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

司 艺^{1, 2}, 蒋洪恩^{1, 2, 3}, 王 博⁴, 何秋菊⁵, 胡耀武^{1, 2}, 杨益民^{1, 2}*, 王昌燧^{1, 2}

- 1. 中国科学院大学人文学院科技史与科技考古系,北京 100049
- 2. 中国科学院古脊椎动物与古人类研究所脊椎动物演化与人类起源重点实验室,北京 100044
- 3. 河南大学历史文化学院,河南 开封 475001
- 4. 新疆维吾尔自治区博物馆, 新疆 乌鲁木齐 830091
- 5. 首都博物馆文物保护修复中心,北京 100045

摘 要 新疆吐鲁番地区气候干燥,大量的有机质文物保存较好。阿斯塔那墓地是晋唐时期高昌城居民的公共墓地,文化内涵较为丰富,其中发现的一件木质彩绘,由九种不同颜色绘成。通过显微激光拉曼对彩绘原料进行了原位无损分析,鉴定出石膏、铅丹、炭黑、赤铁矿和氯铜矿等无机颜料,以及植物染料藤黄和靛蓝;值得指出的是,该彩绘是我国目前已知最早的藤黄染料利用实物。研究结果表明,唐代吐鲁番地区的高昌居民已经娴熟掌握了颜料的制备、调配、使用,从而创作精美的彩绘作品;文物的颜料分析不仅为彩绘文物的保护提供依据,也为古代丝绸之路的颜料贸易、文化交流的研究提供佐证。

关键词 显微激光拉曼;阿斯塔那墓地;颜料;藤黄

中图分类号: O657. 3 文献标识码: A DOI: 10. 3964/; issn 1000-0593(2013)10-2607-05

引言

新疆地处欧亚大陆腹地,我国西北边陲,独特的地理位置使其成为丝绸之路的重要通道。西汉张骞凿通西域之后,加速了中西方经济、文化交流的深度和广度。约公元1世纪时,印度佛教文化开始传入我国,在魏晋南北朝及唐代迅速发展并达到鼎盛阶段,与之相伴的石窟造像、泥塑彩绘之势大兴,从而带动颜料、染料市场的发展,考古出物颜料的之有较为翔实的记载。然而,目前新疆地区古物颜料的的分积。当地居民如何利用颜料?他们对矿物、植物类颜料化学及冶炼技术的认识和掌握程度如何?诸多事内题尚有待深入研究。因此,科学的分析鉴定这些颜料的更高,可以反映我国古代特定时空下居民在颜料化学方面或就和局限,进而拼接成一部颜料化学发展的科技史和成就和局限,进而拼接成一部颜料化学发展的科技史和成就和局限,进而拼接成一部颜料化学发展的科技史和成就和局限,进而拼接成一部颜料化学发展的科技史和成就和局限,进而拼接成一部颜料化学发展的科技史和成就和局限,进而拼接成一部颜料化学为有助于更清晰的认识其褪色、变色及老化等问题,为制定适当的文物保护措施提供重要依据。

然而,考古发掘工作和文物信息的挖掘过程常常会对这 些不可再生的、珍贵的文物造成不可挽回的损害,这无疑与 文物保护理念相冲突。在这样的背景下,无损分析的理念和方法应运而生,显微激光拉曼原位无损分析就是其中之一。显微激光拉曼是表征物质分子信息的原位无损分析手段,可用于无机物、有机物的常规定性、定量分析,可以做微区分析,具有快速性、灵敏性和指纹性的特点。目前已广泛应用于艺术品、文物的科技分析鉴定中[1]。

吐鲁番阿斯塔那墓地位于吐鲁番市区东偏南约 40 公里处,是古代高昌国城乡官民的公共墓地,大约形成于公元3—9世纪^[2]。吐鲁番地区降水稀少,属于极端干旱的大陆性暖温带荒漠气候,非常有利于有机质文物的保存。已发掘的晋唐时期墓葬出土了大量珍贵的文物,许多在其他地区不易保存的文物,比如纸张书画、壁画彩绘、丝毛织物、草木制品等,保存较好,色彩鲜亮如新,为研究古代高昌人对颜料、染料的认识和利用提供了宝贵的材料。

