

## 陶寺遗址陶器彩绘颜料的光谱分析

李乃胜<sup>1</sup>, 杨益民<sup>2</sup>, 何 弩<sup>3</sup>, 毛振伟<sup>4</sup>

1. 中国文化遗产研究院, 北京 100029
2. 中国科学院研究生院科技史与科技考古系, 北京 100094
3. 中国社会科学院考古研究所, 北京 100710
4. 中国科技大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026

**摘 要** 利用拉曼光谱结合 X 衍射和红外光谱物相检测方法, 对山西襄汾县陶寺遗址出土陶器的表面含量极少的彩绘颜料及其胶结物质的物相结构进行了分析鉴定。结果表明, 红色矿物颜料, 白色矿物颜料保存都较为完好, 未发生显著的变化, 分别为朱砂 ( $\text{HgS}$ ) 和碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) 无机矿物, 此外红外光谱的分析结果表明红色颜料是通过熟石灰 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 胶结材料胶结到陶器表面的, 碳酸钙的形成应当是熟石灰长期吸收空气中的二氧化碳的结果。这一研究表明微拉曼光谱和红外光谱分析技术非常适合考古发掘中含量较少的彩绘颜料的科学鉴定, 较 X 衍射的物相鉴定更为简洁明了; 另外朱砂中并未发现石英矿的伴生, 这一结果或可表明早在 4000 年前的陶寺先民已掌握朱砂颜料的合成技术。

**关键词** 拉曼光谱; 彩绘颜料; X 衍射

**中图分类号**: P5; K876.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)04-0946-03

### 引 言

我国古代的能工巧匠创造了丰富的色彩绚丽的彩绘文物, 这些文物往往与宗教礼制息息相关, 并蕴含着上古时期人们认知构图丰富的信息, 因此而成为中国古代文明的重要组成部分, 具有极为重要的历史、文化、艺术和科学价值。分析研究古代彩绘颜料是科技考古学和文物保护学的重要内容, 可为探索古代颜料技术的发展、研究相关保护方案提供有不可或缺的信息。然而, 由于年代久远以及日益严重的污染和人为因素的破坏等, 作为彩绘文物的最主要部分——颜料, 常常会发生不同程度的变化, 甚至有的彩绘颜料残留的含量很少, 这为考古鉴定工作就带来了很大的困难。

拉曼及红外等光谱分析一直是研究有机及无机材料的一种有效的手段, 像近期关于碳材料及有机高分子的研究, 都有相关的报道<sup>[1, 2]</sup>。利用拉曼光谱对古颜料进行分析研究, 国内外也有许多这方面的研究报道<sup>[3, 4]</sup>, 由于拉曼光谱是以光子为探针, 可进行原位的无损检测, 因而成为一种十分有力的无损检测手段。特别是配有显微装置的拉曼光谱系统, 可进行空间分辨的原位无损检测, 为其他现代分析手段所不及。

本工作在 XRD、红外和拉曼光谱分析的基础上, 对陶寺

出土陶器表面含量极少的彩绘颜料的物相结构进行了分析还进行了颇为深入的分析和研究。

陶寺遗址位于山西襄汾县城东北 7 公里的塔儿山西麓, 面积约 300 万平方米。经考古发掘与探索, 多数考古学家认为陶寺遗址是中国黄河中游地区龙山时代陶寺文化的都邑性城址。据放射性  $^{14}\text{C}$  断代并经校正, 其年代约当公元前 2300—前 1900 年<sup>[5]</sup>。近年来, 陶寺遗址又先后发现早期、中期城址、中期大贵族墓葬及其墓地、宫殿区、祭祀区以及大型夯土建筑等, 陶寺文化中期城址面积为 280 万平方米<sup>[6]</sup>。这些重要发现对复原中国古代阶级、国家产生的历史, 具有重要的学术价值。另外在陶寺也出土了一定数量的带有彩绘颜料的器物, 在一些建筑物的表面还有绘有蓝彩, 因而对彩绘颜料的分析研究, 将有助于我们了解陶寺先民的彩绘工艺、彩绘原料等方面的信息。

### 2 实验方法与讨论

#### 2.1 实验仪器及测试样品

实验所使用的仪器包括: Panalytical 公司生产的帕纳科衍射仪, 其衍射计量范围是  $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

