文章编号:1005-1538(2011)02-0018-07

甘肃省天水伏羲庙壁画颜料显微分析

夏 寅¹,王伟锋¹,刘林西²,齐 扬²,张 芳²,张家峰²,张尚欣¹
(1. 陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地,秦始皇兵马俑博物馆,陕西临潼 710600;
2. 西安文物保护修复中心,陕西西安 710061)

摘要:为了解甘肃省天水伏羲庙壁画的制作工艺和颜料成分,采用偏光显微镜、显微拉曼光谱和扫描电子显微镜-能谱分析对6个样品进行了分析。结果表明,所使用的颜料为矿物质颜料,多为绿、白、红、蓝色等。其绿色颜料为 人造碱式氯化铜,白色颜料碳酸钙,红色为朱砂和铅丹,蓝色颜料为青金石。

关键词: 天水伏羲庙;壁画;颜料分析

中图分类号: G262;K854.2 文献标识码: A

0 引 言

甘肃天水伏羲庙是我国现存规模最大、保存最 完整、气势最宏伟的纪念华夏"人为初祖"伏羲氏的 明代庙堂建筑群。据史料记载,天水伏羲庙建成后, 历史上曾进行过9次大的修缮,最后一次是在清代 光绪年间。现为全国重点文物保护单位。伏羲庙建 筑群的主体建筑天王殿,是明代成化十九年至二十 年(公元1483~1484年)创建的太昊宫是其前身, 殿内神龛背面有约16平方米的壁画,曾被人涂上了 白灰,把下面的壁画全部盖住。此壁画损坏较为严 重,画的下部有几片因酥松而脱落。

2005 年7月开始,西安文物保护修复中心对壁 画进行科学的修复和保护工作^[1],需了解壁画的制 作工艺和颜料成分,为此,采用偏光显微镜分析、剖 面分析,并结合激光拉曼显微分析对6个壁画颜料 样品进行了分析。

1 实验样品和方法

1.1 样品采集和制备

共采集块状样品6个(表1),根据分析方法不同 利用体视显微镜分别调取粉末或微小碎片进行分析。

1.2 分析方法

1.2.1 偏光显微分析 挑取粉末颗粒样品于载玻 片上并固结在盖玻片下,采用 Leica DMLSP 偏光显 微镜观察。

表1 采集样品	
---------	--

	Table 1 Sample	:5
编号	采样位置	宏观色彩描述
TS-1 白	上部	白色
TS-2 白蓝	上部	上层白,下层蓝
TS-3上部蓝	上部	上层蓝,下层白
TS-4上部桔	中部偏左	上层桔,下层白
TS-5 中部东紫	中下部	紫色
TS-7 中部东蓝	TS-5 下部	蓝色

1.2.2 抛面观察研究 将样品包埋于紫外线固化 树脂中,研磨并剖光样品断面,采用 Leitz LaborluxS 反射偏光显微镜观察。

 1.2.3 显微拉曼光谱分析 Renishaw inVia – Plus, 配备有 Leica DM 2500M 显微镜;激光器:514nm, 785nm;50×物镜;光栅 1800,根据不同颜料选用3× 10s、5×20s等扫描频次。

对于粉末样品滴加无水酒精研磨分散后分析, 对于剖面样品可直接置于拉曼显微镜下待检。

1.2.4 扫描电子显微镜-能谱分析 配备有 X 射 线能谱仪(Oxford INCA)的(JSM - 6700F)扫描电 镜,工作电压 20kV,工作距离 15mm,调取粉末样品 至导电胶带,喷碳后待检。

2 结果和讨论

2.1 剖面观察和偏光显微分析

剖面观察和偏光显微分析结果见表2,可知壁

收稿日期:2010-08-26;修回日期:2010-09-30

基金项目:国家文物局文物保护科学和技术研究课题资助(20080216)

作者简介:夏 寅(1974—),男,毕业于西北大学分析化学专业,副研究馆员,陕西省西安市秦俑博物馆,710600, E - mail: xiayin2000@ hotmail.com

画的桔色层为铅丹,白色层为碳酸钙、蓝色层为青金 石、绿色为碱式氯化铜,白色的表面覆盖层成分为石 和青金石的蓝色层构成,而不是混合显色。

膏,应为后来所涂施;宏观的紫色调由朱砂的红色层

表2 样品剖面和偏光显微分析结果

Table 2	PLM a	and cross	- section	result	of	samples
---------	-------	-----------	-----------	--------	----	---------

