

文章编号: 1005-1538(2012)01-0095-09

· 知识介绍 ·

中国西北地区古代壁画彩塑中的含铅白色颜料

周国信

(北方涂料工业研究设计院, 甘肃兰州 730020)

摘要: 本文叙述了我国西北地区探测发现的铅白(类)、角铅矿、碱式硫酸铅、硫酸铅、氯化铅、羟基氯化铅、磷氯铅矿-砷铅矿(类)等九种含铅白色颜料。它们在我国有丰富而悠久的历史。它们可能来自矿物,也有可能是人造的。天梯山石窟有丰富的含铅颜料品种;麦积山石窟大量使用磷氯铅矿-砷铅矿类颜料,是上述石窟使用颜料特征之一。
关键词: 石窟;壁画;彩塑;颜料;铅白;硫酸铅;氯化铅;羟基氯化铅;角铅矿;磷氯铅矿;砷铅矿;硫化铅;碱式硫酸铅

中图分类号: K879.41 文献标识码: A

中国有丰富的含铅颜料,包括有红色铅丹、黄色黄丹、铅灰色的硫化铅及多种白色含铅颜料如铅白、磷氯铅矿、角铅矿、氯化铅、硫酸铅等,本文就中国西北古代西北地区壁画彩塑中的白色含铅颜料作一介绍。

1 西北地区古代各种含铅白色颜料

1.1 碳酸铅类白色颜料

含碳酸铅白色颜料以铅白为历史最早、最长;用处最广;文献记载最丰富;品种也最多。

一般人们认为铅白是碱式碳酸铅,曾用名:铅粉(也称白铅粉——铅之白粉)、胡粉、吴粉、韶粉(以上三个名称应是以地名命名的)、粉锡(出现在《神农本草经》)、解锡(古时铅锡常混,《尔雅》有:锡之善者曰铅)、铅华、铅白霜等等。古籍中所说铅白,不一定是纯铅白。俞剑华前辈就指出^[1]：“内中大部分是高岭土和白垩”，蔡质在《汉官典职》中说：“尚书奏事于明光殿，省中皆以胡粉涂壁，紫青界之，画古烈士，重行书赞”。这个涂壁胡粉应是俞剑华前辈所述，是仅含部分铅白的白垩(或其他白色颜料)。

文献中的铅粉的真实性、纯度都值得推敲或怀疑。原因有三：1) 颜料皆有纯度，现代钛白粉纯度要求98%以上、国标天然铁红65%——矿物带入杂质、国标柠檬铬黄(铅铬黄之一)含铬酸铅50%——人为加入了辅助成分……；2) 铅白颜料品质优越，

准许加入适当量辅料，且有文献记载；3) 经济价值：不准许大量生产和使用高纯度铅白涂壁，较纯铅白均在壁画彩塑的重要部位被发现。

1.1.1 铅白 通过对这类颜料的分析研究，并参照现代铅白，发现历史上有三种不同分子结构的铅白：碱式碳酸铅式铅白、水合碱式碳酸铅式铅白、碳酸铅式铅白。分述如下：

1) 碱式碳酸铅式铅白。碱式碳酸铅属水白铅矿型结构(水白铅矿：Hydrocerussite，分子式： $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ 或 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 。以下简称：铅白)，是现在国画颜料铅白和涂料工业铅白。颜料性能最佳，化学稳定性较好。

李亚东先生指出^[2]1983年分析西安秦兵马俑时，发现白色颜料有这种铅白；兰德省进一步指出^[3]：在秦兵马俑上铅白有如下三种使用情况：1) 粉红色用铅白调色；2) 紫色用辰砂、硅酸铜钡(中国蓝)和铅白调色；3) 白色用纯铅白。西安交大附小发现的西汉壁画墓上用了它^[4]。考古证明：秦汉时期我国西北地区已广泛使用这种铅白颜料。

在莫高窟^[5-6]；安西东千佛洞^[7-8]；炳灵寺石窟^[9]；青海瞿昙寺(明朝)^[10]；天梯山石窟^[11]用了这种铅白。

陕西唐墓壁画使用了这种铅白^[12]。证明地下墓室壁画也有使用。

另外，长沙马王堆汉墓中织物涂色^[12]；承德避

收稿日期: 2010-11-30; 修回日期: 2011-06-23

作者简介: 周国信(1938—),男,毕业于北京民航学院,高级工程师,从事涂料、颜料、颜料史研究。E-mail: zgx.bj@163.com

暑山庄外八庙之安远庙、普宁寺^[13]；北京先农坛檀庆成宫后殿内^[14]；北京普渡寺古代建筑彩绘^[15]等处均使用了这种铅白。它已遍布全国。

2) 水合碱式碳酸铅式铅白。水合碱式碳酸铅式铅白(以下简称:水合铅白;分子式: $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。唐玉民先生在敦煌莫高窟北魏 263 窟北魏壁画上发现有水合铅白。该画面被重绘的西夏壁画所掩盖。于 20 世纪 40 年代被剥出的浅棕肉红色手臂上发现(掩盖了 850 多年);又在莫高窟 460 窟浅绿色的壁画残片上发现了以氯铜矿显色,兼有水合铅白^[16]。笔者在唐玉民的感召下重阅《莫高窟彩塑无机颜料的 X—射线剖析报告》所用 XRD 谱图,发现北周 296 窟、隋 302 窟均有这种水合铅白(未发表)。彬县大佛寺石窟(唐)大佛头光底层白色是水合铅白和羟氯铅矿的混合物^[17]。笔者分析宝鸡西夏墓中出土彩绘木塔上蓝色和红色颜料时,发现均用水合铅白调色(未发表)。

上述说明:这种水合铅白在我国西北地区北魏前后已有较成熟的生产技术,且产品出现在当时的壁画上,并起码流传至西夏。

现代已无这种水合铅白在绘画界或市场上存在。有必要用现代技术合成这种铅白,考查它与现代铅白($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)在绘画性能和颜料性能进行此比较,以便判断是否有恢复生产这种铅白的必要。

