

甘肃东千佛洞二窟和七窟壁画 使用颜料的研究

陈青* 王军虎 杉下龙一郎

(东京艺术大学, 日本)

摘要 采用现代分析测试技术,对甘肃东千佛洞西夏和元代壁画的24个颜料样品进行了分析检测,查明了绘制壁画所使用颜料成分,并对壁画制作工艺和病害机理进行了探讨。

关键词 壁画 颜料成分 文物保护

甘肃东千佛洞是西夏(公元十一世纪)和西夏以后开凿的以表现密宗佛教内容为主的壁画石窟寺,又名接引寺,位于甘肃省安西县桥子乡东南35公里的峡谷中河床的两岸,河水早已干涸,周围是茫茫戈壁滩。洞窟开凿在河床两岸的崖壁上,其中有8个洞窟保存有壁画和彩塑。壁画的总面积大约486m²,分别绘制于西夏、元、清三个朝代^[1]。东千佛洞与敦煌莫高窟一样,地处连接中国、中亚及西方各国的古丝绸之路必经之地上,虽然从洞窟规模和壁画面积上不能与敦煌莫高窟相比,但是它与敦煌莫高窟的壁画一样,都具有很高的艺术价值,尤其是密宗佛教壁画在东千佛洞得到了更多更系统的表现和发展,可弥补敦煌佛教壁画艺术之不足。

古代壁画是研究古代艺术的发展和了解古代社会生活的重要资料。准确地分析古代壁画的颜料成分,总结颜料的使用特征,调查壁画的现存状况,这对于古代壁画病害机理的研究,壁画保护方法和修复材料的选择都提供了重要的科学依据。这次对甘肃东千佛洞古代壁画使用颜料的研究分析工作是受安西县博物馆的委托,在日本东京艺术大学保存科学研究室,利用本室的分析仪器完成的。

分析的样品取于东千佛洞具有代表性的二窟和七窟。据考证二窟和七窟分别开凿、绘制于西夏和元两个朝代。其现存壁画的数量、内容和艺术价值都可称东千佛洞之冠,两窟的位置分别见图1、2。



图1 东千佛洞二窟位置图

Fig. 1 The location of cave No.2 at the Eastern Thousand-Buddha Grottoes



图2 东千佛洞七窟位置图

Fig. 2 The location of Cave No.7 at the Eastern Thousand-Buddha Grottoes

1990年对东千佛洞的壁画进行了抢修工作。前期抢修工程由甘肃敦煌研究院的段修业老师主持,利用传统的修复方法完成。王军虎参加了后期的抢修工作。本次研究所用样品由

* 执笔人: 日本东京艺术大学保存科学博士研究生

段修业老师在修复前取得并提供。

1. 实 验

1.1 样品的采集

东千佛洞的洞窟地处荒凉,人迹罕至,损害比较严重。抢修前洞窟内鸟粪和狼粪随处可见,因此取样前先用微型吸尘器和手术刀对壁画表面做初步的清理,除去灰尘,轻轻地刮掉鸟粪。取样时考虑到样品的代表性,在已发生病害且不是壁画关键部位的地方,用手术刀轻轻切下大约 1mm^3 的一块,放在载玻片上,颜料面向着载玻片,用胶带固定住,按顺序编号。这种方法与以前用手术刀刮取壁画表面颜料层的取样方法相比,有对壁画损害小,且不破坏颜料层截面的特点。从两个洞窟共取得24个样品,其中二窟18个七窟6个。从表面观察颜色有红、蓝、绿、桔红、棕黑、黑、白等(见表1)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品表面的实体显微镜观察和照相。为了观察样品表面的颜料现状,同时给样品作原始档案,我们使用实体显微镜,在不同的倍率下,对样品表面进行了观察和拍照。观察结果见表1。使用仪器为NikonAFX-II A光学显微镜,倍率为20倍~50倍。

1.2.2 电子探针X-射线显微分析(EPMA)。EPMA分析可以对壁画层的成分进行单元素的定性分析,同时可以确定检出的单元素在壁画层中所存在的位置。分析前先把一部分样品制成截面样品(cross-section)^[5]。分析使用的仪器为S-2460N日立EPMA分析仪。分析条件:N-SEM MODE加速电压为20kV;低真空压力为10Pa。