样品编号	剖面观察	偏光显微分析	备注
TS-1 白	两层彩绘,白色层 + 白色层,白色层 380 - 450μm;白色层 250 ~ 380μm(图1)。	碳酸钙	
TS-1 白	两层彩绘,白色层 + 白色层,白色层 170 ~ 220μm;白色层 420 ~ 500μm。	碳酸钙	
TS-2 白蓝	四层彩绘,半透明白层 + 白色层 + 蓝绿层 + 黑色层,半透明白层 100 ~ 130μm; 白色层 90 ~ 120μm;蓝绿层 60 ~ 120μm;黑色层 6 ~ 0μm(图 2)。	青金石(图3),少量 碱式氯化铜(图4)	1~20μm, 浅蓝至深蓝
TS-2 白蓝	五层彩绘,半透明白层+白色层+蓝绿层+黑色层+不连续深蓝层,半透明白 层 50~60μm;白色层 60~100μm;蓝绿层 10~40μm;黑色层 6~40μm;不连续 深蓝层 25~50μm。	青金石,少量碱式氯 化铜	
TS-3上部蓝	三层彩绘,蓝色层 + 白色层 + 半透明白层,蓝色层很薄,小于 6μm;白色层约 25μm;半透明白层 120~150μm;白色层与半透明白层之间有小于 6μm 的褐色 隔离层(图 5)。	青金石	1~15μm, 浅蓝至深蓝
TS-4 上部桔	四层彩绘,不连续白色层+桔红层+白色层+半透明白层,不连续白色层小于 25μm;桔红层25~50μm;不连续白色层与桔红层之间为不连续黑色层,小于 10μm;白色层10~2510μm(图6)。	铅丹	
TS-5 中部东紫	三层彩绘,不连续深蓝色层+红色层+橘黄色层,不连续深蓝色层小于 10μm; 红色层较为不连续,小于10μm;橘黄色层10~20μm。(见图7)	朱砂+青金石,铅丹	
TS-7 中部东蓝	一层彩绘,较为疏松的10~40µm 深蓝色层。(见图8)	青金石	



图1 TS-1 白 Fig. 1 TS - 1 white



图3 TS-2 白蓝-蓝中绿 Fig. 3 TS – 2 white – blue green particles in blue layer

图2 TS-2 白蓝 Fig. 2 TS - 2 white - blue



图4 TS-2 白蓝-蓝 Fig. 4 TS-2 white - blue blue particles



图 5 TS-3上部蓝 Fig.5 TS-3 top blue



图 7 TS-5 中部东紫 **Fig. 7** TS-5 middle – east purple

2.2 拉曼峰值数据的比较

根据实验样品与相应物相文献中拉曼峰值数据的比较(表3,部分样品拉曼图谱见图9),可知 "TS/2 白蓝"中的蓝色颜料为青金石;"TS/2 白 蓝"中的白色层和"TS/1 白"的外层白色为石膏;



图 6 TS-4上部桔 Fig. 6 TS-4 top orange



图 8 TS - 7 中部东蓝 **Fig. 8** TS - 7 middle – east blue

"TS/1 白"的内层白色为碳酸钙;"TS/2 白蓝"中 蓝色层中的绿色颗粒在 250 cm⁻¹和 400 cm⁻¹ 最强 峰与文献羟氯铜矿特征峰对照较好,但由于还有 其它峰值,同时应有其它碱式氯化铜存在,故只能 确定为碱式氯化铜。

表3 实验样品和文献中对应的拉曼数据

		Table 3	Raman spe	ectra data o	of samples a	and referen	ces		
样品名称				峰值 ^a 和	相对强度 ^b				实验条件。与结果
青金石 ^[2]					1096m	822w	548vs	258w	514nm
TS/2 白蓝-蓝	2187m	1912w	1646m	1360w	1094s	816w	547vs	259m	514nm 青金石
无水石膏(CaSO ₄) ^[3]	1161w	1130w	1018s	675 m	626m	608 m	498 m	416m	1064nm
生石膏(CaSO ₄ 2H ₂ O) ^[3]		1136m	1009vs	670w	619w		493w	179w, 415m	1064nm
TS/2 白蓝−内层白	1160w	1130m	1018vs, 1009s, 1000m	677 m	627 m	608 m	547m, 501m	418m	785nm 无水石膏 + 生石膏
TS/2 白蓝-外层白		1129s	1018vs, 1000m	675m	628w	609m	500m	417s	785nm 无水石膏
$(CaCO_3)^{[3]}$		1087 vs		713m			283m	156m	1064nm

