

文章编号:1005-1538(2017)02-0055-08

山东青州龙兴寺部分北齐佛造像石材及朱砂颜料分析研究

李倩倩¹, 杨中奎², 高山², 周麒麟², 周麒麟², 魏书亚¹, 马清林³

(1. 北京科技大学科技史和文化遗产研究院, 北京 100083; 2. 青州市博物馆, 山东青州 262500;
3. 中国文化遗产研究院, 北京 100029)

摘要: 山东青州龙兴寺窖藏佛教造像出土于 1996 年, 造像雕刻技艺精湛, 数量多, 贴金彩绘丰富, 展现出一种特殊的佛教造像艺术特征。一些佛像由于长期掩埋和历史上遭到破坏, 彩绘发生了褪色、变薄、起翘等现象。为了弄清佛造像彩绘颜料和结构, 本研究采用三维视频显微镜、显微拉曼光谱分析、扫描电镜-能谱、偏光显微镜等仪器分析颜料的结构和化学组成。分析结果表明, 龙兴寺佛造像红色颜料为辰砂(HgS)与铅白($2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$)混用; 地子主要为铅白, 经过对该批出土佛造像残碎的石块做薄片处理做偏光显微分析, 得到造像石材的主要矿相为含菱铁矿、生物碎屑、白云石的泥晶灰岩(灰岩即石灰石)。
关键词: 山东青州龙兴寺; 佛造像; 辰砂; 颜料; 铅白
中图分类号: G26; K87 **文献标识码:** A

0 引言

山东青州龙兴寺窖藏佛造像绵延数个朝代, 这批造像最早者为北魏永安二年(529 年), 最晚者为北宋天圣四年(1026 年), 其中北朝造像约占 95%, 隋、唐、宋约占 5%。历史上, 北周武帝和唐武宗等时期的灭佛运动与山东青州龙兴寺窖藏佛像有不同程度的毁坏有直接关系^[1,2], 彩绘石刻造像经窖藏保存至今十分珍贵。

青州龙兴寺所在地理位置特殊, 北魏初期约 50 年属南朝宋统治, 受南方文化影响较深, 形成其独有的“秀骨清像”“曹衣出水”等雕刻艺术特征。与敦煌莫高窟、新疆克孜尔石窟等南北朝壁画相比, 山东青州龙兴寺颜料绘于石刻佛造像表面, 是雕刻艺术的延展, 彩绘与雕刻的结合。

佛造像表面彩绘、贴金因长时间贮藏, 存在褪色、脱落等现状, 以往鉴定和研究山东青州龙兴寺彩绘石刻佛造像多以年代形制、特征为主, 集中在造像

的人物、姿态、背屏、发髻、衣着、坠饰、纹饰等^[3,4]人文艺术特征方面, 关于彩绘、贴金科学分析研究还未见报道。山东青州龙兴寺彩绘佛造像, 在石质佛造像领域意义特殊, 值得扎实研究。

这批佛造像的彩绘主要为红色, 包括深红色、红色和浅红色, 古代红色颜料主要有辰砂(HgS)、铅丹(Pb_3O_4)、土红(Fe_2O_3)等。为了弄清这批佛造像所用石材、彩绘所用红色颜料和彩绘工艺, 本研究采用扫描电子显微镜和能谱(SEM-EDS)、拉曼光谱(Raman)及 X 射线衍射(XRD)等方法对样品进行了分析。该研究不仅提高人们对这批珍贵的彩绘佛造像的科学认知, 而且为更好地保护它们提供科学依据。

1 实验样品与方法

1.1 实验样品

编号为 A179、L0242、L0283、L0254 的龙兴寺彩绘佛造像的深红色、浅红色、红色和黑色区域取样, 及部分文物碎块的红色样品(表 1)。

表 1 青州龙兴寺佛造像样品描述

Table 1 Description of samples of Buddha statues at LongXing Temple in Qingzhou

样品编号	文物登记号及年代	形貌描述	取样位置	分析内容
Q1	A179-1(北齐)	深红色粉状颗粒	右臂上部	成分分析、显微分析
Q2	A179-2(北齐)	浅红色粉状颗粒	右臂中部	同上

收稿日期:2016-01-25; 修回日期:2016-10-04

作者简介:李倩倩(1990—), 女, 北京科技大学科学技术史专业 2014 级研究生, 研究方向:文物保护, E-mail:liqianqian677@163.com

通信作者:魏书亚(1966—), 女, 博士, 北京科技大学教授, 博士生导师, E-mail:sywei66@hotmail.com

(续表 1)