3) 碳酸铅式铅白。碳酸铅,矿物名称:白铅矿(Cerussite 分子式: PbCO_3)。地球上铅矿主要是方铅矿(PbS)、其次是白铅矿、和硫酸铅矿。方铅矿系原生矿物。方铅矿矿床被氧化生成次生矿物硫酸铅矿,再由硫酸铅矿受含碳酸水溶液作用而形成次生矿物白铅矿^[18]。

敦煌莫高窟清朝 321 窟有为白铅矿型铅白颜料(以下简称:碳酸铅)^[19];美国人 J. Gettels 在兰登·华尔纳劫运的敦煌壁画、彩塑文物分析中也有发现^[20];泾川县城关袁家庵村唐墓考证为“宝应元从功臣、天水郡开国公”赵琬夫妻墓,墓中土块夹有红、绿、白、蓝、金各色颜料,其中白色为碳酸铅^[21];青海瞿昙寺(明朝)南廊台阶上第三间中部人物头光圈的浅红色由碳酸铅、高岭石和铅丹等组成^[10]。

甘肃省博物馆藏天水唐墓出土大型(高约 70cm)彩绘俑陶,笔者分析发现七成以上颜色用碳酸铅调成:白色为纯碳酸铅、浅红棕色为碳酸铅和辰砂;桔红色为铅丹和碳酸铅、淡桔红色为碳酸铅、铅丹、石英和方解石;中灰色为碳酸铅、石英、方解石和炭黑;浅绿为石英、白云石、高岭石、碳酸铅和石绿;

粉色为碳酸铅和一种未分析出结果的红色有机颜料调成(未发表)。

汉景帝陪葬坑中粉彩颜料有碳酸铅^[22];

除我国西北地区外,在安徽寿县茶庵马家古堆东汉墓出土,少女化妆用擦脸白粉团为碳酸铅,含量为 83%,系古籍中所述化妆之胡粉^[23];

上述系铅白类颜料考古发掘及鉴定研究基本情况。

1.1.2 碱式硫酸铅 碱式硫酸铅的矿物名称硫酸铅矿或硫酸铅石(Leadhillite 或 Mochersomite,分子式: $\text{Pb}_4(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2$),系碱式硫酸铅碳酸铅的复盐。属含碳酸铅类白色颜料,有毒!

在武威天梯山石窟三窟 117 佛的左鬓之黑色(含石英,二水草酸钙,硫酸铅,炭黑)和 118 佛胫部的白色(含石英,二水草酸钙,硫酸铅)中发现了它^[11]。从取样部位判断,它应属高档颜料。在自然界中它属于稀少矿物。

历史上没有它的记载,现在也没有它做颜料的报道。

1.1.3 角铅矿 角铅矿(Phosgenite,分子式: $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCl}_2$)是碳酸铅和氯化铅的复盐,属含碳酸铅类白色颜料。近代矿物学中提到了它,但未提到做颜料的用途。仅在敦煌莫高窟唐代 130 窟的浅蓝色颜料中发现了它。这个浅蓝色由大量的角铅矿白色颜料加入少量石青和方解石配成^[19]。

到目前为止仅此一例,未见文献报道。

1.2 非碳酸铅类白色颜料

非碳酸盐的铅白是《颜料化学与工艺学》给出的分类方法名称^[24],本文沿用。本文硫酸铅、氯化铅、羟基氯铅矿、磷氯铅矿—砷铅矿类颜料均为非碳酸盐的铅白。

1.2.1 硫酸铅 硫酸铅又名铅矾,矿物名称:硫酸铅矿(Anglesite,分子式: PbSO_4)。在含铅矿物中,它在地球上的储量仅低于方铅矿和白铅矿。硫酸铅极难溶于水,有毒!古代文献中尚未见作颜料报道,现代文献中属体积颜料(也称填料)。本人在文物颜料分析研究中首次发现敦煌莫高窟的隋 401 窟有硫酸铅^[19],王进玉等随之发现莫高窟在西魏 249、初唐 331、盛唐 148、晚唐 007、西夏 249、五代 100 等窟壁画上用了硫酸铅颜料^[6];敦煌西千佛洞^[25];天水麦积山石窟^[26];武威天梯山^[11];永靖炳灵寺石窟^[9];甘肃东千佛洞^[28];五岳第一庙西岳庙^[27];陈留王冯晖墓中壁画^[28];介休市后土庙^[29]均发现白色颜料硫酸铅。

另在远离西北的广西富川百柱庙也发现了硫酸

铅^[30]。

上述表明在我国绘画史上,硫酸铅出现时期的相当久远,区域也相当广阔。

近代文献中,如《矿物颜料》的白色颜料部分中有硫酸铅的介绍^[31]。然而,现代国画界不见了它的踪影。

现代涂料工业中还用硫酸铅作体积颜料,其特点是遮盖力高、化学稳定性好——品位较高。同时它是铅铬黄的中铬黄、淡铬黄、柠檬铬黄一类颜料中的无色填充成分,用以调解产品的色调,含量越高,颜色越浅。

1.2.2 氯化铅 氯化铅(或称二氯化铅),矿物名称氯铅矿(Cotunite,分子式: $PbCl_2$),白色斜方晶系,不溶于冷水,稍溶于热水(20℃水溶解度和石膏相仿: 0.015mol/1000g H_2O),有毒!曾在敦煌莫高窟隋 401 窟中发现由它和硫酸铅组成的白色颜料;莫高窟 321 窟的某白色由滑石、云母、方解石、氯化铅、白铅矿组成^[19];莫高窟十六国 272 窟在一个铅丹变色的样品中发现含二氯化铅^[32]。武威天梯山石窟二窟——六佛有这种颜料^[11]。