本文选取了阿斯塔那墓地出土的精美木质彩绘一件,首先对其木质材料进行了加速器质谱碳 14 测年。另外,利用显微激光拉曼对彩绘的九种颜色进行了原位无损分析,以确定呈色物质的种类,为文物颜料层的合理保护、研究唐代高昌人对颜料的认识和应用、绘画工艺及中西文化交流提供有价值的信息。

收稿日期: 2012-12-12, 修订日期: 2013-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41172164)和中国科学院战略性先导科技专项(XDA05130303)资助

作者简介:司 艺,1985 年生,中国科学院古脊椎动物与古人类研究所博士,河南大学历史文化学院讲师 e-mail:simuxuan@163. com

*通讯联系人 e-mail: yiminyang@ucas ac. cn

1 实验部分

1.1 样品

样品为阿斯塔那墓地出土的木质彩绘,出土墓号不详。如图1所示:样品长约5.4 cm,宽4.2 cm,厚1.0 cm;木质基底保存较好,颜料层脱落严重,但九种颜色仍然清晰可辨,整体色彩鲜亮,对比明显。图案为多种色带勾勒的三角形,中间饰以点状花形,花瓣和花心分别使用不同颜色。

刮取微量木屑在美国 BETA 实验室进行加速器质谱 (AMS)放射性碳测年, 14 C年代为(1 240±30) BP, 树轮校正年代(置信度 95%)为 Cal AD 680~880, 由此判断该样品的制作年代为唐代。

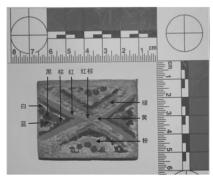


Fig 1 Photo of sample

Table 1 Sample description

颜色种类	描述
白色	木质基底上, 颜料层最下层
黑色	保存较好,木板边缘部分脱落严重
红色	保存最好,几乎没有脱落;颜色鲜亮,用于三角形边 和花心的勾画
棕色	保存较好,少量脱落;用于三角形边和花心的勾画
红棕色	脱落严重,用于图案的对角线勾画
黄色	脱落严重,位于图案中部对角线红棕色之下
绿色	脱落严重,尤以靠近木板边缘的部分为甚
蓝色	保存较好,颜色浓重;用于三角形中心底色
粉色	脱落严重,用于三角形中心底色

1.2 仪器与参数

分析仪器为法国 JY 公司 LabRAM HR 800 型激光共焦 拉曼光谱仪。在室温、暗室条件下,采用 $532~\mathrm{nm}(\mathrm{YAG}$ 激光器)和 $785~\mathrm{nm}(\mathrm{半导体激光器})$ 两种不同波长的激发光源,物 镜为 $50~\mathrm{G}$,样品表面处激光功率为 $2\sim3~\mathrm{mW}$,信号采集时 间 $10\sim200~\mathrm{s}$,累加次数 $1\sim2~\mathrm{\chi}$,光栅 $600~\mathrm{l}$ • mm^{-1} ;狭缝宽 度 $100~\mathrm{\mu m}$,仪器分辨率 $2~\mathrm{cm}^{-1}$,光斑尺寸 $1~\mathrm{\mu m}$,采用单晶 硅片校准,测试范围为 $3~000\sim70~\mathrm{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

采用激光拉曼无损分析方法对样品上的九种颜色进行测试分析。测试中对所有样品均先选择 532 nm 的激光光源测

试,发现白色、粉色、红棕色、黄色、绿色区域的荧光效应太强,严重影响颜料本身的拉曼光谱,因此对这几种颜色采用785 nm 激光光源进行测试,得到了较好的拉曼光谱。

白色颜料的拉曼光谱中[见图 2(a)], 173, 416, 499, 622, 676, 1 014 和 1 131 cm^{-1} 与文献[3]中石膏(Gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)的拉曼峰特征(181w, 414m, 493w, 619vw, 670vw, 1 007vs 和 1 132m cm^{-1})一致,其中 1 014 cm^{-1} 出现很强的拉曼散射,这是由硫酸根(SO_4^{2-})对称伸缩振动(V1 (A1)=1 007 cm^{-1})产生的。因此,白色颜料应为石膏无疑。