样品编号	文物登记号及年代	形貌描述	取样位置	分析内容
Q3	A179-3(北齐)	黑色粉状颗粒	右臂下部	同上
Q4	L0242(北齐)	红色粉状颗粒	左臂下部	同上
Q5	L0283(北齐)	红色粉状颗粒	右臂中部	同上
Q6	L0254(北齐)	红色粉状颗粒	左臂中部	同上
Q7	造像彩绘碎石	块状	袈裟福田红色区域	同上
Q8	龙兴寺佛像碎石样	块状	散落孤样(5)	偏光分析

1.2 分析仪器

- 1) 基恩士 VHX-900 三维视频显微镜;
- 2) 日本电子公司 JSM6480LV 扫描式电子显微镜 (SEM), 搭配美国热电公司 Noran System Six 能量色散谱仪 (EDS);
- 3) 法国 JY 公司(现 HORIBA 公司) XploRA 型拉曼光谱仪, 搭配 Olympus BX-41 显微镜;
- 4) 日本 MAC Science 仪器公司 M21X 超大功率 X 射线衍射仪 (XRD);
- 5) OLYMPUSB*51TF 矿相显微镜, 搭配莱卡 4000P 相机, LAS V4.8 偏光显微镜操作软件。

1.3 实验方法

- 1) 三维视频显微镜 (3D Video Microscope): 观测颜料颗粒彩色显微外貌;
- 2) 扫描电子显微镜和能谱 (SEM-EDS): 将片状的颜料颗粒使用树脂镶嵌抛光, 喷金后在扫面电镜背散射模式 (BSED) 下采集颜料颗粒上, 不同亮

- 度区域的平均元素成分;
- 3) 拉曼光谱分析 (Raman): 将样品放在载玻片上, 对颜料进行彩色显微观察, 针对不同颜色的样点进行针对测试, 对含有颜料较少的样品, 采用有机溶剂溶出颜料, 干燥析出后进行观测;
- 4) X 射线衍射分析 (XRD): 对本身成分特殊但数量较少无法压片的粉状样品, 使用有机溶剂酒精溶解该样品中的颜料成分, 将溶解液滴在玻璃片上, 放在样品架上测试;
- 5) 矿相显微分析: 将上述电镜镶嵌样品重新抛光后, 在镜下观测。

2 实验结果与分析

2.1 彩绘三维视频显微镜分析

视频显微镜分析, 为了更好地观察彩绘的层次结构。将 A179-1, 2, 3、L0242、L0283 等样品置于白色滤纸上, 放大一定倍数, 结果见图 1。

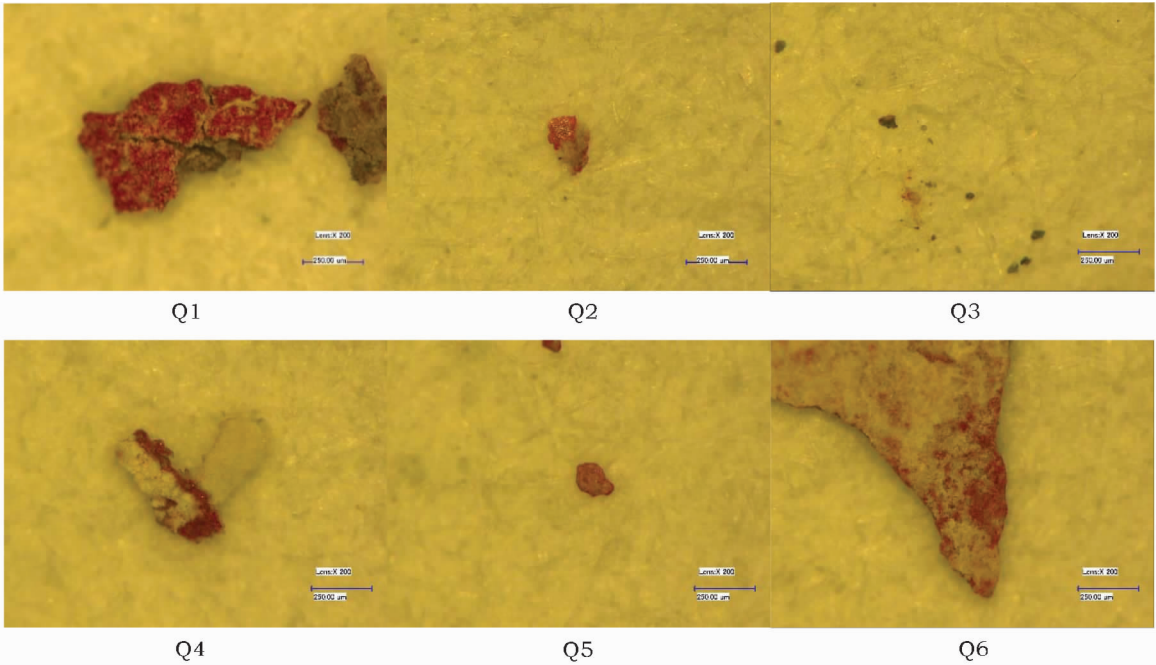


图 1 红色颜料样品三维视频显微镜照片
Fig.1 The 3D video microscope images of red pigment samples

通过观察发现,Q1、Q2、Q4、Q5、Q6 样品彩绘结构是红色颜料层-白色地子层;Q3 颜色偏黑,发生部位少。为进一步探究颜料层附着造像本体的结构,选取红色彩绘碎块,使用树脂镶嵌抛光后在三维视频显微镜下观察,彩绘呈红色颜料-白色地子-造像石胎3层结构,见图2。