_

(续表3)								
样品名称		实验条件。与结果						
TS/1 白-外层白	1137m, 1087w	1009vs	672w	622w		493 m	415m	785nm 生石膏 + 碳酸钙
TS/1 白-内部白	1087vs	999m	713m			280s	156w	785nm 碳酸钙
氯铜矿 ^[2] atacamite	974 s	911s	846s	821 m	513vs	360w	122m: 149m	514nm
副氯铜矿 ^[4]			942	732	513		277	633nm
paratacamite			890		501	404	243	
					474	367	148	
							124	
斜氯铜矿 ^[4]			969	576	445	256	183	633nm
clinotacamite			927	511	420	206	165	
			892		364	193	142	
			866				118	
			799					
羟氯酮矿[6]		893s	854m	677 w	500s	323 w	172m	
botallackite				789w		400vs	249s	
						449vs	276w	
TS/2 蓝中绿	946w	895 w		677 w	497 m	326w	115	514nm
		915w		795 w	502 m	358w	129	羟氯铜矿 + 其它
					510m	385 w	152m	碱式氯化铜
					516m	398s	175 m	
						410m	234w	
						446m	250s	

注:a表示峰值单位为 cm⁻¹;b表示:s,为强峰、m 为中等峰、w 为弱峰、v 为非常意、sh 为肩峰、br 为宽峰;c表示为激光器激发波长

470w

269w





图9 部分样品拉曼图谱

a. TS/2 白蓝-蓝, b. TS/2 白蓝-蓝色层中绿, c. TS/2 白蓝-白色内层, d. TS/2 白蓝-白色外层, e. TS/1 白-内层白, f. TS/1 白-外层白 Fig.9 Raman spectra

a. TS/2 white - blue blue particle, b. TS/2 white - blue green particle in blue layer, c. TS/2 white - blue inner part in white layer,
d. TS/2 white - blue outer part in white layer, e. TS/1 white inner part in white layer, f. TS/1 white outer part in white layer

2.3 蓝色样品的分析

关于青金石与群青的区分,王进玉先生^[7]认为 群青纯度高,而青金石杂质较多,多含有透辉石;且 群青颜料粒度较青金石细,符合近代工业颜料的规 格。尽管目前也有通过微量元素分析^[8]和X射线 衍射分析手段区分,但通过偏光显微镜仍是最为方 便有效的分析手段。本次研究通过偏光显微镜观 察,蓝色样品颗粒大小在1µm到20µm之间,颜色 深浅不一,相对于颗粒大小颜色均一的群青,样品应 为天然青金石。

2.4 绿色样品的分析

根据扫描电子显微镜-能谱对"TS/2 白蓝"蓝色 层中的绿色颗粒的分析结果,氯、铜、氧三种元素的 比例为1:2:3(表4),应为 Cu₂(OH)₃Cl,即碱式氯化 铜。

碱式氯化铜晶体,在显微镜下一般呈现出两种 完全不同的晶体形态。而此次分析出的样品呈现圆 形带深色内核的晶体形态(图 10),与块状岩石形态 的矿石截然不同。Pique 在云冈石窟分析出北魏的 氯铜矿以及 Proudfoot 等在唐代的两件雕塑上分析 出的氯铜矿均呈现圆形带核颗粒,Fitzhugh 在一件 15世纪伊朗手稿上也分析出了圆形带深色内核的 氯铜矿颗粒,她也认为其为人工制造的可能性较 大^[9]。据王进玉先生的论述^[10],其通过晶体形态判 断五代至元代这一时期为人工制造。笔者对采自明 代的水陆庵彩绘壁塑和内蒙古阿尔寨石窟壁画的绿 色样品进行了偏光显微分析^[11],也呈现相似的晶体 形状,故此次分析的样品为人工制造的产物。