黑色颜料的拉曼光谱图中[见图 2(b)],炭黑的拉曼特征非常明显。样品在 $1\,352\,$ 和 $1\,597\,$ cm $^{-1}$ 处有显著的拉曼吸收峰,与文献[4]中炭黑(Carbon Black,C)的拉曼特征($1\,354\,$ vs 和 $1\,600\,$ vs cm $^{-1}$)吻合,说明此颜料应为炭黑。 $1\,352\,$ cm $^{-1}$ 处的拉曼峰明显,表示此炭黑颜料的石墨结晶程度高 $^{[5]}$,保存状态好。

红棕色颜料的显微拉曼光谱图中[见图 2(c)],拉曼峰 224, 290 和 408 cm⁻¹ 与文献 [6] 中赤铁矿 (Haematite, Fe₂O₃)的拉曼强峰(224s, 290s 和 408m cm⁻¹)完全一致,推断红棕色颜料中含有大量的赤铁矿。同时,根据文献 [6]也可确定 127, 183, 354 和 465 cm⁻¹ 为石英的拉曼峰,表明红色颜料赤铁矿中混杂有石英颗粒。

红色颜料的拉曼光谱图中[见图 2(d)], 拉曼峰 228, 313, 390, 480 和 548 cm⁻¹与文献[3]中铅丹(Read Lead, Pb₃O₄)的拉曼特征峰(223w, 313w, 390w, 480vw 和 548vs cm⁻¹)一致,表明红色颜料系铅丹。

棕色颜料的显微激光拉曼图谱中[见图 2(e)],拉曼峰 164, 226, 311, 390, 480 和 548 cm⁻¹与文献[7]中铅丹(Red Lead, Pb_3O_4)的拉曼特征峰(150m, 224w, 314w, 391w, 477vw 和 550vs cm⁻¹)接近,与本文前面分析的红色铅丹颜料的拉曼位移也一致,但是强度上明显低于红色颜料。1~338 和 1~589cm⁻¹与文献[3]中炭黑的拉曼特征(1~325vs 和 1~580vs cm⁻¹)匹配。可见,棕色颜料为红色铅丹和黑色炭黑的混合色。

粉色颜料的显微激光拉曼图谱中[见图 2(f)],拉曼位移 120, 150, 218, 313 和 548 cm⁻¹ 与文献[7]中铅丹(Red Lead, Pb_3O_4)的拉曼特征峰(122vs, 148m, 224w, 314w 和 550vs cm⁻¹)接近。通过前文分析,180, 668, 1 015 和 1 132 cm⁻¹为石膏的拉曼位移。因此,可以确定粉色颜料为白色石膏和红色铅丹的混合色。

绿色颜料的显微激光拉曼光谱图中[见图 2(g)],拉曼峰 103, 121, 352, 445, 513, 915 和 973 cm⁻¹与文献[8]中氯铜矿(Atacamite, Cu₂(OH)₃Cl)的拉曼特征峰(106w, 121s, 361m, 446w, 511s, 912s 和 975s cm⁻¹)接近,表明绿色颜料为氯铜矿(碱式氯化铜)。

黄色物质的显微激光拉曼光谱图中[见图 2(h)],拉曼峰 1 227, 1 248, 1 330, 1 434, 1 594 和 1 634 cm⁻¹与文献[7] 中藤黄(Gamboge, C₃₈ H₄₄ O₈)的拉曼峰(1 224w, 1 249m, 1 333w, 1 437m, 1 594s 和 1 634m cm⁻¹)吻合,初步判定黄色染料为藤黄。在 180~1 132 cm⁻¹的较低波数区,拉曼峰 180,417,499,610,628,676,1017 和 1 132 cm⁻¹则表现了