上述表明氯化铅作为白色颜料从中国历史上的十六国开始,延续至清。但是使用几率极低,悠悠历史,仅仅被发现几处。

氯化铅应是古今少见的白色颜料。历史上没有这种颜料的记载,现在也没有它作颜料的信息。

1.2.3 羟基氯铅矿 羟基氯铅矿(Laurionite),化学名称: 碱式氯化铅,分子式: $Pb(OH)Cl$ 或 $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ 。在《矿物颜料》^[31]121~122 中它被称作“巴庆生铅白”,但书中未提出制法或来源。“巴庆生”是外来词汇 Pattison 的译音,有人也译成“帕蒂森”。该颜料在 19 世纪的西欧有少量使用,万希章前辈记述了那时西欧将巴庆生铅白传入我国的事实,应属近代颜料史的内容,书中所述应是合成无机颜料。

在武威天梯山石窟壁画彩塑中 5 处发现有它: 北凉(四窟、红色、北面西侧座佛脚部)由辰砂,羟基氯化铅,少量方解石,石英调成;唐朝(后代重绘,二窟 116 佛、红色、右肩衣饰)由铅丹,氯化铅,石膏,羟基氯化铅调成;唐朝(三窟、棕黑、右莲花座)铅丹,石英,方解石,羟基氯化铅调成;明朝(二窟、壁画立佛、腹部、红色)辰砂,铅丹,羟基氯化铅调成;明朝(二窟、壁画坐佛莲花座、白色)羟基氯化铅、石膏调成^[31]。

永靖炳灵寺石窟北周 6 号窟内收集的脱落白色壁画残片,由一水草酸钙、云母、方解石、羟基氯化铅组成^[9];彬县大佛寺石窟(唐)大佛头光白色底层由水合铅白(碱式碳酸铅水合物)和羟基氯化铅组成^[17]。

1.2.4 磷氯铅矿-砷铅矿类颜料 磷氯铅矿(Pyromorphite,化学名称磷酸氯化铅,分子式: $Pb_5Cl(PO_4)_3$ 或含少量砷者: $Pb_5Cl[(P,As)O_4]_3$);砷铅矿(Mimetesite,分子式: $Pb_5Cl[(As,P)O_4]_3$),同属六方晶系,同为白色(或白~黄色)矿物。由于磷和砷属同族元素,化学性质非常接近,所以在自然界中总是共生,在分子结构中,磷砷互相取代。正因为这种取代形成了上述一种晶格参数连续变化的同类矿物,晶胞参数随砷的含量的增加而加大,成线性变化。所以说这两种矿物属同一晶系,可视为同一物相: 当分子中 $P:As > 1$ (甚至不含 As) 时,被称为磷氯铅矿;当 $P:As < 1$ 时被称为砷铅矿。也有科学家将 $P:As \approx 1$ 时的矿物命名为: 磷砷铅矿(Kampyhitite),在原美国 JCPDS 粉晶 X 射线衍射标准卡、原苏联《矿物伦琴射线鉴定手册》及我国《矿物 X 衍射鉴定手册》,直至现今衍射仪电脑数据库中均有这类矿物品种的衍射数据。

上述含磷、砷量的变化使这类颜料分析难度进一步加大: 现将其晶胞参数主要 d 值等列入表 1 供大家参考。表中列出 6 条主要衍射线($hkl = 200、210、211、112、300、222$)。强度大, d 值都很靠近,且每条衍射线的 d 值和强度 I 都随 $P:As$ 值变化,成线性变化。实际样品 $P:As$ 值又不是表中标准,甚至可能是各种 $P:As$ 比值分布的集合体,进一步增加了分析难度。

只能借助元素分析帮助判断。

表 1 磷酸砷酸氯化铅晶格参数
Table 1 Lattice parameters of pyromorphite-type minerals

矿物名称		磷氯铅矿	含砷磷氯铅矿	砷铅矿
分子式		$Pb_5Cl(PO_4)_3$	$Pb_5Cl[(P,As)O_4]_3$	$Pb_5Cl[(As,P)O_4]_3$
晶胞	a	9.79	10.165	10.206
	c	7.25	7.35	7.42
参数	c/a	—	0.724	0.727

(续表 1)

主要 <i>d</i> 值和衍射强度	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
	200	4.30	2	4.36	2	4.42	3
	210	3.27	6	3.30	6	3.34	7
	211	2.98	8	3.02	9	3.05	10
	112	2.94	10	2.98	10	2.99	9
	300	2.87	6	2.91	4	2.94	7
	222	2.06	8	2.09	6	2.10	6

在麦积山石窟的颜料分析中认定: 磷氯铅矿—砷铅矿是该窟广泛使用的白色颜料。该工作分析 103 个样品, 有 14 个样品中有这类颜料, 占 13.6% (表 2)。表 2 显示, 有以这类颜料有单独作白色颜料的; 有与其他白色颜料混用作白色涂层; 也有用为调色用

的, 调有土红色、蓝色、黄色、绿蓝色、赭黄色等颜色。
北周 03 窟白色和明朝 51 窟白色均含磷氯铅矿和硫酸铅, 它们应是伴生矿物。
麦积山石窟大量使用这类颜料, 成为该石窟颜料一大特点。

表 2 麦积山石窟含磷氯铅矿—砷铅矿类颜料分析结果^[28]
Table 2 Result of pyromorphite-mimetesite pigment analysis of Maijishan Grotto

朝代	洞窟	颜色	取 样 部 位	衍 射 结 果
后秦	74	土红	正壁右侧佛背光角边	石膏、石英、铁红、少量砷铅矿
	78	赭黑	右侧菩萨手臂	砷铅矿、金粉、石膏、
		黑色		石英、长石、石青、高岭石、磷氯铅矿 (炭黑)
北魏	133	白色	8 号塑像	白云石、砷铅矿、石英、高岭石、云母、长石
	127	白色	右壁西方净土变图面	较纯砷铅矿
		蓝色	右壁西方净土变衣着	青金石、砷铅矿、石绿
北周	03	白色	左下一排九佛下壁画	石膏、石英、少量硫酸铅、磷氯铅矿
	82	黄色	主佛胫部	石膏、铁黄、磷氯铅矿
宋朝	135	黄色	龕眉	铁黄、少量石膏、磷氯铅矿
	191	绿蓝	悬塑菩萨花柄	石青、石绿、磷氯铅矿
明朝	04	黄色	3 龕右侧供养人衣服	大量石英、少量铁黄、石绿、砷铅矿
	51	白色	左侧菩萨背光云朵	硬石膏、硫酸铅、叶蜡石、磷氯铅矿、石膏
明末	牛儿堂	黑色	阿难衣服上花朵	石膏、石英、白云石、砷铅矿 (炭黑),
清初		赭黄	释迦像背光花纹	石英、云母、砷铅矿、铁红、高岭石、石膏、