LABRAM-HR 型激光共焦显微拉曼光谱仪 (法国 JY 公

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-29

基金项目: 中国科学院知识创新方向性项目 (KJ CX-4) 和国家自然科学基金重点项目 (10135050) 资助

作者简介: 李乃胜, 1973 年生, 中国文物研究所副研究员 e-mail: lineas@126.com

司)。以氩离子激光器为光源,波长是 514.5 nm;日本 SHF-MADZU 公司产的 UV-365 型:紫外-可见近红外分光光度计。

实验分析的彩绘颜料由中国社科院考古研究所提供,选自陶寺城址中期小城内陶寺中期中型墓 05J THIT7464M32: 2 号双耳罐出土时附着在土上的红色和白色颜料,其实验编号分别为 TSSRHS1 (红色) 和 TSSRBS (白色)。此外,为了探讨红色胶接物质是如何胶接在陶器表面的,我们在显微镜下,用刀片从双耳罐红色部分刮下少许样品,注意深度达到陶器表面粘土层,以便保证在做红外光谱实验时,取到红色颜料和陶器表面之间的胶接层,样品编号为 JIWZ。另一件标本选择在同一墓地捣扰中型墓葬的扰墓坑 05J XTHT7464H33: 2 号小口折肩罐出土时土上附着的红色彩绘,其实验编号分别为 TSJXHS2。如图 1。

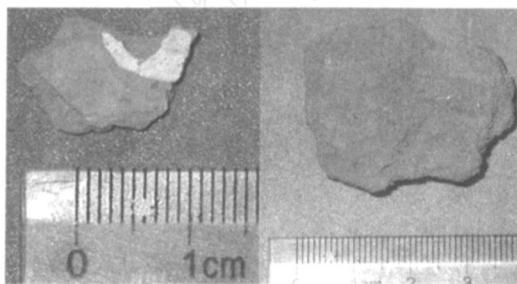


Fig 1 Pigment of samples

## 2.2 实验结果与分析

测试时,样品直接放置于显微镜下,只需很少量的样品即可。激发光为 He-Ne 激光器 6328 nm 线,激光器的输出功率为 5 mW,物镜为 50 ×,光斑尺寸为 1 μm。

图 2 为两种器物表面的红色颜料和白色颜料的拉曼光谱图,很明显白色颜料在波数为 1 085.9  $\text{cm}^{-1}$  处出现了碳酸钙的特征峰;同时也可发现两种器物表面的红色颜料的拉曼光谱图基本一致,它们均在波数为 251  $\text{cm}^{-1}$  处出现了朱砂<sup>[7]</sup> (HgS) 的特征峰,但朱砂的次特征峰却不太能清楚地出现。为此我们对双耳罐表面的白色和红色颜料用帕纳科衍射仪记录了 X 衍射图谱(见图 3),经检索可以确定双耳罐的表面均含有碳酸钙和朱砂这两种矿物的谱图,综合以上分析可以确定陶寺器物表面的红色和白色颜料分别为朱砂和碳酸钙矿物。

研究表明天然矿物朱砂通常与石英等矿物伴生<sup>[8]</sup>,而陶寺朱砂的拉曼光谱图中,并未在波数为 461  $\text{cm}^{-1}$  处发现石英的特征峰,这表明很有可能陶寺先民已掌握了朱砂的合成技术。在陶寺早、中期大中型墓葬中,出土了一定数量的彩绘陶器,其表面的与本文所测标本红彩相同;大中型墓葬棺内普遍铺朱砂;陶寺晚期居址中还可可见涂朱砂陶片和朱砂书写文字的陶片等,这些也从一个侧面反映这种红色颜料的使用范围和使用量是非常广泛的。并且从朱砂的研磨粒度和细度来看都是令人叹为观止的。根据史料记载,东汉以后,随着炼丹术的发展人们对无机化学反应的认识提高到了一个新的

水平,才开始人工合成硫化汞,古时称人造的硫化汞为银朱或紫粉霜<sup>[9]</sup>,如若可以确定陶寺遗址发现的这种彩绘颜料确为人工合成的颜料的话,那么这在彩绘发展史中应是一项了不起的创举,当然这还有待于我们进一步深入研究和相应的考古发掘资料来证实。