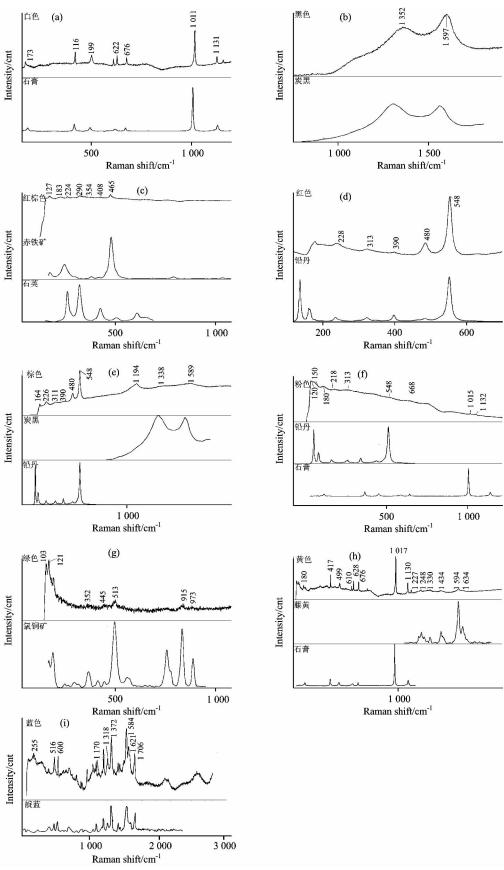


Fig. 2 Raman spectra of pigments and dyes

基底颜料层石膏的拉曼特征。

蓝色物质的显微激光拉曼图谱中[见图 2(i)], 拉曼峰为 255, 546, 600, 1 170, 1 310, 1 372, 1 462, 1 584, 1 621 和 1 706 cm⁻¹。对比相关研究^[7,9],发现其与文献中靛蓝(indigo, C_{16} H_{10} N_2 O_2)的拉曼特征峰(253m, 546m, 599m, 1 191 vw, 1 310m, 1 363w, 1 461w, 1 584s, 1 626w 和 1 701w cm⁻¹)最为匹配,证明该蓝色物质为靛蓝。

结合显微观察和实验结果,木制品彩绘脱落之处均可见白色石膏层,未覆盖石膏处即木质基底。因此,在制作木板彩绘时,首先应以白色石膏打底,起到覆盖、均匀底色的作用,有利于彩绘层的呈色。同时可以填充木质品上的自身沟纹,平滑绘画面,这一点在很多壁画泥塑上显得更加重要。已有研究发现,新疆克孜尔石窟各时期(东汉后期到唐宋)壁画中的白色颜料一直以石膏为主,主要用于白色地仗和其他颜料的配色[10],在时间、区域上支持唐代阿斯塔那地区高昌人应该掌握了以石膏作为白色地仗和颜料配色的技术。

石膏、石英和炭黑常被用来调色[11]。本文分析的粉色颜料由铅丹和石膏组成,棕色颜料由铅丹和炭黑组成,说明当地居民已熟练掌握了颜料配色的技术。然而,红棕色颜料赤铁矿中的石英可能为调色之用,但也不能完全排除颜料制备过程中无意识混入的可能性。赤铁矿是人类应用最早的颜料之一,距今约三万年的山顶洞人就已使用赤铁矿作为红色颜料。据文献记载,至迟到唐代,我国居民已经可以通过化学方法制备纯度较高的人造铁红。本文检测到的红棕色颜料为赤铁矿,其间伴有一定量的石英颗粒,如果非以调色为目的而有意添加,则可推断唐代高昌人化学制备人造铁红的技术还不是很高,抑或其仍然使用天然赤铁矿石作为颜料。

铅丹和朱砂在新疆克孜尔石窟壁画的红色颜料中占80%左右。相比,敦煌莫高窟壁画及彩塑中红色颜料以土红为主,唐中期后铅丹、朱砂的使用明显增多,而且出现较多铅丹与朱砂、铅丹与土红的混合使用。本文发现的红色颜料为铅丹和铁红,与时代背景一致。敦煌研究院的李最雄先生依据印度石窟、克孜尔石窟、莫高窟开凿时间的承继性,不同种类红色颜料的应用频率,结合佛教的传播路线,认为唐代以前敦煌地区的朱砂和铅丹系随佛教从印度、阿富汗传入。然而,由于唐代时中原地区也已经能够生产和使用颜料铅丹、朱砂,因此,要判断本文木质彩绘上铅丹颜料的来源,还需要更多分析手段的介入。