2.2 彩绘扫描电镜及能谱仪分析

应用 SEM - EDS 对样品进行分析,其显微结构如图3所示,从图中可以看出颜料层由白色块状晶体与浅灰色无定型物质构成,厚度约 40 ~ 60μm。在电镜背散射模式下,白色块状物相和灰色物质等进行元素含量分析,结构见表2。

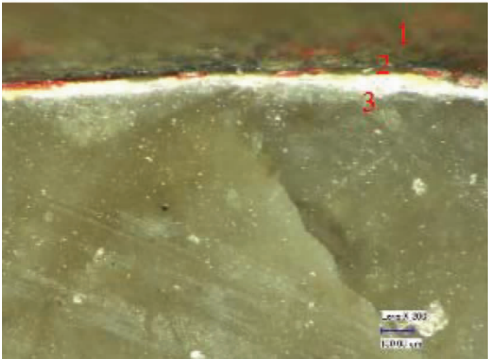


图2 Q7 横截面三维视频显微镜照片
Fig.2 The 3D video microscope image of Q7 stone sectional with red pigment

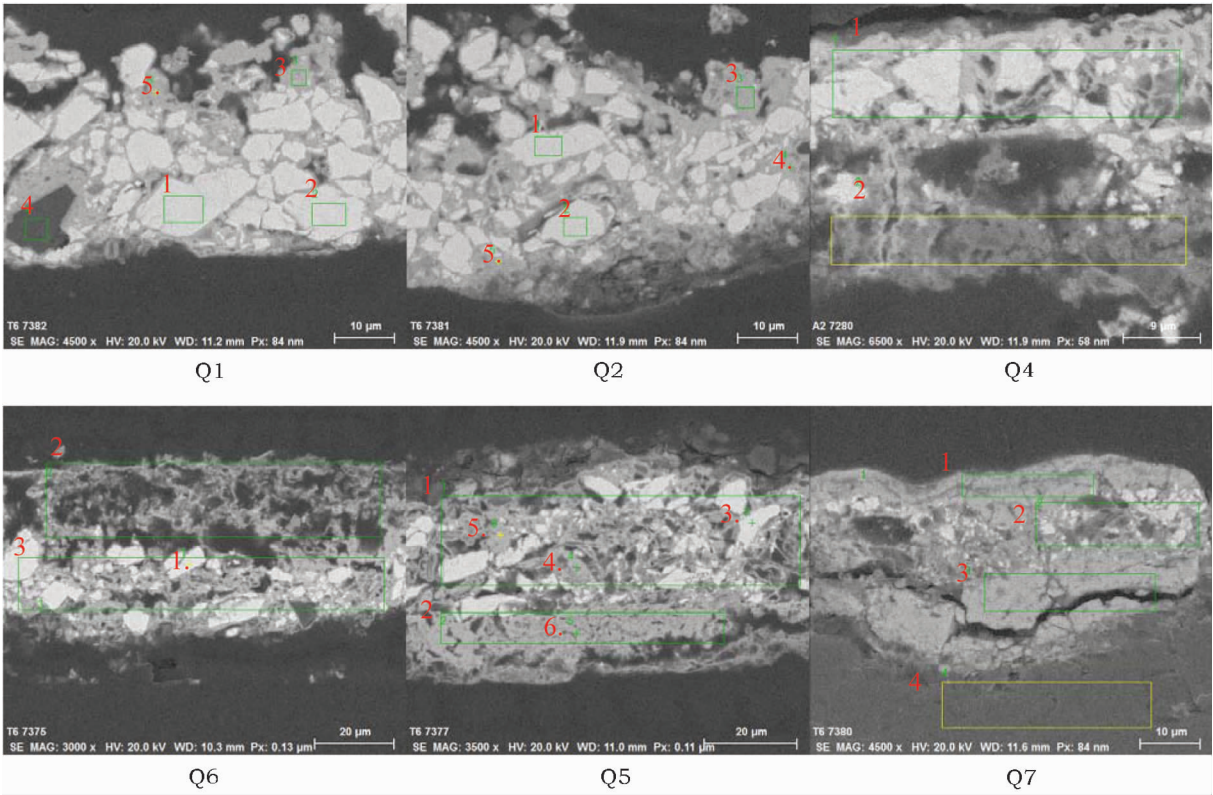


图3 红色颜料显微结构
Fig.3 SEM microscope structure of red pigments

表2 红色颜料样品 SEM - EDS 元素定量表

Table 2 SEM - EDS component analysis of red pigment samples (%)										
样品	区域	物相	Hg	Pb	O	Si	C	S	Ca	Fe
A179 - 1	1	△	73.5	0.5	0.7	0	2.1	11.0	5.0	0.8
	2	△	71.4	0	0.6	0	2.5	10.7	0.1	0.2
	3	○	11.3	43.5	7.6	0	4.0	0	6.5	0
	4	▲	3.1	0	27.7	0	7.0	0	24.6	0
	5	○	4.9	39.1	7.3	0	10.4	0	5.7	0
A179 - 2	1	△	65.0	0	0.4	0	2.5	9.8	0	0
	2	△	70.9	0	0.5	0	2.8	11.0	0	0.1
	3	○	4.7	46.6	9.7	0	4.8	0	6.2	0.1

(续表 2)

样品	区域	物相	Hg	Pb	O	Si	C	S	Ca	Fe
	4	○	10.7	41.1	8.2	0	9.1	0	4.5	0
	5	○	5.8	43.0	8.5	0.3	8.2	0	4.2	0.1
L0242	1	◎	32.7	10.7	2.4	0	5.4	9.4	0.7	0.4
	2	○	6.2	20.3	11.4	1.5	12.2	0	2.8	13.7
L0254	1	△	61.3	0.1	0.5	0	5.9	8.5	0	0.1
	2	○	5.1	26.0	9.8	0.1	25.4	0	3.4	0.1