除麦积山石窟外, 还在酒泉丁家闸五号墓(十六国)和嘉峪关七号墓(魏晋时期)两墓壁画上发现了白~淡黄色的磷氯铅矿^[33]; 武威韩佐乡五坝山出土墓中壁画残片, 青色由石英、绿泥石、磷硝铜矿(显色物相)和砷铅矿调成, 黄色为砷铅矿和含镁的钙铁辉石调成, 原作者认为砷铅矿显黄色, 钙铁辉石显白(或无色)。上述三处磷氯铅矿—砷铅矿类颜料场均显黄色。安西东千佛洞(西夏)也发现了磷氯铅矿颜料^[7], 显白出。
在历史上砷酸盐、亚砷酸盐作颜料少见, 如: 醋酸亚砷酸铜(耶绿)、亚砷酸铜(砷绿), 且均系近代

史内容。耶绿、砷绿虽有历史文献记载, 但因其毒性大, 在历史上很快被淘汰。砷铅矿——磷氯铅矿是历史上少见的含砷盐类颜料品种。
上述表明我国从十六国时期开始使用了这类白~黄色颜料, 并延续至清朝, 可谓历史悠久。然而, 历史文献记载中没有记载, 亦无做现代颜料的信息, 更无从谈论它的颜料性能。
综上所述, 我国西北地区发现了碱式碳酸铅、水合碱式碳酸铅、碳酸铅、碱式硫酸铅、角铅矿(碳酸铅和氯化铅复盐)、硫酸铅、氯化铅、碱式氯化铅及磷氯铅矿—砷铅矿九种(类)含铅白色颜料。其

中碱式碳酸铅、水合碱式碳酸铅、碳酸铅、碱式硫酸铅、角铅矿为含碳酸铅类白色颜料;硫酸铅、碱式硫酸铅为含硫酸铅类白色颜料;氯化铅、角铅矿、磷氯铅矿、砷铅矿为含氯化铅类白色颜料。

2 白色含铅颜料的来源

铅盐颜料来原有两个途径:1)天然矿物颜料;2)人造无机颜料(或称矿物质颜料)。

2.1 天然矿物颜料

铅矿的原生矿物是方铅矿(PbS ,硫化铅)。在亿万年计的漫长的造矿过程中,在高压热水作用下,生成次生矿物:硫酸铅矿。硫酸铅矿再在含二氧化碳的水侵蚀下生成各种含碳酸铅的矿物,其中包括碳酸铅、碱式碳酸铅、碱式硫酸铅、角铅矿;硫酸铅矿再在含氯的水侵蚀下生成氯化铅、碱式氯化铅、磷氯铅矿。所以,它们都是有天然矿物的可能。

麦积山石窟靠近“大厂铅锌矿”。麦积山石窟内经常可听到开矿的炮声,并为此担心山心振动对石窟造成危害性影响。麦积山石窟用的磷氯铅矿、砷铅矿、硫酸铅应是该矿地表的次生铅矿。

天梯山石窟位于武威(原凉州)南约60公里处的黄羊河畔,始建于十六国时期的北凉沮渠蒙逊时代,后经历了北魏、唐、明等朝代兴修,彩塑和壁画都是非常珍贵的文物,是丝绸之路上著名的石窟之一。天梯山石窟含铅类白色颜料有铅白(碱式碳酸铅)、硫酸铅、氯化铅、碱式氯化铅、碱式硫酸铅五种。武威地处祁连山脚下。祁连山号称中国有色金属宝库,盛产铅锌。天梯山石窟多种次生铅矿为颜料有其地理条件。

各种含铅白色矿物存于地表,所以便于人们发现、采集、使用。伴生造成混用现象:使同一颜料层中含有两种上述白色含铅颜料,如敦煌莫高窟隋朝401窟白色、清朝321窟白色,武威天梯山石窟116佛红色和白色、117佛淡绿色、118佛白色、119佛白色,永靖炳灵寺石窟唐朝70窟明画白色,天水麦积山石窟北周03窟白色、明朝窟51窟白色颜料等样品均含两种上述含铅白色颜料。在使用的过程中,人们又会被它们的白度、遮盖力所吸引,加大开发力度,至使它们的历史连绵不断,从十六国连续至清。但一直没有脱离祁连山山脉,造成了这类颜料的地域特性。

敦煌地方志中曾有“牧羊人为佛捐献彩石”的记载,人们“就地取材”,增加了颜料的地域性。上述白色含铅颜料就在祁连山一带发现是有一定道理的。

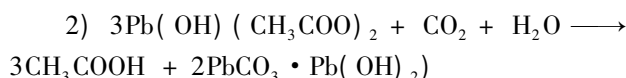
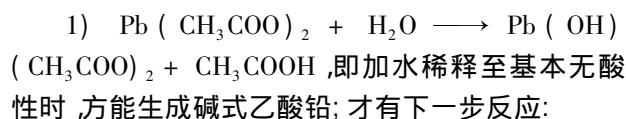
2.2 人造无机颜料

铅基玻璃是我国古代炼丹术的主要内容之一。铅化学应从先人发现识别白铅矿类矿石开始,即战国至两汉时期。

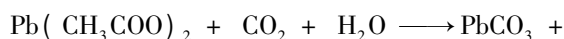
制铅白历史文献较多,值得注意的是著名的《天工开物》。该书详细地述说古代铅白的制作工艺“凡造胡粉,母铅百斤,溶化,削成薄片,卷作筒,妥木甑内,甑下甑上各安醋一瓶,外以盐泥固济,纸糊甑缝,安火四两,闷春之七日,期足启开,铅片皆生霜粉(注:铅白霜之名应从此而得),扫入水缸内。未生霜者入甑依旧再养七日,再扫,每扫下霜一斤,入豆粉二两,蛤粉四两,缸内搅匀,澄去清水,用细灰接成沟,纸隔数层,置粉于上将干,截成瓦定形,待干收货。……故曰韶粉,俗称朝粉,其质入丹青(注:指作画)则白不减,查(注:同擦)妇女颊,能使本色转青(注:指年青)……”

