

山西南部新石器时代末期彩绘陶器颜料的科学分析

王晓毅¹ 南普恒¹ 金普军²

(1. 山西省考古研究所, 山西 太原市 030001; 2. 陕西师范大学, 陕西 西安市 710062)

关键词: 山西南部 新石器时代末期 彩绘陶器 颜料 陶寺 下靳 清凉寺

摘要: 利用扫描电镜及其附带的能谱仪对山西南部三处新石器时代末期遗址或墓地出土陶器表面的彩绘颜料进行了显微元素分析,并结合激光拉曼、X射线衍射及红外三种微损结构分析技术对元素分析结果进行了验证。分析结果显示,红色颜料均为朱砂,白色颜料为方解石,黑色颜料为石墨,绿色颜料为孔雀石。在此基础上,结合相关文献,对此地区颜料的使用情况进行了探讨。

KEY WORDS: Southern Shanxi Late Neolithic Age Polychrome pottery Pigment Taosi site Xiajin Site Qinglian-gsi site

ABSTRACT: This study employs SEM-EDS in combination with Raman, IR and XRD to analyze the chemical and micro-structure of pigments on polychrome ceramics from three sites in southern Shanxi dating to the Late Neolithic Age. According to the scientific analyses, results can be concluded as follows: the red pigment was made of cinnabar (HgS), while white, black and green pigments were made of calcite (CaCO₃), graphite (C) and malachite (Cu₂(OH)₂CO₃) respectively. Furthermore, the author discuss the patterns of pigment employment in this region during the Late Neolithic Age according to the scientific analyses and previous scholarship.

新石器时代的山西南部地区在文明起源、夏文化探索等诸多研究课题中具有重要的学术地位,该地区的多处遗址中发现了彩绘陶器。为进一步了解此地区先民对矿物颜料的认知和使用情况,本文利用扫描电镜及其能谱仪、显微拉曼光谱、X射线衍射及红外光谱分析技术对襄汾陶寺遗址、临汾下靳墓地、芮城清凉寺墓地三处新石器时代末期遗址或墓地出土彩绘陶器的颜料进行了元素及结构分析。在此基础上,结合相关研究成果,对该地区新石器时代末期彩绘颜料的使用情况进行了分析和探讨。

一、分析样品及其考古学背景

陶寺遗址位于襄汾县城东北约15华里,塔儿山西麓,C¹⁴测年为距今4500~3900年^[1],总面积达300多万平方米^[2]。下靳墓地位于临汾市区西南约10公里处,东南距陶寺遗址约25公里,遗址的年代与陶寺遗址的早期接近^[3]。清凉

寺墓地位于运城市芮城县东北部,东北距陶寺约148公里,年代距今4500~4300年,年代也与陶寺遗址早期接近^[4]。

实验分析的样品分别采自以上三处遗址或墓地,详细情况如表一所示。

二、实验部分

1. 扫描电镜分析

扫描电镜以电子束为光源进行物体表面显微形貌分析和微区的成分分析。此次分析所用的仪器为FEI公司生产的Quanta200型环境扫描电子显微镜,测试条件为高真空模式 6×10^{-4} Pa,加速电压20kV,分辨率3.5nm。

首先,用酒精对四块测试样品进行简单的表面清洗。晾干之后,将其放入扫描电镜样品仓进行表面形貌分析,同时对部分位置进行微区成分分析。分析结果详见图一及表二。

2. 拉曼光谱分析

表一 彩绘陶样品详细情况

编号	器物名称	颜料颜色	出土地点	时代
2005JXTIIT7464H30(M)	彩陶罐	红、白、黑	襄汾陶寺	陶寺中期
98XAM085	彩陶瓶	红	临汾下靳	庙二晚期
04M146: 6	彩陶	绿	芮城清凉寺	庙二晚期
04M79: 12	彩陶罐	红	芮城清凉寺	庙二晚期