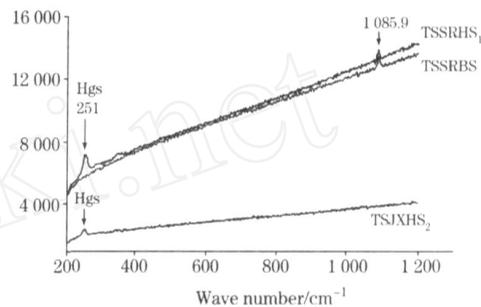


Fig. 2 Raman spectrum of pigment

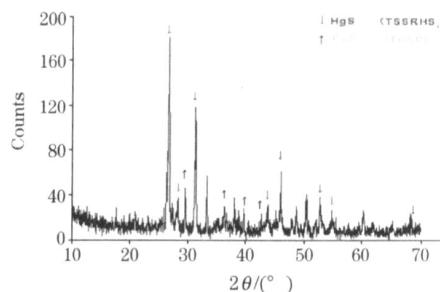


Fig. 3 XRD pattern of red pigment

另外,从样品 JIWZ 红外光谱的分析结果(图 4)可以明显发现波数大约为 1 440, 878, 712  $\text{cm}^{-1}$  处则出现了  $\text{CaCO}_3$ <sup>[10]</sup> 的特征峰;而波数大约为 1 083, 1 035, 797, 778, 693, 516, 467.8, 395, 373  $\text{cm}^{-1}$  等处则出现了  $-\text{SiO}_2$ <sup>[11]</sup> 的特征峰。不难理解  $-\text{SiO}_2$  的出现应当是陶器表层中的粘土,而  $\text{CaCO}_3$  的出现,则应当是红色颜料和陶器表面之间的胶结物质,我们知道熟石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是一种良好的胶结材料,这应当是在器物着色前,首先在陶器表面涂抹一层熟石灰,然后再在其表面涂抹红色颜料,而熟石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  长期暴露在空气中吸收  $\text{CO}_2$  后,则变为  $\text{CaCO}_3$ ,故检测结果为方解石,所以我们认为陶寺红色颜料和器物表面之间的胶结材料为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

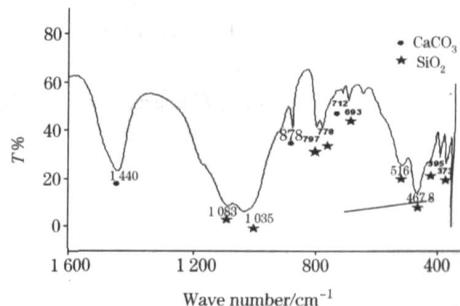


Fig 4 IR spectrum of cementation material

### 3 小 结

以上工作表明,陶寺出土陶器表面含量极少的彩绘颜料,红色,白色,矿物颜料保存都较为完好,未发生显著的变化,分别为朱砂和碳酸钙,且红色颜料是通过熟石灰胶接到陶器表面的,这一研究表明微拉曼光谱和红外光谱分析

技术非常适合考古发掘中含量较少的颜料鉴定,较 X 衍射的物相鉴定更为简洁明了;另外朱砂中并未发现石英矿的伴生,这一结果或可表明早在 4000 年前的陶寺先民已掌握朱砂颜料的合成技术,当然这还有待于我们进一步深入研究和相应的考古发掘资料来证实。

致谢:本工作还受到中国文物研究所内自主课题—中国早期建筑材料预研究课题经费的资助,在此一并表示感谢!

### 参 考 文 献

- [ 1 ] ZHENG Rui-ting, CHENG Guo-an, ZHAO Yong, et al(郑瑞廷,程国安,赵 勇,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1071.
- [ 2 ] LIU Zhi, LIU Xin-hai, ZHAO Ying, et al(刘 智,刘新海,赵 莹,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 33.
- [ 3 ] Lyon L A, Krating C D, Fox A P, et al. Anal. Chem., 1998, 70: 341.
- [ 4 ] Clark R J H. Chemical Society Review, 1995, 24: 187.
- [ 5 ] LI Fa-jun(李法军). Stories of Relics(文物春秋), 2001, (4): 8.
- [ 6 ] HE Nu(何 弩). China Cultural Relics News(中国文物报), 2004, 9: 3.
- [ 7 ] Robin J H Clark, Peter J Gibbs. Journal of Archaeological Science, 1998, (25): 621.
- [ 8 ] ZUO Jian, ZHAO Xi-cheng, WU-ruo, et al(左 健,赵西晨,吴 若,等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2002, 14: 164.
- [ 9 ] GONG Jian-pei(龚建培). Journal of Nanjing Art Institute(南京艺术学院学报), 2003, (4): 80.
- [ 10 ] PENG Wei-shi(彭文世). Infrared Spectrogram Volume(红外光谱图集). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1982. 112, 146.

## Spectral Analysis of Ceramic-Painting Pigments from Taosi Site

LI Nai-sheng<sup>1</sup>, YANG Yi-min<sup>2</sup>, HE-Nu<sup>3</sup>, MAO Zhen-wei<sup>4</sup>

1. China National Institute of Cultural Property, Beijing 100029, China
2. Department of Social Sciences, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100710, China
4. The Laboratory of Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

**Abstract** Based on the analysis of Raman, IR spectroscopy and XRD methods, the structure of the different pigments and bond in red pigment in the ceramic from Taosi site in Xiangfeng county, Shanxi province was analyzed. It is very prominent that both red and white pigments have been well preserved. The red pigment was identified as HgS, while white pigment is CaCO<sub>3</sub>, and the bond in red pigment is CaCO<sub>3</sub>, which was made from white lime, and the reasons for its formation is because of carbon dioxide in air, which was absorbed by white lime over long history. Moreover, it was indicated that the Raman and IR spectra are more effective for identifying the ancient pigments in very few quantities than XRD. Furthermore, the fact that quartz was un-found in vermilion, suggested that the technique for synthetic vermilion might have been known in 4 000 years ago in Taosi site.

**Keywords** Raman spectroscopy; Coloured drawing; XRD

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 29, 2006)