	3	◎	28.3	25.8	5.5	0.3	7.5	2.8	3.7	0.1
L0283	1	◎	26.2	26.8	5.6	0.4	6.6	2.4	3.5	0.5
	2	○	6.4	38.3	8.6	0	9.7	0	5.6	0
	3	△	65.4	0.2	0.1	0	4.4	9.3	0	0
	4	○	4.7	41.8	9.1	0	11.5	0	3.8	0
	5	○	4.4	37.4	9.2	0	12.0	0	5.3	0.1
	6	○	5.7	44.2	9.3	0	9.9	0	5.3	0.1
彩绘碎石	1	○	8.2	41.3	8.6	0.8	5.8	0	5.7	0.2
	2	◎	32.5	22.0	4.9	0.8	6.9	3	4.6	0.9
	3	○	5.7	39.9	8.3	0	5.2	0	8.5	0.1
	4	▲	0	0.2	20.1	0.3	5.4	0	42.4	0.1

注：白色块状物相、灰色不定型物相、黑色块状物和岩石、混合层分别以“△、○、▲、◎”表示

根据分析结果可知,白色块状物相“△”以 Hg 和 S 元素为主,灰色不定型物相“○”以 Pb 元素为主,二者混合物相以“◎”主要元素为 Hg 和 Pb。物相“▲”以 Ca、C、O 元素为主,图 3 中 Q7,物相“▲”为佛造像本体石质。根据所测元素结果,初步判定红色颜料层应为朱砂/黑辰砂和含有铅的颜料(铅丹或者铅白)的混合物,经过拉曼或偏光显微镜分析进一步确定。

2.3 彩绘拉曼光谱及 X 射线衍射分析

对样品进行拉曼光谱分析,分析结果见表 3。部分图谱见图 4~6。

表 3 颜料拉曼光谱峰值及物相结果

Table 3 Raman spectral peak and the main composition of red pigments

样品编号	颜色	峰值/cm ⁻¹						物相
Q1	深红	106	202	257	288	343		辰砂
Q2	浅红	102	198	256	287	345		辰砂
Q3	黑	107	194	244	289	334		黑辰砂
Q4	红	104	199	254	287	345		辰砂
Q5	红	104	199	254	286	344		辰砂
Q6	红	105	199	254	286	345		辰砂
Q7	红	103	197	255	285	343		辰砂
	白色	678	836	1052				铅白