古代常用的绿色矿物颜料主要有石绿、铜绿。石绿俗称孔雀石,是一种天然矿石,主要成分为碱式碳酸铜。铜绿包括古文献记载的碱式氯化铜(用水使铜生锈)和碱式醋酸铜(用醋使铜生锈)。自然界存在的天然氯铜矿,其成分也是碱式氯化铜。氯铜矿作为天然矿物颜料在古代文献中没有专门记载,而多见于唐代以来的医药著作,如《唐本草》、《海药本草》、《纲目》等。人工制造碱式氯化铜颜料的历史相当悠久,最早在埃及的壁画上就分析到了人造的氯铜矿[12]。地质学研究发现,我国新疆塔里木盆地北缘、南天山的托克逊县硫磺山、西天山尼勒克地区都发现有氯铜矿,完全具备就地取材,自给自足的客观物质条件。目前的相关研究也认为,氯铜矿作为绿色矿物颜料在国内最早见于西北地区;早在公元

三世纪,新疆克孜尔石窟壁画中绿色颜料就已全为氯铜矿,且为人工制造;敦煌莫高窟壁画中也一直大量使用氯铜矿作为绿色颜料;五代以来,氯铜矿颜料的纯度、色泽度都极大提高,完全为人工制造。可以看出,氯铜矿的应用在时空上的发展顺序,以及制备技术和产品质量的发展似乎与当时佛教的东渐和发展一致。本文分析的木质彩绘的绿色颜料为较纯净的氯铜矿,因此也应该为人工制造。我国新疆古代居民在长期的寻矿、加工颜料的基础上,可能已经掌握了利用铜矿资源制备碱式氯化铜颜料的技术,但是也不排除从阿富汗、印度等国进口的可能。

除无机颜料外,拉曼光谱还鉴定出了两种植物染料:靛蓝和藤黄。靛蓝是一种古老的植物染料,《诗经·小雅·采绿》中"·······终朝采蓝,不盈一襜"所指就是靛蓝的生产原料蓝草。《荀子·劝学篇》曰:"青,出于蓝而胜于蓝",说明我国居民至迟在战国时已掌握了靛蓝的制作工艺。北魏时期贾思勰的《齐民要术》中就详细记载了利用蓝草生产靛蓝的传统工艺。靛蓝在世界范围内应用广泛[13],多用于纺织品、纸质文物,也见于古代彩绘壁画。新疆地区使用靛蓝的历史较为悠久,扎滚鲁克墓群西周时期、山普拉墓地两汉时期的毛织品上都发现有靛蓝染料的主要成分靛蓝素[14]。在阿斯塔那墓地出土唐代泥塑上也发现了靛蓝。由此可见,靛蓝除了应用于纺织品染色,在彩绘中的使用已较为普遍。

藤黄又名玉黄、月黄,是藤黄科植物藤黄分泌的胶状树 脂,可用于药物和彩绘,原产越南、印度、泰国等热带地区, 国内产在湖南、湖北一带。我国较早的关于藤黄染料的报道 见于被外国列强盗取的莫高窟壁画、绢、麻和纸画[15],然而 或为推测或为简要的结论报告,缺乏确凿可信数据支持。阿 斯塔那唐代墓葬出土木质彩绘上的黄色染料,是国内目前已 知最早的藤黄利用的实物证据。由于新疆不是藤黄的原产 地,因此所用藤黄染料应该从其他地区输入。一般认为,随 着印度佛教的传入,一些与之相关的颜料、染料等也被带到 新疆。然而,作为藤黄原产地的印度,其古代壁画的工匠手 册中未发现有藤黄的使用。国内较早关于藤黄的古文献记载 是唐末五代时文学家、本草学家李旬(公元九世纪末十世纪 初)所撰著的《海药本草》卷第三,木部,藤黄条目——"谨按 《广志》云:出鄂、岳等州诸山崖。其树名海藤。花有蕊,散落 石上,彼人收之,谓沙黄。就树采者轻妙,谓之腊草……画 家及丹灶家并时用之"。这表明,唐末,藤黄已为当时画家 所知。由此可以推测,本文发现的藤黄很可能由中原地区输

3 结 论

对新疆阿斯塔那唐墓中出土木质彩绘颜料的显微拉曼光谱分析,初步得到以下结论:

(1)九种颜色中七种为单一矿物颜料或其二元组合,两种为植物染料。九种颜色的组成分别为石膏(白色)、炭黑(黑色)、铅丹(红色)、氯铜矿(绿色)、赤铁矿和石英混合物(红棕色)、铅丹和石膏混合物(粉色)、铅丹和炭黑混合物(棕色)、靛蓝(蓝色)和藤黄(黄色)。这表明唐代高昌居民已