拉曼光谱是利用光的散射现象来反映物质分子振动和转动特征的光谱分析技术,其对物质的结构和成分十分敏感,是一种十分有效的无损结构检测手段。本次测试所使用的仪器为美国 ThermoNicolet 公司的 ALMEGA-TM 型激光拉曼光谱仪,测试条件为:激光波长 532nm,实验测量精度 2cm^{-1} ,扫描次数 64 次,位移范围 $100 \sim 3000\text{cm}^{-1}$;首先,对四块彩绘陶器样品进行简单的表面清理,之后将其置于激光拉曼光谱仪下进行测试分析,分析结果详见图二。

3. X 射线衍射及红外光谱分析

X 射线衍射和红外光谱均与物质的分子结构密切相关,是研究矿物成分和结构构造的有效手段。此次分析所使用的仪器为:日本 Rigaku 公司的 D/Max-3c 型全自动 X 射线衍射仪,X 射线管压 40KV,管流 40mA, 2θ 扫描范围 $10 \sim 70^\circ$,连续扫描。美国 ThermoNicolet 公司生产的 Ava-

tar360E. S. P. FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片法进行制样,测试条件为光谱范围 $400 \sim 1500\text{cm}^{-1}$,扫描次数 32 次。

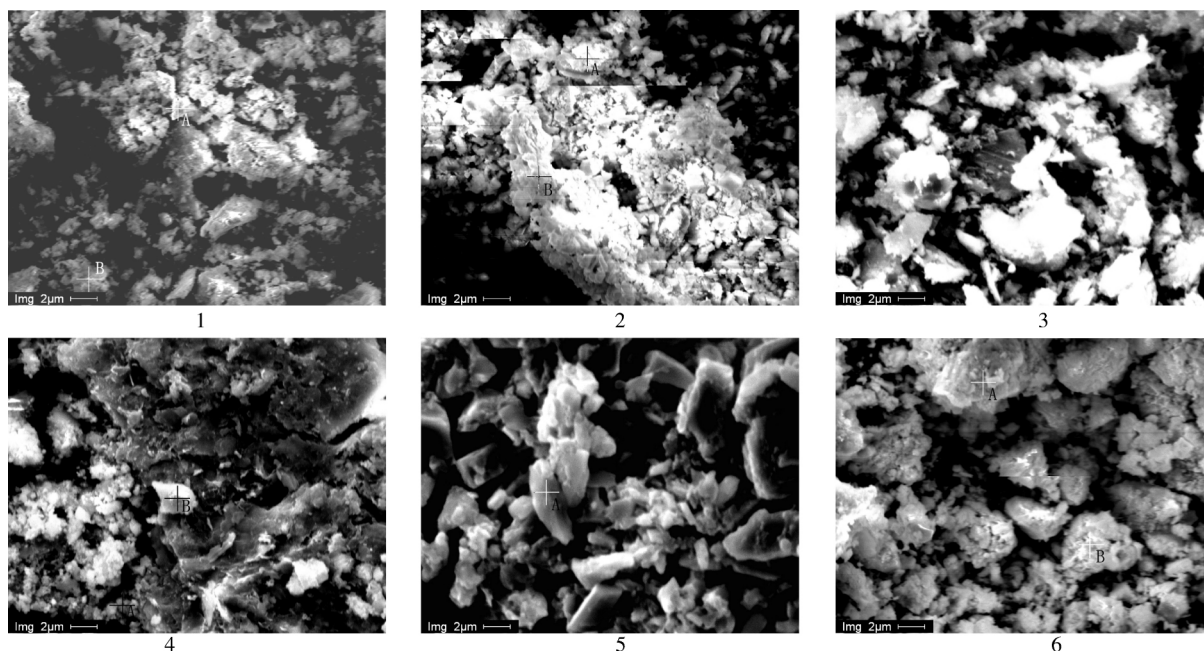
需说明的是,由于 X 射线衍射和红外光谱分析均需采集少量样品,为保护文物,仅对脱落的陶