1.2.3 样品截面的实体显微镜观察和照相。为了搞清壁画层的结构(层次、厚度、粉底层的有无),我们在显微镜下对截面样品进行了观察和拍照。观察结果见表1。

表1 样品的实体显微镜观察结果

Table 1 Observations by a microscope

样品号	表面观察结果	截面观察结果
E2-01	显红色,颗粒均匀,中间夹有少量白色粒子,无变色痕迹。	上层红色,中蓝色,下白色粉底,上层中夹有少量白色粒子,与中层接触处有变色痕迹。
E2-02	红褐色,色泽暗淡,颗粒较均匀,为变色样品,夹有少量白色粒子。	上层淡红色,中间夹有白色粒子,中蓝色也夹有少量白色粒子,下白色粉底。
E2-03	黑蓝色,有变色现象,颜料部分粉化,掉粉。	颜料层很薄,中间夹有红色粒子,上面的黑蓝色成层不明显。
E2-04	桔红色,色泽暗淡,表面多处龟裂,有变色现象。	上层桔红色,层面不平,下为淡黄色,夹有红色粒子,无白色粉底。
E2-05	蓝色,颜料粉化、掉粉严重,颗粒不均匀。	颜料层不平,与地仗直接接触,无白色粉底。
E2-06	绿色,部分颜料粉化、掉粉,表面有病害产生。	颜料层较均匀,平整,与地仗直结接触,无白色粉底。
E2-07	蓝色,表面有大量砂粒,部分颜料粉化,掉粉。	颜料层不平,夹有白色颗粒,与地仗直结接触,无白色粉底。
E2-08	红色,色泽显艳,夹有白色粒子。	颜料层较均匀,平整,夹有白色颗粒,与地仗直结接触,无白色粉底。
E2-09	棕黑色,颗粒均匀,属明显变色。	上层棕黑色,下层淡红色,颜料层直接与地仗接触。

续表 1

样品号	表面观察结果	截面观察结果
E2-10	显红色, 颜料颗粒不均匀, 夹有白色颗粒。	上层红色, 夹有白色粒子, 中间桔红色, 下为白色粉底。
E2-11	淡绿色, 部分颜料粉化, 掉粉, 有病害产生。	上层绿色, 颗粒均匀, 下层白色粉底。
E2-12	深蓝色, 部分颜料粉化, 掉粉, 表面有大量砂粒。	上为深蓝色, 中为淡红色, 下为白色粉底。
E2-13	深黑色, 多处龟裂, 有变色现象。	上层黑色, 中间为红色, 下有白色粉底。
E2-14	蓝色, 部分颜料已粉化, 掉粉。	上层为蓝色, 夹有少量红色粒子, 下白色粉底。
E2-15	棕红色, 颜料层不均匀, 发生了变色。	上层有一些棕红色物质, 成层不明显, 中间为夹有白色粒子的红色层, 粉底不明显。
E2-16	桔红色, 中间夹有少量的黄色粒子, 表面有多处龟裂。	颜料层很薄, 与地仗直接接触, 无白色粉底。
E2-17	黑色, 表面多处龟裂, 有变色现象。	上层为黑色时断时续, 下层为淡红色, 无明显粉底层。
E2-18	淡红色, 夹有白色粒子, 颜料颗粒不均匀。	只有一层颜料, 夹有白色颗粒, 无白色粉底。
E7-01	白色, 颜料颗粒均匀, 有粉化、掉粉现象。	上层白色夹有红色粒子, 下层为棕红色, 两层接触处有变色现象, 有粉底。
E7-02	显红色, 夹有白色颗粒。	颜料层很薄, 无白色粉底。
E7-03	蓝色, 颜料粉化, 掉粉现象严重。	蓝色成层好, 有白色粉底。
E7-04	淡绿色, 有粉化、掉粉现象。	绿色颜料层中夹有大量的棕褐色粒子, 粉底层不明显。
E7-05	黑色, 有龟裂现象, 属明显变色。	棕黑色层时断时续, 白色粉底成层不明显。
E7-06	同 E7-05	同 E7-06