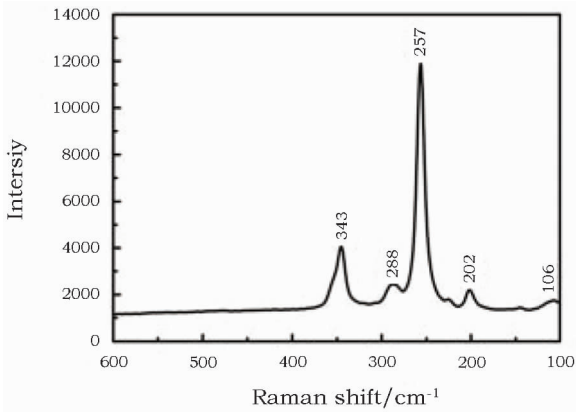


图 4 Q1 辰砂的拉曼光谱图
Fig. 4 Raman spectra of α-HgS

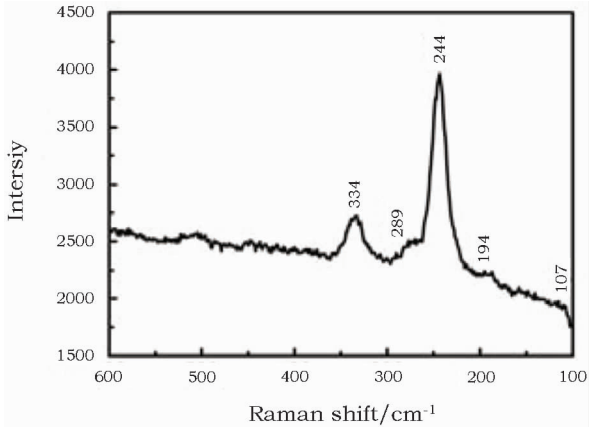


图 5 Q3 黑辰砂的拉曼光谱图
Fig. 5 Raman spectra of β-HgS

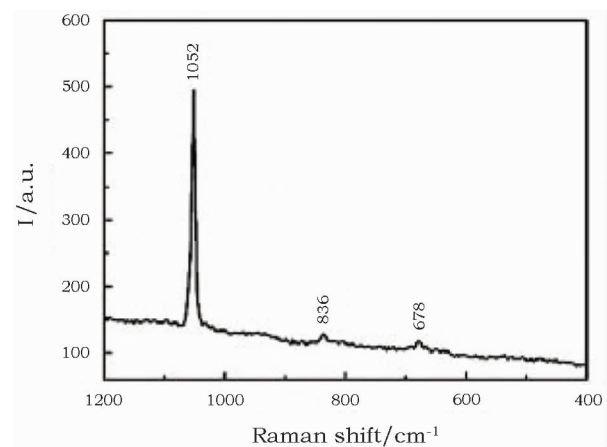


图 6 Q7 彩绘碎石铅白的拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectra of lead subcarbonate

样品 Q3 的颜料易碎且发黑现象明显,经拉曼特征峰比较可以发现,黑辰砂(β -HgS, 闪锌矿型, 立方晶胞)最强峰和次强峰比普通辰砂(α -HgS, 三方晶型, 六方晶胞)偏移约 10cm^{-1} 。与针对此现象, 对该样品进行 XRD 定性分析, 结果见图 7。XRD 结果显示, 除辰砂(α -HgS)特征峰外, 还有单独的黑辰砂(β -HgS)特征峰出现。通常 XRD 能够准确定性质量分数大于 2% 的物质, 此处单独黑辰砂特征峰较弱, 黑辰砂含量较少。

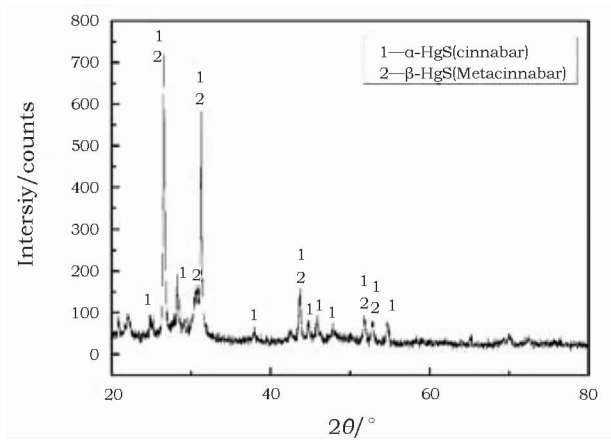


图 7 Q3 XRD 谱图

Fig.7 XRD spectra of Q3

Marine Cotte^[7] 等对罗马庞贝古城壁画彩绘的辰砂发黑的变质机理通过 X 射线显微分析进行研究, 发现庞贝古城的辰砂变质是由氯化钠等氯化物盐类参与, 使 Cl 进入辰砂晶格形成 $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, 后在光照条件下, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ 依次形成 $(\text{HgCl})_2$ 、 HgCl_2 , 使彩绘颜色变黑; 同时, 原 HgS 晶格内的 S 在潮湿环境下与 CaCO_3 反应生成石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。针对 α -HgS 变为 β -HgS 的热力学和动力学条件, Paolo Ballirano^[8] 等通过高温 X 射线粉末衍射发现