图 10 TS/2 白蓝-蓝色层中绿色颜料颗粒扫描电镜 二次电子照片

Fig. 10 Secondary electron images of TS/2 white – blue green particle in blue layer

关于氯铜矿的制造方法在西方一些文献上有所 论及^[12]:如 Pliny 描述的用海水浸铜矿生成氯铜矿 的方法,以及欧洲中世纪在铜板上涂抹蜂蜜再附以 食盐,然后在密封的容器中用热的醋或尿液浸渍的 方法;在我国也有赤铜矿加氯化铵法、铜片红酒醋和 氯化钠法等方法^[9]。

在四种三羟基氯化铜同分异构体中,羟氯铜矿 最不稳定,很少在古代器物上出现。但范宇泉^[13]先 生在莫高窟唐代彩塑上采用显微 X 射线衍射分析 出了羟氯铜矿;据王进玉先生的论述^[10],敦煌石窟 中应用到了氯铜矿、副氯铜矿和羟氯铜矿;Frondel、 Gettens^[9]等诸位先生在来自埃及青铜器的上发现了 羟氯铜矿。本次研究通过拉曼显微镜得到了 250cm⁻¹和 400cm⁻¹的最强峰区别于其它三羟基氯 化铜,应为羟氯铜矿,但由于还有其它峰值,同时还 应有其它碱式氯化铜存在。事实上,在实验室采用 X 射线衍射研究一些天然铜锈时发现,所有四种同 根异构体都是可能存在^[9],至于人造产物中不同类 型三羟基氯化铜的形成与发展还需要进一步研究。

表4 TS/2 白蓝-蓝色层中绿色颜料颗粒能谱分析数据

(归一化处理)

 Table 4
 SEM - EDS result of TS/2 white - blue green particle

 in blue lower
 (A46())

in blue layer								(At%)
	OK	ClK	CuK	AlK	SiK	CaK	SK	Cl: Cu: O
1	55.8	16.0	28.2					1:1.8:3.5
2	66.7	11.3	17.2	1.9	1.5	1.4		1:1.5:5.9
3	51.0	15.6	31.5			1.6	0.4	1:2.0:3.3

3 结 论

通过偏光显微镜、显微拉曼光谱和扫描电子显 微镜-能谱分析,甘肃省天水伏羲庙壁画使用颜料 有铅丹、朱砂、碳酸钙、青金石和人造碱式氯化铜,符 合明代至清代早期的颜料使用特征;白色的表面覆 盖层成分为石膏,应为后来所涂施;宏观的紫色调由 朱砂的红色层和青金石的蓝色层构成,而不是混合 显色。

参考文献:

[1] 齐 扬. 甘肃天水伏羲庙壁画的保护修复[J]. 文博,2005, (4):49.

QI Yang. Conservation and restoration on mural of Fuxi Temple, Tianshui Gansu province $[\,J\,].$ Cult Relics Mus,2005,(4):49.

- [2] Ian M Bell, Robin J H Clark, Peter J. Gibbs Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre 1850AD) [J]. Spectrochim Acta, 1997, A 53:2157 2179.
- [3] Lucia Burgio, Robin J H Clark. Library of FT Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation [J]. Spectrochim Acta, 2001, A 57: 1491 – 1521.
- [4] Frost Ray , Martens Wayde, Kloprogge Theo, *et al.* Raman spectroscopy of the basic copper chloride minerals atacamite and paratacamite – im-

plications for the study of copper, brass and bronze objects of archeological significance[J]. J Raman Spectr, 2002, 33(10):801-806.