1.2.4 X-射线衍射分析(XRD)。参考 EPMA 的分析结果, 又做了 XRD 分析, 对壁画颜料成分进行了定性分析。使用日本理学 PSPC/MDG 微量 X-射线衍射仪, 其检出精度为 5mg。由于样品量极少, 为了精确确定样品的位置, 衍射仪备有 160 倍的实体显微镜。分析条件: 管压管流为 40kV、150MA, Cu 靶 $K\alpha$ 使用波高分析器; 探测器为闪耀计数器, 计数时间 2000s。

2. 结果分析与讨论

2.1 红色颜料

红色颜料主要使用了朱砂和铅丹。这两种红色颜料大多为单独使用, 二者混合使用的仅发现一例。样品 E2-02、E2-13、E2-17、E7-05、E7-06 通过 EPMA 的分析, 检出了铅元素。XRD 分析证明了铅丹和二氧化铅的存在。二氧化铅是铅丹的变色产物, 并且根据二氧化铅含量的不同, 样面表面颜色分别为红褐色、褐色和黑色, 至黑色时颜料层中已经完全检不出铅丹颜料的物相。样品 E2-01、E2-08、E2-15、E2-18、E7-02 通过 EPMA 的分析, 检出了汞元素和硫元素, XRD 的分析结果证明红色颜料是朱砂。其中样品 E2-15 的 XRD 分析结果为朱砂, 而样品表面颜色却成棕红色。这是由于朱砂经光照老化后, 部分红色的朱砂结晶结构发生了变化, 生成黑辰砂的缘故, 而产生的暗化现象^[4]。朱砂和铅丹混合使用的是样品 E2-10, 通过 EPMA 的分析, 检出了汞元素、硫元素和铅元素, XRD 分析结果证明这个红色颜料中即含有朱砂又含有铅丹。同时发现分析谱图中没有二氧化铅的存在, 从颜料表层观察也没发现有变色现象, 说明和朱砂一起混用的铅丹完全没有变色。在西北石窟壁画中, 朱砂和铅丹混合使用的情况非常多^[2]。朱砂和铅丹混合使用时, 铅丹不易变色, 或是说两者混合使用的方法可以起到防止铅丹变色的作用。样品 E2-04 颜料层呈桔红色, XRD 的分析没有检出桔红色颜

的有机胶结材料老化,失去了胶结力的缘故,使得壁画表面颜料层粉化甚至脱落。样品 E2-03 表面颜色为黑蓝色, EPMA 的分析谱图中,不仅发现有铜元素的谱线,而且发现了很强的铅元素的谱线(图 5)。XRD 的分析结果证明颜料中有石青、铅白、碳酸钙和石英(图 6)。

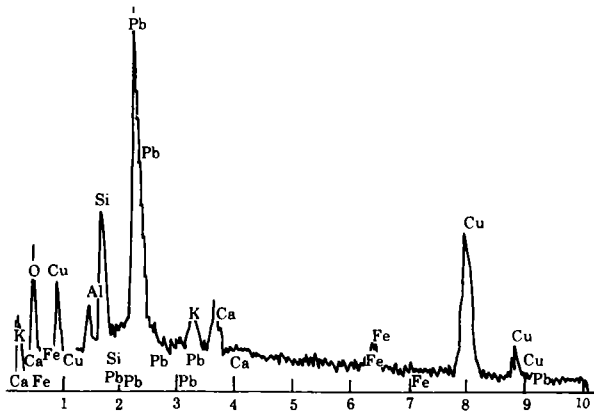


图 5 样品 E2-03 的 EPMA 分析谱图

Fig. 5 EPMA spectrum of Sample E2-03

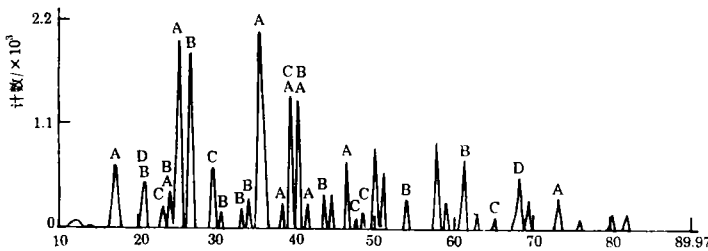


图 6 样品 E2-03 的 XRD 分析谱图

A. 石青. B. 铅白. C. 碳酸钙. D. 石英

Fig. 6 XRD spectrum of Sample E2-03

A. $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. B. $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. C. CaCO_3 . D. SiO_2