辰砂转变为黑辰砂的起始温度为 400°C , 完全反应温度为 425°C ; 并且在晶型完全转变后, 在室温下冷却样品可以同时得到 α -HgS 和 β -HgS 的混合物。青州龙兴寺彩绘颜料窖藏环境不具备变质条件, 黑辰砂不是变质发黑产物, 应为辰砂矿物的原生夹杂代入。

2.4 彩绘偏光显微镜分析

这批样品在偏光显微镜下结构相似, 示意图如 8 所示。彩绘呈红白两层结构, 红色颜料含红白两种矿相, 红色辰砂呈单个矿物颗粒状嵌布存在, 间隙被白色矿物填充。上述白色矿物并与白色地子层物相结构一致, 呈平板六方晶体^[9]。

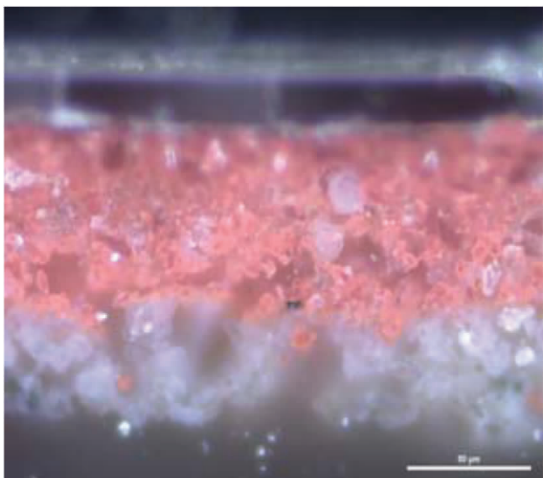


图 8 L0242 的明场偏光显微镜物(矿)相

Fig.8 PM mineral phase of L0242 at bright field

结合表 2, 因辰砂间隙白色颜料及地子中白色颜料, 矿相结构一致, 含铅品位接近, 因此均为铅白 ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)。山东青州龙兴寺彩绘颜料中的铅白保存较好, 现存颜料层中未发现铅白变黑现象。

通常铅丹和铅白颜料变质与高碱度、高湿度的环境有关, 但在石灰石等中性材料表面, 与辰砂混合等条件下均不易发生变色^[10]。而 Q3 颜料发黑部位取自佛造像右臂下部, 佛造像石胎为石灰石, 表面为中性, 含铅颜料与朱砂混合使用, 窖藏环境中无高碱度污染物侵蚀, 具备含铅颜料不发生变质的基本条件, 且在图 7 中, 铅白保存完好。因此, 彩绘中的黑点不是含铅颜料变质发黑。

2.5 石胎成分分析

通过对该批出土佛造像残碎的石块做薄片处理及偏光显微分析, 表 4 为岩石鉴定结果, 得到岩石的主要矿相为含菱铁矿、生物碎屑、白云石的泥晶灰岩(灰岩即石灰石)(图 9)。