值得注意有如下四点:1)在“各安醋两瓶”的酸性气氛中,铅片所结之霜应是醋酸铅(现代生产醋酸铅的方法仍是将铅粒置于乙酸中)。醋酸铅在空气中极易风化,并与空气中二氧化碳的作用,生成碳酸铅,这就是白铅矿型(PbCO_3)铅白存在的原因。也就是说:所得铅霜在加水稀释至水解前,应密封保存,才能保证碱式碳酸铅的生成。2)每扫下霜一斤……缸内搅匀,澄去清水,是加水水解,生成碱式醋酸铅。3)细灰即草木灰,内含碳酸钾(俗称草碱)给反应提供了碳酸根和碱性,纸隔数层隔断了细灰对产品的污染,却隔不断碳酸根的运动,从“将干”、“待干”等字眼来看,所置之粉含大量水。水给碳酸根移动创造了条件,给生成碱式碳酸铅的碱性必要条件。4)“霜一斤,入豆粉二两,蛤粉四两”,蛤粉、豆粉的作用:作铅白中的填充料以降低成本。温州北宋白象塔彩塑中白色颜料的铅白中就含少量蛤粉(文石结构碳钙)^[34]。文物历史时期与文献时期基本一致。

陈寿春认为^[35]:当铅与乙酸作用生成乙酸铅。稀乙酸铅与二氧化碳和氧作用,加热至沸会有碱式碳酸铅形成:



陈寿春还指出:稍浓的乙酸铅与二氧化碳和氧作用后,则将有白色碳酸铅形成:





可见用乙酸铅制铅白,条件不同生成物不相同。

铅白作为一种颜料商品纯度可能很纯,也可能如上所述加入了像蛤粉一类填料。在使用上,可能使用很纯的铅白;也可能同时加入白垩、石英之类白色颜料,共同调色。

碳酸铅是古代铅白;自然界中有这种矿物,较稀少。壁画上的碳酸铅应有人造的无机颜料,也应有天然矿物颜料,尤其是唐宋时期及之后。

铅白($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)作为国画颜料沿用至今,20世纪80年代国画界仍认为姜思序堂所产铅白质量和性能最好。现代特种颜料中有一种珠光颜料,是片状晶体碱式碳酸铅,即($3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)的混合物,粒子呈六角状,粒度为 $20\mu\text{m}$ 左右,厚度只有 $0.05 \sim 0.34\mu\text{m}$ 的片状。产品说明书中仍注明“有毒”。

水合碱式碳酸铅(水合铅白)在现有的矿物资料如《矿物X射线粉晶鉴定手册》^[36],《苏联矿物伦琴射线鉴定手册》^[37],现代“国际衍射数据中心”(International Center for Diffraction Data)PDF2(2004年版)库中的矿物部分均没有这种水合碱式碳酸铅物相(以下简称:水合铅白)。PDF2库中无机部分给出这种水合铅白的分子式为 $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,系合成材料。也就是说到目前为止尚未发现这种天然矿物。壁画、彩塑等历史上的水合铅白即纯属合成材料。

古今铅化学均用醋酸铅可溶盐与其他可溶盐进行液相反应生成沉淀来生产新的化工产品。当醋酸铅溶液滴入食盐时就有氯化铅沉淀生成;醋酸铅溶液滴入芒硝时就有硫酸铅沉淀生成。若滴入溶液处于偏碱性,则生成相对应的碱式铅盐。所以,上述白色含铅颜料均有人造可能。

彬县大佛寺石窟大佛头光底层白色的水合铅白和羟基氯化铅混合物。因水合铅白系人造产品,其中的羟基氯化铅极有可能是生产水合铅白时,所用含水大量食盐,而生成的副产物。

Elisabeth West FitzHugh在她的著名的获奖讲演中说“铅白从西方制作,随‘荷兰进程’到东方制作^[38]”。看来她还不知道中国,上述考古发现已证实铅白及众多含铅白色颜料在中国历史中的丰富内容。中国是独立的“中国进程”。

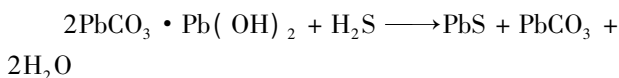
3 化学稳定性

铅白变色,很早以前已经引起画家们的注意,变

色机理的说法也很多。变色问题是颜料化学稳定性问题,包括耐候性、耐酸碱性等。

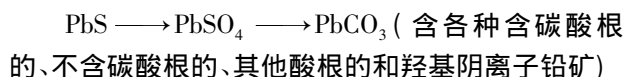
3.1 遇到硫化氢时变黑

铅白遇到硫化氢(或硫化物)时变色生成黑色硫化铅。唐代张彦远在《历代名画记》附注中指出“雌黄,忌与胡粉同用”。宋代《营造法式》中也有“雌黄忌铅粉”说法。《本草纲目》又有“胡粉得雄黄而色黑,盖相恶也”。有人根据上述见解,提出如下变色方程式:



上述的可逆反应条件应很苛刻,在自然条件下,很难实现。

在自然界中,方铅矿(硫化铅)系铅矿的原生矿物,硫酸铅是方铅矿的次生矿物;碳酸类铅矿物又是硫酸铅的次生矿物。在地球上的造矿运动中,运动方式:



众所周知,尸体腐烂过程有大量硫化氢气体生成,但墓中的铅白类颜料并未变色(如寿县汉墓中的白粉团,天水唐墓中陶俑上的白铅矿等,其中均未发现变色产物——硫化铅)。大量的壁画颜料分析研究工作也未发现硫化铅。

