂根据涂染部位不同颜色有别,鲜红色朱砂主要用于人物的嘴唇,浅红色朱砂主要用于女性侍者的衣服和花卉等部位。另外,局部红色颜料部位有多次涂色现象,如3#样品上层为铁红,下层为朱砂。黄色颜料的主要成分为密陀僧,主要用于男性侍者的衣服。黑色颜料的主要成分为炭黑。灰色颜料是碳酸钙和炭黑的混合物。绿色颜料使用较少,颜料层较薄,受到其下地仗层干扰较大,目前确认其主要成分是含硫的化合物。白色样品有石膏、碳酸钙和含铅矿3种。石膏主要用于墓道的白灰层;碳酸钙不仅用于地仗层,同时还作为白色颜料用于壁画的打底层;含铅的白色颜料则主要用于人物的面部和男性墓主人的衣服。白色样品的分析结果表明,徐显秀墓室壁画上施有碳酸钙为主的地仗层,墓道壁画上没有地仗层,而是涂一层薄石膏后直接

作画。

3 北齐时期墓葬壁画比较研究

目前,学术界对北齐时期墓葬壁画颜料的研究工作还有朔州水泉梁^[23]、忻州九原岗^[21]和河北磁县漳湾大墓^[22]壁画颜料的分析和检测。

1) 研究结果显示,这一时期墓葬壁画所使用的颜料包括无机和有机颜料,其中大多为无机矿物颜料,有机颜料目前仅在水泉梁墓葬壁画中发现靛蓝。常用的矿物颜料,红色颜料有铁红、朱砂和土红;黄色颜料有密陀僧和针铁矿;黑色颜料为炭黑;白色颜料有碳酸钙、石膏和含铅矿物;灰色颜料为碳酸钙和炭黑的混合物。另外水泉梁和九原岗壁画中还分别使用了绿色颜料孔雀石和蓝色颜料青金石。矿物颜料性质相对比较稳定,没有明显的褪色现象。

2) 朱砂、铅白、孔雀石等颜料在古代成本较高,因此施染部位的面积通常较小。如徐显秀墓、朔州水泉梁墓壁画中颜色鲜艳的高纯度朱砂通常仅用于点染人物的唇部,色泽较浅或含有杂质较多的浅红色朱砂则用于某些部位的打底。

3) 地仗层制作和成分。根据墓葬规格等级不同,地仗层的处理方式有所差异,如河北磁县漳湾大墓推测为北齐文宣帝高洋的武宁陵,其墓道壁画施有地仗层,有些地方还施有两层地仗层,其成分主要为碳酸钙^[24]。徐显秀墓道壁画上没有施地仗层,仅在土表面涂一层石灰水,然后在其上作画,而墓室壁画则施有以碳酸钙为主的地仗层。另外,北齐大将军韩祖念墓壁画也没有地仗层,而是以薄白灰层打底在其上直接作画^[25]。这种对地仗层繁简差异的处理很可能与墓葬等级有关。

4 结论

1) 徐显秀墓壁画颜料基本为矿物颜料,主要有红色、黄色、黑色、白色,此外还有灰色和绿色。红色颜料有铁红和朱砂;黄色颜料主要成分为密陀僧;黑色颜料为炭黑;白色颜料有碳酸钙和含铅矿物,另外墓道白灰层主要成分为石膏;灰色颜料为碳酸钙和炭黑的混合物;绿色为含硫的化合物。

2) 徐显秀墓室壁画上检测到以碳酸钙为主的地仗层,墓道壁画没有施地仗层,而是直接涂以石膏后作画。同一墓葬中对于地仗层不同的处理方式应与墓葬的等级有关。

3) 北齐时期墓葬壁画颜料主要以无机矿物颜料为主,各墓葬使用颜料类型不尽相同,但性质均较

为稳定,没有明显的褪色现象。个别墓葬发现使用了有机颜料。

致 谢: 此项工作得到国家博物馆科技保护中心成小林副研究员和北京科技大学科技史与文化遗产研究院韩向娜副教授的大力支持和帮助,在此表示诚挚的谢意!