- [5] Frost Ray. Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion[J]. Spectrochim acta. Part A: Mol Biomol Spectr ,2003,59(6):1195-1204.
- [6] Bob Jenkins, Botallackite R070066. http://rruff.info/botallackite/ Botallackite R070066 - RRUFF Database Raman, X - ray, Infrared, and Chemistry. htm, [2010 - 09 - 27].
- [7] 王进玉,郭 宏,李 军. 敦煌壁画、彩塑青金石颜料的初步研究[J]. 敦煌研究,1995,(3):74-86.
 WANG Jin yu, GUO Hong, LI Jun. An initial studies of Lapis Lazuli pigment from Dunhuang mural and polychromy status [J]. Dunhuang Res,1995,(3):74-86.
- [8] 王进玉.古代青金石颜料的质子激发荧光分析[J].核技术, 1995,18(3):183-187.
 WANG Jin - yu. PIXE analysis of the ancient lapis lazuli pigment [J]. Nucl Tech,1995,18(3):183-187.
- [9] 大卫斯考特[美]著.艺术品中的铜和青铜[M]//马清林,潘路. 北京:科学出版社,2009.
 Scott D A,. Copper and bronze in Art[M]//MA Qing - lin, PAN
- Lu. Beijingl:Science Press,2009.
 [10] 王进玉,王进聪. 敦煌石窟铜绿颜料的应用与来源[J]. 敦煌研究,2002,(4):23-27.
 WANG Jin yu, WANG Jin cong. Source and application of Copper green pigment in Dunhuang Grottos[J]. Dunhuang Res,2002, (4):23-27.
- [11]夏 寅,郭 宏,王金华,等.内蒙古阿尔寨石窟壁画制作工艺和颜料的分析研究[J].文物保护与考古科学,2007,19(2):
 41-46.

XIA Yin, GUO Hong, WANG Jin – hua, et al. Study on A – er – zhai Grottos mural pigments, Inner Mongolia [J]. Sci Conserv Archaeol, 2007, **19**(2):41 – 46.

- [12] Helen Howard. Pigments of english medieval wall painting [M]. London. Archetype Publication, 2003:72-78.
- [13] 范宇权,陈兴国,李最雄,等.古代壁画中稀有绿色颜料斜氯铜 矿的微区衍射分析[J].兰州大学学报(自然科学版),2004,40 (5):52-55.

FAN Yu – quan, CHEN Xing – guo, LI Zui – xiong, *et al.* Micro diffraction analysis of the rare green pigment botallackite in ancient wall paintings[J]. J Lanzhou Uni (Nat Sci Ed), 2004, **40**(5): 52–55.

Study on mural painting pigments of Fuxi Temple, Tianshui, Gansu Province

XIA Yin¹, WANG Wei – feng¹, LIU Lin – xi², QI Yang², ZHANG Fang², ZHANG Jia – feng², ZHANG Shang – xin¹

(1. Key Scientific Research Institute for Ancient Polychrome Pottery Conservation, SACH, Museum of the Terracotta Warriors

and Horses of Qin Shihuang, Xi'an 710600, China;

2. Xi'an Center of Conservation and Restoration for Culture Relic, Xi'an 710061, China)

Abstract: To obtain information on the mural painting layers and the pigments ever used in Fuxi Temple, Tian-

shui, Gansu province, six samples were examined by polarized light microscopy (PLM), cross – sectioning, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy with an attached energy – dispersive spectrometer. The results show that pigments used are all derived from minerals. The most – used pigments are green, white, red, blue, etc. The green pigments are man – made copper trihydroxychlorides, the whites are calcite, the reds are cinnabar and red lead, and the blues are Lapis Lazuli.

Key words: Fuxi Temple; Mural painting; Pigment analysis

(责任编辑 潘小伦)

・通讯・

第十三届国际东亚科学史会议第一轮通知

经中国科学院国际合作局批准(批准号:科发外审字[2010] 189 号),国际东亚科学、技术与医学史学会授权,第十三届国 际东亚科学史会议将于2011 年 7 月 25 日至 29 日在中国科学技术大学(合肥)召开,会议主题是"科学与文化遗产",中心议 题包括:(1)科学、技术与医学遗产的发掘;(2)科学、技术与医学遗产的保护;(3)科学、技术与文化遗产与当代文化建设。会 议旨在促进国际同行之间的交流与对话,提高国际学术界对以中国为中心的东亚科学史在世界文化遗产中的重要价值的认 识,促进科学史与文化遗产科学之间的联合,为文化遗产的发掘、保护及其当代文化功能的开发做出贡献。会议由中国科学 技术大学科技史与科技考古系主办。 会议地点

合肥 稻香楼宾馆 会议联系方式 邮政地址:中国 合肥 金寨路 96 号 (230026) 中国科学技术大学科技史与科技考古系 石云里 吕凌峰 电话:0551 - 3603973 传真:0551 - 3602484 EMAIL;ichsea@ ustc. edu. cn

《文物保护与考古科学》编辑部转发