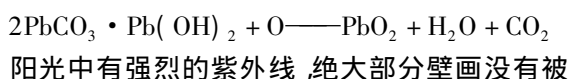
马王堆一号墓墓主人棺材盖上的丁字形帛画,光亮华丽,世所罕见。帛画用了朱砂、石黄、石青、石绿、云母、炭黑等色外,还有一灰色是硫化铅和硫化汞的混合物^[39]。该墓出土印花敷色彩锦袍所用颜料红色为纯辰砂,白色是绢云母,灰色是硫化铅和硫化汞混合物。从X射线衍射图中可见主要成分是硫化铅,只含很少量硫化汞,且为红色辰砂^[39]。原作者认为硫化铅是灰-棕黑色古代颜料。绝非变色产物。

如前所述:秦俑用辰砂、铅白调色,未见硫化铅物相。证明:铅白与辰砂(硫化物)不发生固相化学反应。

看来“铅白遇到硫化氢时变色生成黑色硫化铅”这种说法还应深入探讨。

3.2 紫外光促使铅白变黑

另一种铅白变色理论为紫外光促使铅白变色,铅白对 $210 \sim 270\text{nm}$ 的紫外线吸收强烈,在紫外线的作用下被空气中的氧所氧化,生成棕黑色的二氧化铅:



紫外线照射到莫高窟的铅白多在避光处发现,反证了长久的光照是铅白变色的原因。应该正面证明:某处有强烈的紫外线,铅白变成了二氧化铅;某处有强烈的紫外线强度尚不足,铅白未全变成了二氧化铅,尚有铅白可检出;某处紫外线照射不到,铅白完全没有变化,铅白中尚无二氧化铅可检出。

避暑山庄外八庙中的铅白并不避光,色彩仍旧洁白,且未发现变色物相二氧化铅。

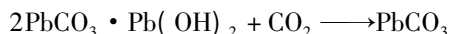
应该说:内因是变化的根据,外因是变化的条件,变色反映了其产品化学稳定性不佳,是变色的主要原因。

其实前人早已做过这方面工作,并指出“古者用蛤粉,今制法不传,不如意用铅粉,但有铅气未净者,变成黑色,最大害事。将粉并水,上冒义纸,放大饭锅上蒸数次,出黄色者佳。并煎蒸至黄色尽乃可用。出青色者是铅气最重,不可用。即用必俟有黄色出,再俟黄色尽乃用”^{[31]121~122}。由此可见对铅白变色问题也有相适应的改进方法,这些叙述表明:铅白变色是由于制造过程的工艺引起的铅白中某些活性成分或者杂质(所谓黄色和青色的物质在变色中起引发和催化作用)以及铅白本身的活性所决定的。蒸数次实际上也是陈化晶体,以降低其活性。

考古资料显示:在含铅白色颜料层中,基本没有发现变色产物二氧化铅。在含铅白色颜料转化成二氧化铅这一化学过程中,随时间进展,有一个转化率。在XRD分析时,会出现含铅白色颜料和二氧化铅两个物相。当XRD谱图中见不到二氧化铅物相时,转化率为零(或接近于零)。即:此变色推理不成立(或此环境下转化率为零)。紫外光照射实验是否脱离现实。

3.3 碳酸铅由碱式碳酸铅转变而来不成立

有人指出“铅白(碱式碳酸铅)在二氧化碳浓度很高的环境中变成碳酸铅”:



这是壁画等文物中出现碳酸铅的由来。自然界中二氧化碳浓度能高到什么程度?人类呼出的二氧化碳浓度也只有4%~6%,环境中二氧化碳浓度含量接近此极限值时,人将感到呼吸困难,甚至窒息。比如莫高窟321窟中的碳酸铅会是在人能生存的二氧化碳低浓度下变化来的吗?上述化学反应是气固反应,肯定有个转化率的问题。到目前为止在碳酸铅白色颜料文物样品中,尚能见到碳酸铅中含碱式碳酸铅的实例极少,表明这种气固反应转化率或为零、或达到100%。两个极端是绝对不可能的。所以说碳酸铅是碱式碳酸铅变色产物一说在壁画中很

难成立。

本文所述我国西北地区九种(类)含铅白色颜料。它们之间有共同之处:含铅、白色;且分别含有羟基、碳酸根、硫酸根、氯根、磷酸根中一至三个阴离子与铅离子组成。颜料性能和化学稳定性均较好!欲知某一含铅颜料是矿物颜料,还是人造无机物还要作进一步探索。

参考文献:

- [1] 俞剑华. 中国壁画[M]. 北京: 中国古典艺术出版社, 1958: 14.
YU Jian-hua. Chinese Frescoes [M]. Beijing: China Classical Art Press, 1958: 14.
- [2] 李亚东. 秦俑彩绘颜料及秦代颜料史考[J]. 考古与文物, 1983 (3): 62-65.
LI Ya-dong. Painting pigments of Qin Terra-cotta and history of pigments in Qin Dynasty [J]. Archaeol Cult Reli, 1983, (3): 62-65.
- [3] 兰德省. 彩绘秦俑清理方法实践[C]//中国文物保护技术协会第三次学术年会论文集, 2004.
LAN De-sheng. Cleaning methods of polychrome Qin terracotta figures [C]// Papers of the Third Annual Meeting of China Association for Preservation Technology of Cultural Relics 2004.
- [4] 徐军平, 鲁元良, 宋朋遥, 等: 东平汉墓壁画制作工艺初探[J] 文博, 2009 (6): 211-215.
XU Jun-ping, LU Yuan-liang, SONG Peng-yao et al. The preliminary study on making process of the murals of Han tombs in Dongping [J]. Cult Relics, 2009, (6): 211-215.
- [5] 王进玉. 古代铅颜料的应用及其变色问题[J]. 文物保护与考古科学, 1991 3(12): 28.
WANG Jin-yu. The application of ancient lead pigments as well as their colour change [J]. Sci Conserv Archaeol, 1991 3 (12): 28.
- [6] 王进玉, 郭宏, 李军. 敦煌莫高窟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. Preliminary study of lapis lazuli pigment in Mogao Grottoes [J]. Dunhuang Res 1995, (3): 74-86.
- [7] 郭宏, 段修业. 东千佛洞壁画颜料色彩规律及壁画病害治理的研究[J]. 敦煌研究, 1995(3): 59-73.
GUO Hong, DUAN Xiu-ye. Pigment and conservation study of murals in Eastern Thousand-Buddha Cave [J]. Dunhuang Res, 1995, (3): 59-73.
- [8] 陈青, 王军虎, 杉下龙一郎. 甘肃东千佛洞二窟和七窟壁画使用颜料的研究[J] 文物保护与考古科学 1996(5): 9-16
CHEN Qing, WANG Jun-hu, RYUITIRO Sugisita. Research in pigments of mural painting of the second and seventh grotto of Eastern Thousand-Buddha Cave in Gansu Province [J]. Scie Conserv Archaeol, 1996, (5): 9-16.
- [9] 马清林, 周国信, 程怀文, 等: 炳灵寺石窟彩塑、壁画颜料分析研究[J] 考古, 1996(7): 84-87.
MA Qing-lin, ZHOU Guo-xin, CHENG Huai-wen, et al. Study of polychrome sculptures and mural pigments of Bingling Temple [J].