参考文献:

- [1] 山西省考古研究所,太原市文物考古研究所. 太原北齐徐显秀墓发掘简报[J]. 文物,2003(10):4-40.
The Institute of Archaeology of Shanxi, the Institute of Archaeology of Taiyuan. Excavation of the Xu Xianxiu's tomb of the Northern Qi in Taiyuan[J]. Cultural Relics,2003(10):4-40.
- [2] 汪万福,武光文,赵林毅,等. 北齐徐显秀墓壁画保护修复研究[M]. 北京:文物出版社,2016:59-61.
WANG Wanfu, WU Guangwen, ZHAO Linyi, *et al.* Study on the conservation and restoration of Xu Xianxiu's tomb murals in the Northern Qi Dynasty[M]. Beijing: Cultural Relics Press,2016:59-61.
- [3] 周国信. 中国西北地区古代壁画彩塑中的含铅白色颜料[J]. 文物保护与考古科学,2012,24(1):95-103.
ZHOU Guoxin. Lead-containing pigments in ancient murals and polychrome sculptures from the northwest China[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2012,24(1):95-103.
- [5] 于锦绣,杨淑荣. 中国各民族原始宗教资料集成·考古卷[M]. 北京:中国社会科学出版社,1996:5.
YU Jinxiu, YANG Shurong. Integration of primitive religious materials of various ethnic groups in China (archaeology volume)[M]. Beijing: China Social Sciences Press,1996:5.
- [6] 马清林,胡之德,李最雄,等. 甘肃秦安大地湾遗址出土彩陶(彩绘陶)颜料以及块状颜料分析研究[J]. 文物,2001(8):84-92.
MA Qinglin, HU Zhide, LI Zuixiong, *et al.* Paints from colored pottery unearthed at the Dadiwan Site, Qin'an, Gansu[J]. Cultural Relics,2001(8):84-92.
- [7] 陈晓峰,马清林,赵广田,等. 半山、马厂类型黑、红复彩陶器复合颜料研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版),2000,36(5):71-76.
CHEN Xiaofeng, MA Qinglin, ZHAO Guangtian, *et al.* Mixed pigments of colored pottery at the age of Banshan and Machang in ancient Gansu Province[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences),2000,36(5):71-76.
- [8] 浙江省文管会,浙江省博物馆. 河姆渡遗址第一期发掘报告[J]. 考古学报,1978(1):39-94,140-155.
CPAM, Chekiang Province, Chekiang Provincial Museum. Excavations (first season) at Ho-Mu-Tu in Yu-yao County, Chekiang Province[J]. Acta Archaeologica Sinica,1978(1):39-94,140-155.
- [9] 王进玉,王进聪. 中国古代朱砂的应用之调查[J]. 文物保护与考古科学,1999,11(1):40-45.
WANG Jinyu, WANG Jincong. Application of vermilion pigments in ancient China[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,1999,11(1):40-45.
- [10] 中国科学院贵阳地球化学研究所《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》编著组. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册[M]. 北京:科学出版社,1978:69.
Compilation Group of Mineral X-ray Powder Crystal Identification Manual handbook, Guiyang Geochemistry Institute of Chinese Academy of Sciences. Mineral X-ray powder crystal identification manual handbook[M]. Beijing: Science Press,1978:69.
- [11] 张志军,BLAENS DORF C. 秦俑黄色颜料的分析研究[C]//中国化学会应用化学委员会. 文物保护与修复纪实—第八届全国考古与文物保护(化学)学术会议论文集. 广州:岭南美术出版社,2004:18-22.
ZHANG Zhijun, BLAENS DORF C. Research on yellow pigment of the terracotta warriors[C]//Applied chemistry committee of the Chinese chemical society. Documentary on the Protection and Restoration of Cultural Relics; Proceedings of the 8th National Conference on Archaeology and Conservation of Cultural Relics (Chemistry). Guangzhou: Lingnan Fine Arts Press,2004:18-22.
- [12] 王军虎,宋大康,李军,等. 莫高窟十六国时期洞窟颜料使用特征及特色分布[J]. 敦煌研究,1995(3):87-99.
WANG Junhu, SONG Dakang, LI Jun, *et al.* On the characteristics of pigments and the distribution of colors during Sixteen Kingdoms at the Mogao Grottoes, Dunhuang[J]. Dunhuang Research,1995(3):87-99.
- [13] 李海,陈顺喜,陈昆松,等. 云冈石窟彩绘颜料初步分析[J]. 文物,1998(6):87-89.
LI Hai, CHEN Shunxi, CHEN Kunsong, *et al.* A preliminary analysis of painting pigments in Yungang Grottoes[J]. Cultural Relics,1998(6):87-89.
- [14] 王进玉. 密陀僧的早期发现和应用[C]//《远望集》编委会. 远望集——陕西省考古研究所华诞四十周年纪念文集(下). 西安:陕西人民美术出版社,1998:843-848.
WANG Jinyu. The early discoveries and application of litharge[C]//Editorial board of Yuanwangji. Yuanwangji—The 40 Anniversary of Shaanxi Archaeology Research Institute Special Publication (volume 2). Xi'an: Shaanxi People's Fine Arts Publishing House,1998:843-848.
- [15] 王晓琪,王昌燧,杨景龙,等. 冯晖墓壁画颜料的高分辨电镜和拉曼光谱分析[J]. 分析测试学报,2004,23(3):1-4.
WANG Xiaoqi, WANG Changsui, YANG Jinglong, *et al.* Analysis of wall-painting pigments in Fenghui Tomb using HREM and Raman Spectroscopy[J]. Journal of Instrumental Analysis,2004,23(3):1-4.
- [16] 苏伯民,李最雄,马赞峰,等. 克孜尔石窟壁画颜料研究[J]. 敦煌研究,2000(1):65-75.
SU Bomin, LI Zuixiong, MA Zanfeng, *et al.* Study on the pigments unearthed in Kizil Grottoes[J]. Dunhuang Research,2000(1):65-75.
- [17] 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):744-755.
ZHOU Guoxin. X-ray diffraction analysis of cave murals and inorganic pigments in Maijishan Grottoes[J]. Archaeology,1991