推定是古代画工为调出淡蓝色,将铅白和石青调配在一起。其中的铅白是作为白色颜料使用的。但是从截面观察这个样品时,我们还发现蓝色颜料层中夹有少量的红色颗粒状物质。这个样品表面为什么显黑蓝色和从截面观察到的红色颗粒状物质的成分有待于进一步分析。样品 E7-04 的 EPMA 分析谱图中,不仅有铜元素和氯元素存在,还发现有铅元素(图 7)。从截面观察样品时,绿色颜料层中分布着大量棕褐色颗粒状物质。XRD 的分析结果为氯铜矿、二氧化铅和白垩(图 8)。我们推定这些棕褐色颗粒状物质是铅丹的变色产物二氧化铅,说明这个颜料是氯铜矿和铅丹调配在一起使用的。氯铜矿和铅丹调配使用时可调出浆绿色,这在西北石窟壁画颜料的调配使用上,是比较少见的调配使用方式。

2.3 白色颜料

白色颜料使用了白垩,石膏,石英,滑石、铅白和硫酸铅。这次只取到一个白色颜料样品,分析结果为白垩和石英,其它样品中所含的白色颜料有的是和其它颜色颜料调配在一起使用;也有的是做为粉底层使用。

仅含有金元素而且还含有铅元素。XRD 分析结果证明这个样品含有铅丹的变色产物二氧化铅和金粉,但是由于二氧化铅的含量大,所以无论从表面观察,还是截面观察,都看不出金粉的存在。但是通过这个样品我们可以了解到古代画工是用铅丹做底,然后在其上涂金或贴金。

2.5 双层颜料层

通过对样品截面的观察,我们发现四个样品的颜料层是双层。样品 E2-01、E2-02 是在蓝色颜料层上又涂了一层红色颜料。样品 E7-01 从颜料层截面观察,上层是白色,下层是红色,两层中间夹有黑色物质。这三个双层颜料样品,由于上下两颜料层难以分开,颜料的量也比较少,所以下层颜料的显色物相未能检出。只有样品 E2-12 经处理我们把上层的蓝色颜料和下层的红色颜料分开,经 XRD 分析,检出下层的红色颜料成分为朱砂。这四个双层颜料样品的出现,说明二窟和七窟的壁画的有些部分是古代画工反复绘制过,或是后代画工又重新绘制过的。但重新绘制壁画的过程比较粗糙,在原来的壁画颜料层上未涂粉底就直接绘制了新的壁画。

3. 结 论

表 2 金粉样品 EPMA 和 XRD 的分析结果

Table 2 Analysed results of gold dust by EPMA and XRD

样品编号	颜色	EPMA 分析结果	XRD 分析结果
E2-01	红色	Hg, Ca, Si, S	朱砂(HgS), 白垩(CaCO ₃)
E2-02	红色	Pb, Ca, Fe, Si	铅丹(Pb ₃ O ₄), 硬石膏(CaSO ₄), 二氧化铅
E2-03	黑蓝	Cu, Pb, Ca, Si	石青(2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂), 铅白(PbCO ₃ · Pb(OH) ₂), 石英, 白垩(CaCO ₃)
E2-04	桔红	As, Ca, Si, S	石膏(CaSO ₄ · 2H ₂ O), 白垩(CaCO ₃), 石英
E2-05	蓝色	Cu, Cl, Ca, Si	石青(2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂), 石英
E2-06	绿色	Cu, Cl, Ca, Si	氯铜矿(Cu ₂ Cl(OH) ₃), 石膏(CaSO ₄ · 2H ₂ O), 石英
E2-07	蓝色	Cu, Ca, Si	石青(2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂), 石英
E2-08	红色	Hg, Ca, Si, S	朱砂(HgS)
E2-09	棕黑	Au, Pb, Ca, Si	金(Au), 二氧化铅, 白垩(CaCO ₃)
E2-10	红色	Hg, S, Ca, Pb	朱砂(HgS), 铅丹(Pb ₃ O ₄)
E2-11	绿色	Cu, Cl, Ca, Si	氯铜矿(Cu ₂ Cl(OH) ₃), 白垩(CaCO ₃), 石英
E2-12	蓝色	Cu, Ca, Si, Mg	石青(2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂), 滑石(Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂), 石英
E2-13	黑色	Pb, Ca, Si, S	二氧化铅, 硫酸铅(PbSO ₄), 石英
E2-14	蓝色	Cu, Ca, Si	石青(2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂), 白垩(CaCO ₃), 石英
E2-15	红色	Hg, Ca, Si, S	朱砂(HgS)
E2-16	桔红	Ca, Si	石膏(CaSO ₄ · 2H ₂ O), 石英
E2-17	黑色	Pb, Si, S	二氧化铅, 硫酸铅(PbSO ₄), 石英
E2-18	红色	Cu, Ca, Si	朱砂(HgS), 石膏(CaSO ₄ · 2H ₂ O), 石英
E7-01	白色	Ca, Si	白垩(CaCO ₃), 石英
E7-02	红色	Hg, S, Mg, Si	朱砂(HgS)
E7-03	蓝色	Cu, Ca, Mg, Si	石青(2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂), 白垩(CaCO ₃), 石英
E7-04	绿色	Pb, Cu, Cl, Ca	氯铜矿(Cu ₂ Cl(OH) ₃), 二氧化铅, 白垩(CaCO ₃)
E7-05	棕黑	Pb, Ca, Si	二氧化铅
E7-06	棕黑	Pb, Ca, Si	二氧化铅, 白垩(CaCO ₃), 石英