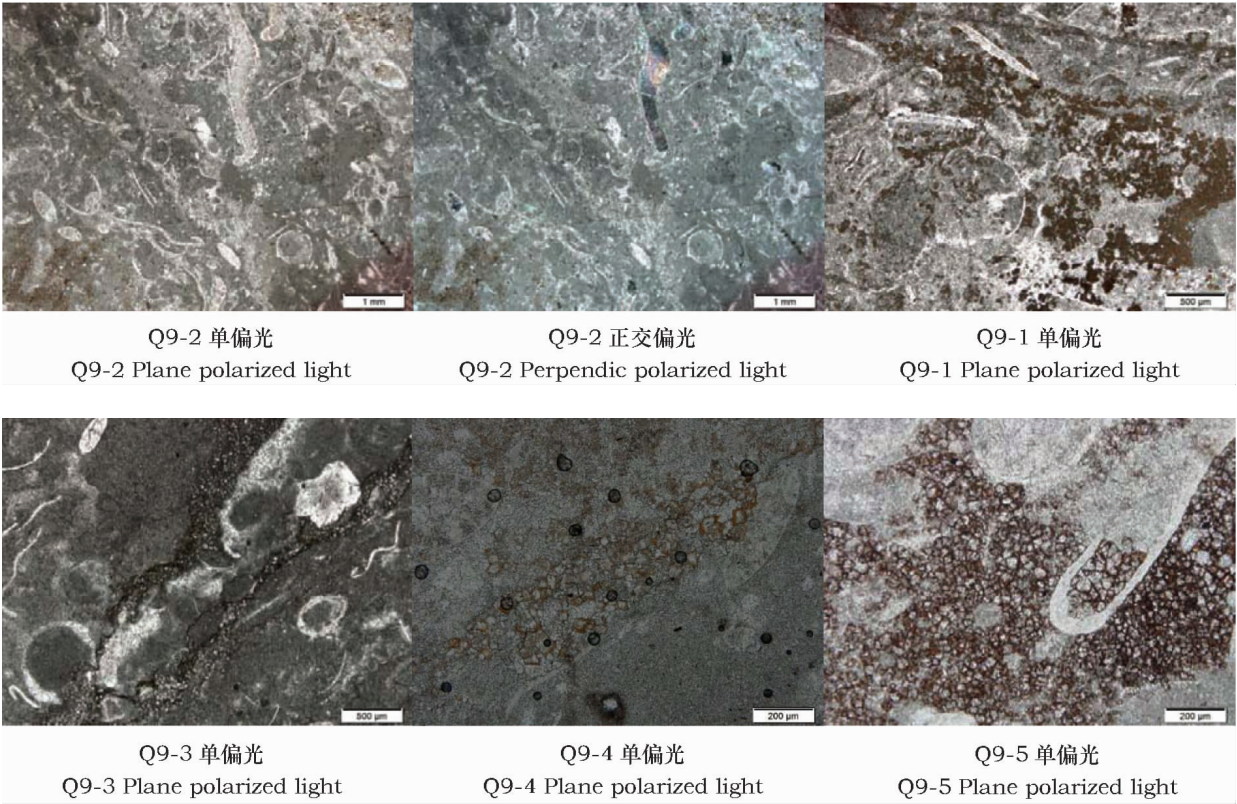


图 9 岩石样本偏光显微放大图像

Fig. 9 Enlarged polarized light microscopy of rock samples

表 4 岩石样本鉴定结果

Table 4 Identification results of rock samples (%)

编号成分	泥晶方解石	生物碎屑	菱铁矿	亮晶方解石	白云石	砂屑	粘土矿物	鉴定岩石名称
Q9-1	60	35	5	—	—	—	—	生物碎屑泥晶灰岩
Q9-2	60	20	12	6	—	—	—	金菱铁矿生屑泥晶灰岩
Q9-3	70	19	—	—	9	2	2	含云生屑泥晶灰岩
Q9-4	79	15	7	—	—	—	—	含菱铁矿生屑泥晶灰岩
Q9-5	57	22	12	3	—	6	—	含菱铁矿生屑泥晶灰岩

对石胎样本进行 XRD 分析,其主要化学成分为碳酸钙(CaCO_3)、磁性铁(Fe_3O_4)、石英(SiO_2)等物相,与偏光显微镜结果一致(图 10)。

岩石材料易受风化作用、酸雨侵蚀等因素影响,窖藏环境中,细菌、土壤的湿度、酸碱度等都会对颜料及石胎表层结构产生影响。继续山东青州龙兴寺佛造像彩绘研究,增加颜料及石材数据的积累,探索佛造像石材出处及外界因素对彩绘造像的影响,获得适宜的保护条件,将是下一步研究的重点。

3 结 论

本研究所选山东青州龙兴寺彩绘石刻现存红色

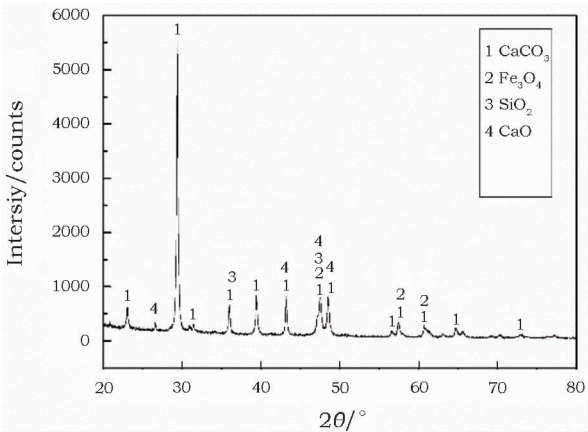


图 10 石胎样本的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD spectra of stone carving

彩绘为辰砂(HgS)和铅白($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)调色而成,地子为铅白($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$);现存红色彩绘结构疏松,易开裂,其厚度较薄,约 $20 \sim 90\mu\text{m}$,受损较严重;ⅡA179 少量发黑部位存在黑辰砂($\beta\text{-HgS}$),为矿石伴生。彩绘石刻的本体为生屑泥晶灰岩,主要化学成分为碳酸钙(CaCO_3)、磁性铁(Fe_3O_4)、石英(SiO_2)。

致 谢: 本工作得到山东青州博物馆王瑞霞副馆长, 中国文化遗产研究院沈大娟副研究员与吴娜女士, 北京科技大学博士生李玉芳、张登毅和王颖竹的帮助, 在此表示感谢!

参考文献:

[1] 李洪武,曹奉彩,颜丙锋. 也谈青州龙兴寺造像毁坏的原因[J]. 济南职业学院学报,2014(03):99-92.
LI Hong-wu, CAO Feng-cai, YAN Bing-kun. Investigation of causes of statues damage at Longxing Temple of Qingzhou Shandong province [J]. J Jinan Vocat Coll, 2014(3):99-92.