经能娴熟的制备、调配、使用矿物颜料和植物染料。

(2)研究表明彩绘地仗层的组成为石膏,与新疆地区壁画、泥塑的研究成果一致,而与中原地区使用石灰作为地仗层的情况迥异。

(3)在我国发现了最早利用藤黄的实物证据,结合文献证据,推测藤黄来自中原地区,为丝绸之路的文化交流提供了证据。

References

- [1] Clark RJH. Journal of Molecular Structure, 2007, 834:74.
- [2] EH鲁伯-列斯尼契科(EH鲁伯-列斯尼契科). The Western Regions Studies(西域研究), 1995, (1): 104.
- [3] Bell I M, Clark R J H, Gibbs P J. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1997, 53(12): 2159.
- [4] WANG Xiao-qi, WANG Chang-sui, YANG Jing-long, et al(王晓琪,王昌燧,杨景龙,等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2004, 23(03): 1.
- [5] YANG XU-gang, WU Qi-lin(杨序纲, 吴琪琳). Raman Spectroscopy Analysis and Application (拉曼光谱的分析与应用). Beijing: National Defence Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2008.
- [6] LI Tao(李 涛). Technical Investigation of Ancient Chinese Paper Based Materials with Non-Destructive Chemical Methods(中国古代纸质文物的无损化学分析). Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences(北京:中国科学院研究生院), 2010.
- [7] Burgio L, Clark R. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001, 57(7): 1491.
- [8] Bouchard M, Smith D C. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2003, 59(10): 2247.
- [9] Coupry C, Sagon G, Gorguet-Ballesteros P. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28(2-3): 85.
- [10] SU Bo-min, LI Zui-xiong, MA Zan-feng, et al(苏伯民,李最雄,马赞峰,等). Dunhuang Research(敦煌研究), 2000, (1): 65.
- [11] Aliatis I, Bersani D, Campani E, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41: 1247.
- [12] XIA Yin(夏 寅). Wen Bo(文博), 2009, (6): 342.
- [13] Cheng X, Xia Y, Ma Y, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38(10): 1274.
- [14] CHEN Yuan-sheng, XIE Yu-lin, XIONG Ying-fei, et al(陈元生,解玉林,熊樱菲,等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2000, (1): 15.
- [15] Warner L. Buddhist Wall-Paintings: a Study of a Ninth-Century Grotto at Wan Fo Hsia. Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1938.

Raman Microspectroscopic Analysis of Polychrome Wooden Artifact from the Astana Tomb of the Tang Dynasty, Xinjiang, China

SI Yi^{1, 2}, JIANG Hong-en^{1, 2, 3}, WANG Bo⁴, HE Qiu-ju⁵, HU Yao-wu^{1, 2}, YANG Yi-min^{1, 2*}, WANG Chang-sui^{1, 2}

- 1. Department of Scientific History and Archaeometry, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
- Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origin, Institute of Vertebrate Paleontology and Paleothropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044, China
- 3. School of History and Culture, Henan University, Kaifeng 475001, China
- 4. Museum of the Xinjiang Uighur Autonomous Region, Urumchi 830091, China
- 5. Centre for the Conservation and Restoration of Cultural Heritage, Capital Museum, Beijing 100045, China

Abstract The Turpan District is characterized by a typical dry climate, so that many organic relics have been well preserved. A piece of wooden artifact with 9 colors was unearthed from Astana graveyard which is rich in cultural connotations. In the present paper, Raman microscopy was employed for in-situ, nondestructive analysis of pigments that remained on this artifact, and many mineral pigments (gypsum, red lead, carbon black, haematite, atacamite) and vegetable dyes (gamboges and indigo) were identified. It is noteworthy that this is the earliest example that gamboges were used as yellow dye in China at present. The results show that the Gaochang people had mastered skills proficiently, including the preparation, deployment and usage of pigment. The investigation of pigments could provide a basis for the restoration and conservation of relics, and more evidence for pigments trade business and cultural exchanges.

Keywords Raman microspectroscopic; Astana graveyard; Pigment; Gamboges

* Corresponding author

(Received Dec. 12, 2012; accepted Mar. 10, 2013)