- (8):744-755.
- [18] 周国信. 敦煌西千佛洞壁画彩塑颜料剖析报告[J]. 考古, 1990(5):467-470.
ZHOU Guoxin. Analysis report on the mural paintings and multicolor sculptures of Qianfo Caves in Dunhuang[J]. Archaeology, 1990(5):467-470.
- [19] 惠任, 刘成, 尹申平. 陕西旬邑东汉壁画墓颜料研究[J]. 考古与文物, 2007(3):105-112.
HUI Ren, LIU Cheng, YIN Shenping. Study on the pigments of Eastern Han Dynasty unearthed in the Xunyi tomb, Shaanxi[J]. Archaeology and Cultural Relics, 2007(3):105-112.
- [20] 晁氏. 墨经[M]. 北京: 中华书局, 1985:4.
CHAO Shi. Mo Jing[M]. Beijing: Zhonghua Book Company, 1985:4.
- [21] 石美风, 任建光, 张秉坚, 等. 山西忻州九原岗北朝墓葬壁画颜料及颜色变化分析[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(1):18-24.
SHI Meifeng, REN Jianguang, ZHANG Bingjian, et al. Studies on the color changes and pigments of the tomb murals of the Northern Dynasties in Jiuyuangang, Shanxi[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2018, 30(1):18-24.
- [22] 左健, 许存义. 古壁画、陶彩颜料的拉曼光谱分析[J]. 光散射学报, 1999, 11(3):215-219.
ZUO Jian, XU Cunyi. The study of ancient coating pottery and wall painting by Raman spectra[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 1999, 11(3):215-219.
- [23] 胡文英, 王岳. 拉曼光谱在水泉梁北齐墓葬壁画颜料中的颜料分析[J]. 硅谷, 2012(17):153-154, 176.
HU Wenying, WANG Yue. Raman Spectrum analysis of the pigments in Shuiquanliang tomb of Northern Qi Dynasty[J]. Silicon Valley, 2012(17):153-154, 176.
- [24] 刘宝. 河北磁县湾漳北朝壁画墓壁画地仗层制作工艺与材料比较研究[J]. 文物世界, 2017(1):77-80.
LIU Bao. Comparative study on production technology and material of mural ground layer in Wanzhang mural of Northern Dynasties in Cixian County, Hebei Province[J]. World of Antiquity, 2017(1):77-80.
- [25] 常一民. 太原北齐徐显秀墓的发掘与保护[M]//上海博物馆. 壁上观——细读山西古代壁画. 北京: 北京大学出版社, 2017:153.
CHANG Yimin. Excavation and protection of Xu Xianxiu's tomb of Northern Qi Dynasty unearthed in Taiyuan[M]//Shanghai Museum. View from the wall: reading ancient murals in Shanxi. Beijing: Peking University Press, 2017:153.

Scientific analysis of the mural pigments from Xu Xianxiu's tomb of the Northern Qi Dynasty

YUN Yali¹, WANG Jiang²

(1. Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. Taiyuan Northern Qi Mural Museum, Taiyuan 030045, China)

Abstract: In order to understand the pigment composition and production process of the murals in Xu Xianxiu's tomb of the Northern Qi Dynasty, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectrometry, X-ray diffraction (XRD) and other methods were used to analyze and study the pigments. The results show that the pigments are all inorganic mineral ones: red pigments include mainly iron red and cinnabar; yellow pigments are mainly lithargyrum; black pigments are mainly carbon black; gray pigments are mixtures of calcium carbonate and carbon black; green pigments are mixtures of sulfur; white pigments include calcium carbonate and arsenic-containing lead minerals and calcium carbonate is used for both a base layer and a face layer; in addition, the white ash layer of the tomb passage is mainly gypsum. These results provide new material for understanding the characteristics of mural pigments in the Northern Qi Dynasty.

Key words: Xu Xianxiu's tomb; Mural; Pigment; Scientific analysis

(责任编辑 马江丽; 校对 潘小伦)