[2] 李 森. 青州龙兴寺造像中龙的名称、造型来源及流行原因[J]. 敦煌学辑刊,2008(2):104-109.
LI Sen. Study of the name, art source and prevalence reasons of Chinese dragon in Longxing temple of Qingzhou [J]. J Dunhuang Stud, 2008(2):104-109.

[3] 夏名采,王瑞霞. 青州龙兴寺出土背屏式佛教石造像分期初探[J]. 文物,2000(5):50-61.
XIA Ming-cai, WANG Rui-xia. Preliminary study of era distribution of Buddhist statues with back screen in Longxing temple of Qingzhou [J]. Cult Relics, 2000(5):50-61.

[4] 刘凤君. 青州地区北朝晚期石佛像与“青州风格”[J]. 考古学报,2002,(1):39-59.

LIU Feng-jun. Buddhisht stone statues of the late Northern Dynasties in the Qingzhou area, Shandong, and ‘Qingzhou Style’ [J]. Acta Archaeol Sin, 2002(1):39-59.

[5] 司 艺,蒋洪恩,王 博,等. 新疆阿斯塔那墓地出土唐代木质彩绘的显微激光拉曼分析[J]. 光谱学与光谱分析,2013(10):2607-2611.
SI Yi, JIANG Hong-en, WANG Bo, et al. Raman microspectroscopic analysis of polychrome wooden artifact from the Astana tomb of the Tang Dynasty, Xinjiang, China [J]. Spectr Spectr Anal, 2013(10):2607-2611.

[6] 文长春. 桂林鸡血玉的激光拉曼光谱研究[J]. 超硬材料工程, 2015(2):57-59.
WEN Chang-chun. Study of laser Raman spectrum of Guilin chicken blood jade [J]. Superhard Mat Eng, 2015(2):57-59.

[7] Cotte M, J Susini, N Metrich, A, et al. Blackening of Pompeian cinnabar paintings: X-ray microspectroscopy analysis [J]. Anal Chem, 2006, 79(21):7484-7492.

[8] Paolo B, Botticelli M, Maras A, et al. Thermal behaviour of cinnabar, $\alpha\text{-HgS}$, and the kinetics of the $\beta\text{-HgS}$ (metacinnabar) $\rightarrow$ $\alpha\text{-HgS}$ conversion at room temperature [J]. European J Mineral, 2014, 25(6):957-965.

[9] 夏 寅. 偏光显微法在中国古代颜料分析中的应用研究及相关数据库建设[D]. 西安:西北大学,2006:44-65.
XIA Yin. Polarized light microscopy, application on ancient Chinese pigments’ study and related database establishing [D]. Xi’an: Northwest University, 2006:44-65.

[10] 李最雄. 莫高窟壁画中的红色颜料及其变色机理探讨[J]. 敦煌研究,1992(3):41-54.
LI Zui-xiong. A study on the red pigments used in the Mogao frescoes and the mechanism of their discolouration [J]. Dunhuang Res, 1992(3):41-54.

Study on the stone and the cinnabar pigment of Buddha statues of Northern Qi Dynasty
at Longxing Temple in Qingzhou, Shandong

LI Qian – qian¹, YANG Zhong – kui², GAO Shan², ZHOU Lin – lin², WEI Shu – ya¹, MA Qing – lin³

(1. Academy of History of Science & Technology and Cultural Heritage, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100093, China;
2. Qingzhou Municipal Museum, Qingzhou 262500, China; 3. Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100029, China)

Abstract: In 1996, a large number of Buddhist statues were excavated at Longxing Temple in Qingzhou, Shandong Province. Magnificently carved, carefully covered with gold foil and enriched with paintings, these statues represent some specific features of the Buddhist art. However, they were damaged because of being buried for a long time, and for other reasons, and the painting layers had faded and thinned and the statues had become slightly warped. In order to understand the materials and the technology used for making the paintings, paint samples from the statues were studied by Raman microspectroscopy, scanning electron microscopy – energy dispersive spectroscopy (SEM – EDS) and polarizing microscopy. The results revealed that the ground layer was mainly lead white ($Pb_3(OH)_4CO_3$), while the pigments used in red painting layer were identified as a mixture of cinnabar (HgS) and lead white. In addition, the fragmented status stones were analyzed using polarizing microscopy. It turned out that the major minerals of the stones are mud limestone with iron carbonate ($FeCO_3$), dolomite and biological remains.

Key words: Longxing Temple in Qingzhou; Buddhist sculptures; Cinnabar; Pigment; Lead white

(责任编辑 谢 燕)