- Archaeology, 1996, (7): 84-87.
- [10] 王进玉, 李 军. 青海瞿昙寺彩绘颜料的研究 [C]// 敦煌研究论文集 石窟保护篇(上), 1993: 134-149.
WANG Jin-yu, LI Jun. Study of polychrome pigment of Qutan Temple in Qinghai Province [C]// Papers of Dunhuang Studies, Conservation for Grottoes, (1), 1993: 134-149.
- [11] 张健全, 程怀文, 周国信. 甘肃武威天梯山石窟彩塑、壁画颜料的分析研究 [C]// 丝绸之路古遗址保护国际学术会议论文集 敦煌, 1993: 362-368.
ZHANG Jian-quan, ZHOU Guo-xin, CHENG Huai-wen. Study of painted sculptures and mural pigments of Tiantishan Grotto, Wuwei, Gansu [C]// Papers of International Conference of Silk Road Heritage Conservation, Dunhuang, 1993: 362-368.
- [12] 张群喜. 唐墓壁画颜料分析与研究 [C]// 唐墓壁画研究文集, 西安: 三秦出版社, 2001: 411-419.
ZHANG Qun-xi. Analysis of Tang Dynasty fresco pigments [C]// Papers of Tang Dynasty Fresco Studies, San Qin Press, 2001: 411-419.
- [13] 周国信. 承德古庙中古代壁画颜料的 X——射线衍射分析 [C]// 理学衍射仪用户协会论文集, 1990: 103-107.
ZHOU Guo-xin. XRD analysis of ancient mural pigments in Chengde ancient temple [C]// Papers of Diffraction Users Association, 1990: 103-107.
- [14] 康葆强. 先农坛古代建筑彩绘颜料分析研究报告 [D]. 北京大学, 2003.
KANG Bao-qiang. Polychrome pigment analysis of ancient architecture in Xian Nong Tan [D]. Peking University, 2003.
- [15] 康葆强. 北京普渡寺古代建筑彩绘颜料分析研究报告 [D]. 北京大学, 2003.
KANG Bao-qiang. Polychrome pigment analysis of ancient architecture in Pudu Temple, Beijing [D]. Peking University, 2003.
- [16] 唐玉民. 壁画颜料变色原因及影响因素的研究 [C]// 敦煌研究论文集 石窟保护篇(上), 1993: 199-215
TANG Yu-min. Causes and factors of colour change of mural pigments [C]// Papers of Dunhuang Studies, Conservation for Grottoes, 1993: 199-215.
- [17] 樊娟, 贺林, 彬县大佛寺石窟彩绘保护研究 [J]. 敦煌研究, 1996, (1): 140-153, 188.
FAN Juan, HE Lin. Analysis and study of the pigments and binding media of the Grand Buddha Grotto polychromy in Bin County [J]. Dunhuang Res, 1996, (1): 140-153, 188.
- [18] 姜椿芳, 梅 益. 中国大百科全书——地质学 [M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1993: 9.
JIANG Chun-fang, MEI Yi. Encyclopedia of China, Geology [M]. Beijing: Encyclopedia of China Publishing House, 1993: 9.
- [19] 徐位业, 周国信, 李云鹤. 莫高窟彩塑无机颜料的 X-射线剖析报告 [J]. 敦煌研究, 1983 (创刊号): 189-196.
XU Wei-ye, ZHOU Guo-xin, LI Yun-he. X-ray analysis of inorganic pigments of polychrome sculptures from Mogao Grottoes [J]. Dunhuang Res, 1983: 189-196.
- [20] J Gettels 著. 中国颜料的初步研究 [J]// 江致勤译. 敦煌研究, 1987 (1): 98-103.
J Gettels, JIANG Zhi-qin translate. Preliminary study of Chinese pigments [J]// JIANG Zhi-qin. Dunhuang Res, 1987, (1): 98-103.
- [21] 戎善康, 李 现. 泾川唐墓出土颜料鉴定 [J]. 平凉文博, 1984, (1): 9-10.
RONG Shan-kang, LI Xian. Identification of excavated pigment of Tang Dynasty grave from Jingchuan [J]. Pingliang Conserv, 1984, (1): 9-10.
- [22] 王惠贞. 汉阳陵出土陶质文物保护研究 [J]. 文博, 2009, (6): 244-250.
WANG Hui-zhen. Research of Yangling excavated ceramic relics [J]. Wenbo, 2009, (6): 244-250.
- [23] 徐位业, 周国信. 安徽寿县东汉墓出土白粉分析 [J]. 考古, 1983, (12): 1139-1140
XU Wei-ye, ZHOU Guo-xin. Analysis of excavated white powder from the Eastern Han Dynasty in Shou County, Anhui Province [J]. Archaeology, 1983, (12): 1139-1140.
- [24] 别连基, 利斯庚著. 颜料化学与工艺学 [M]// 张兆麟译. 北京: 高等教育出版社, 1950: 106.
Е. Ф. Беленький, Л. В. Рнскин. Pigment chemistry and technology [M]// ZHANG Zhao-lin translate. Beijing: High Education Press, 1950: 106.
- [25] 周国信. 敦煌西千佛洞壁画彩塑颜料剖析报告 [J]. 考古, 1996, (5): 467-470.
ZHOU Guo-xin. Pigment study of murals and polychrome sculptures of Eastern Thousand-Buddha Cave in Dunhuang [J]. Archaeology, 1996, (5): 467-470.
- [26] 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): 744-750.
ZHOU Guo-xin. XRD analysis of inorganic pigments of murals and polychrome sculptures of Maijishan Grotto [J]. Archaeology, 1991, (8): 744-750.
- [27] 杨秋颖, 党小娟, 甄刚. 西岳庙藻井纸上壁画保护方法研究 [C]// 考古与文物丛刊, 第五号——陕西省文物考古工程协会成立十五周年纪念论文集. 考古与文物编辑部编辑出版, 2001.
YANG Qiu-ying, DANG Xiao-juan, ZHEN Gang. Conservation study of Zaojing murals of Xiyue Temple [C]// Archaeology Cultural Relics, Vol. 5, 2001.
- [28] 王晓淇, 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, (3): 1-4.
WANG Xiao-qi. Analysis of wall-painting pigments in Feng-hui Tomb using HREM and Raman Spectroscopy [J]. J Anal Test, 2004, (3): 1-4.
- [29] 李燕飞. 山西省介休市后土庙彩塑制作材料及工艺初探 [J] 文博, 2001, (6): 118-124.
LI Yan-fei. Primary studies on the materials and technology of the painted sculptures from Houtu Temple in Shanxi Province [J]. Wenbo, 2001, (6): 118-124.
- [30] 郭 宏, 黄槐武, 谢日万. 广西富川百柱庙建筑彩绘的保护修复研究 [J] 文物保护与考古科学, 2003, (4): 31-36.
GUO Hong, HUANG Huai-wu, XIE Ri-wan. Research on protection and restoration of colored paintings in Baizhu Temple, Fuchuan, Guangxi Province [J]. Sci Conserv Archaeol, 2003,