1) 东千佛洞壁画绘制过程中, 红色颜料使用了铅丹和朱砂, 有单独使用的, 也有混和使用的。在混合使用时, 铅丹不易变色。蓝色颜料使用了石青。绿色颜料使用了氯铜矿。同时也发现了石青和铅白、氯铅矿和铅丹混合使用的样品。其中和氯铜矿混合使用的铅丹已变色, 生成二氧化铅。白色颜料使用了白垩、石膏、石英、滑石和铅白硫酸铅。使用金粉的样品只发现一例。分析结果见表 2。

2) 东千佛洞西夏和元两个朝代的壁画制作过程粗糙, 无粉底层或粉底层不明显的地方很多。与西北的其它石窟壁画颜料相比, 这次分析研究的样品颜料中没有发现使用土红和群青, 并且在颜料的调配使用上氯铜矿和铅丹的混合调色技法是比较特殊的。通过对壁画颜料层细致的观察, 发现颜料层表面粉化、龟裂、脱落现象比较严重。从截面观察, 铅丹的变色现象已不限于颜料层表面, 内部的铅丹颜料也发现了变色现象, 这提醒我们研究壁画病害不只限于壁画的表面, 壁画内部的病害也要加强分析和研究。

致谢: 工作中得到中国历史博物馆周宝中老师和敦煌研究院段修业老师的帮助和指导, 在此深表谢意。

参 考 文 献

- 1 张伯元. 东千佛洞调查简记. 敦煌研究, 创刊号, 兰州: 甘肃人民出版社, 1983: 108-118
- 2 徐位业、周国信、李云鹤. 莫高窟壁画、彩塑无机颜料的X-射线剖析报告. 敦煌研究, 创刊号, 兰州: 甘肃人民出版社, 1983: 187-197
- 3 李最雄. 莫高窟壁画中的红色颜料及其变色的机理探讨. 李最雄石窟保护论文集, 兰州: 甘肃民族出版社, 1994: 187-200
- 4 森田恒之译. 绘画颜料事典(日译本). 北京: 美术出版社, 1973
- Gettens R J. Stout G L. *Painting materials. A Short encyclopaedia*, New York. Dover Publication Inc, 1966
- 5 Ashok Poy. *National Gallery Technical Bulletin*. London. National Gallery Publications, 1987; 11: 5-35

Research in Pigments of Mural Painting of the Second and Sixth Grotto of Eastern Thousand-Buddha Cave in Gansu Province

Chenqing Wang Junhu Ryuitiro Sugisita

(Tokyo National University of Fine Arts and Music, Japan)

Abstract

Utilizing the modern analysis and measurement technologies, we took analysis and examine on 24 kinds of mural painting of Xixia and Yuan Dynasty, which was drawn in the Eastern Thousand-Buddha Cave in Gansu Province. As a result, we realize the ingredients of the pigments which were used on the mural paintings. A series of research work including the manufacture technology and the diseases of the paintings have also been carried out during this term.

Key words Wall painting Pigment Conservation

1995-08-08 收到