- (4): 31-36.
- [31] 万希章. 矿物颜料 [M]. 中华学艺社, 1935: 123-124.
WAN Xi-zhang. Mineral Farbestoffe [M]. China Xueyi Press, 1935: 123-124.
- [32] 王军虎, 宋大康, 李 军. 莫高窟十六国时期洞窟的颜料使用特征及颜色分布 [J]. 敦煌研究, 1993 (3): 87-90.
WANG Jun-hu, SONG Da-kang, LI Jun. Characters of pigments of Mogao Grottos in the period of 16 Countries [J]. Dunhuang Res, 1993, (3): 87-90.
- [33] 薛俊彦, 马清林, 周国信. 甘肃酒泉、嘉峪关壁画墓颜料分析 [J]. 考古, 1995 (3): 277-281.
XUE Jun-yan, MA Qing-lin, ZHOU Guo-xin. Analysis of mural pigment in Jiuquan and Jiayuguan, Gansu Province [J]. Archaeology, 1995, (3): 277-281.
- [34] 马赞峰. 温州博物馆馆藏北宋白象塔彩塑制作材料及工艺研究 [C]// 第七届全国考古与文物保护化学学术会议论文集 成都 2002: 74-79.
MA Zan-feng. Study and analysis of the materials and technological skills of polychrome sculptures in the White Elephant Tower of Song Dynasty housed in Wenzhou Museum [C]// Papers of Seventh National Academic Conference for Chemistry in Archaeology and Conservation, 2002: 74-79.
- [35] 陈寿春. 重要无机化学反应 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1994: 14.
CHEN Shou-chun. Important Inorganic Chemistry Reactions [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1994: 14.
- [36] 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.
Bulletin of X-ray Powder Method for the Identification of Minerals Group. Bulletin of X-ray Powder Method for the Identification of Minerals [M]. Beijing: Science Press, 1978.
- [37] 米赫耶夫. 苏联矿物伦琴射线鉴定手册 [M] // 周延坤. 北京: 中国工业出版社, 1965.
M. YI. Mssxees, ZHOU Yan-kun translate. X-ray identification bulletin for minerals [M] // ZHOU Yan-kun. Beijing: China Industry Press, 1965.
- [38] Elisabeth West FitzHugh. 亚洲古代颜料——福布斯奖 (Forbes) 获奖讲演 [M] // 何流译. 中国文物研究所编. 文物保护研究. 第三辑 2005: 111-117.
FitzHugh E W. Ancient Asia pigments [M] // HE Liu. Conservation Studies, Vol. 3 2005: 111-117.
- [39] 高汉玉. 长沙马王堆一号汉墓出土纺织品的研究 [M]. 北京: 文物出版社, 1980: 114-125.
GAO Han-yu. Studies of textiles excavated from Mawangdui Tomb No. 1, Changsha [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 1980: 114-125.

Lead-containing pigments in ancient murals and polychrome sculptures from the northwest China

ZHOU Guo-xin

(North Coatings Industry Research and Design Institute, Lanzhou 730020, China)

Abstract: The article introduces nine lead-containing pigments discovered in northwest China: lead white, phosgenite, leadhillite, anglesite, cotunite, laurionite, pyromorphite, mimetesite and lead sulfide. These pigments have long history of application in China. These pigments could come from mineral sources although they might be man-made. Various lead-containing pigments were found in Tiantishan Grotto. Pyromorphite and mimetesite are characteristic pigments used in Maijishan Grotto.

Key words: Grotto; Mural; Polychrome sculpture; Pigment; White lead; Anglesite; Cotunite; Laurionite; Phosgenite; Pyromorphite; Mimetesite; Galenite; Leadhillite

(责任编辑 谢 燕)