寺遗址彩绘陶器的白色颜料、清凉寺墓地彩绘陶器的绿色颜料进行了分析,结果详见图三。

四、讨论

1. 显微形貌及微区成分分析

显微形貌分析(图一)显示:陶寺和清凉寺红色颜料中有许多微小的厚板状颗粒,如图一(1)中的 A 点和图一(6)中 A 点及 B 点所示。下靳红色颜料中有许多不规则的粒状集合体或致密小块状颗粒,如图一(4)中 A 点所示。从成分数据可以看出(表二),这些位置 Hg 元素的含量均非常高,同时还含有一定量的 S 元素,表明其显色物相应为朱砂(HgS)。至于个别样品(如下靳样品中 B 点位置)中存在的 C、O、Si、Ca 等元素,可能是土壤中石英(SiO_2)和方解石(CaCO_3)



图一 彩绘陶器颜料显微形貌及元素分析测试点

1~3. 陶寺遗址红、白及黑色颜料 4. 下靳墓地红色颜料 5~6. 清凉寺墓地绿色及红色颜料

表二 彩绘陶器颜料的微区元素分析数据(Wt%)

类别	颜料颜色	测试方式	元素															
			C	O	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Hg	Na	As	Mg	Cu	Ti	Mn
陶寺	红色	面扫描	17.77	18.1	1.88	7.35	1.65	3.8	0.88	3.92	2.05	42.61						
		A点		2.75		0.61		9.54				87.1						
		B点	13.71	26.73	1.33	4.23	10.36	1.38	0.63	20.97	1.84	17.35	0.59	0.87				
	白色	面扫描	18.15	42.47	0.82	1.58				36.99								
		A点	32.12	25.97	0.71	1.24				39.95								
		B点	17.67	35.19	1.33	1.95				43.86								
黑色	面扫描	35.58	37.09	6.77	12.03			1.70	1.70	4.42				0.72				
下靳	红色	面扫描	10.92	29.97	5.89	11.69			1.85	9.55		19.7			1.49		0.73	8.21
		A点	8.91	13.56	1.98	2.5		2.35		12.04	3.38	49.51				0.36		5.4
		B点	17.57	41.22	1.33	1.59			0.21	37.5					0.58			
清凉寺	绿色	点扫描	22.6	17.43	0.44	0.83				1.04						57.67		
	红色	面扫描	12.12	7.63	0.53	1.3			5.68		1.68	1.35	69.71					
		A点	6.61	3.51	0.46	1.03			6.42		2.16	1.22	78.59					
		B点	5.73	4.03	0.72	1.65			4.79		1.05	3.5	78.54					

的污染所致,不是主要的显色物相。几千年的地下埋藏,样品中含有一定量的土壤污染物也是可以理解的。

陶寺白色颜料的显微形貌呈无定形的非晶态,无固定的形状(见图一 2)。其成分分析的结果(表二)显示,样品中 C、O、Ca 三种元素的含量较高, Si、Al 元素的含量则相对较少,说明其显色物相应为方解石(CaCO_3)。值得注意的是,显微形貌分析显示这些 CaCO_3 并不具有典型的晶体外形,说明该白色颜料的制作并不是将碳酸钙基料研磨后涂饰而成,而很可能是先将石灰石灼烧为氧化钙,再以石灰水的形式涂饰于陶器表面。由于与空气中的二氧化碳发生化学反应,而缓慢转变为碳酸钙。陶寺遗址早期文化遗存的发掘中,曾在 II H₃ 内清理出一块长近 40、宽 30 余、厚 4cm 左右滤过的石灰膏,其质地纯净,结构细腻,经鉴定,主要成分为碳酸钙,推测系沉淀的石灰膏【 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 】吸附空气中的二氧化碳而形成^[2]。结合此次分析的陶寺白色颜料,当时发现的那块质地纯净、细腻的石灰膏很可能与白色颜料有关。

陶寺黑色颜料中有很多细微的片状或层状颗粒(图一 3)。面扫描成分分析(表二)表明 C

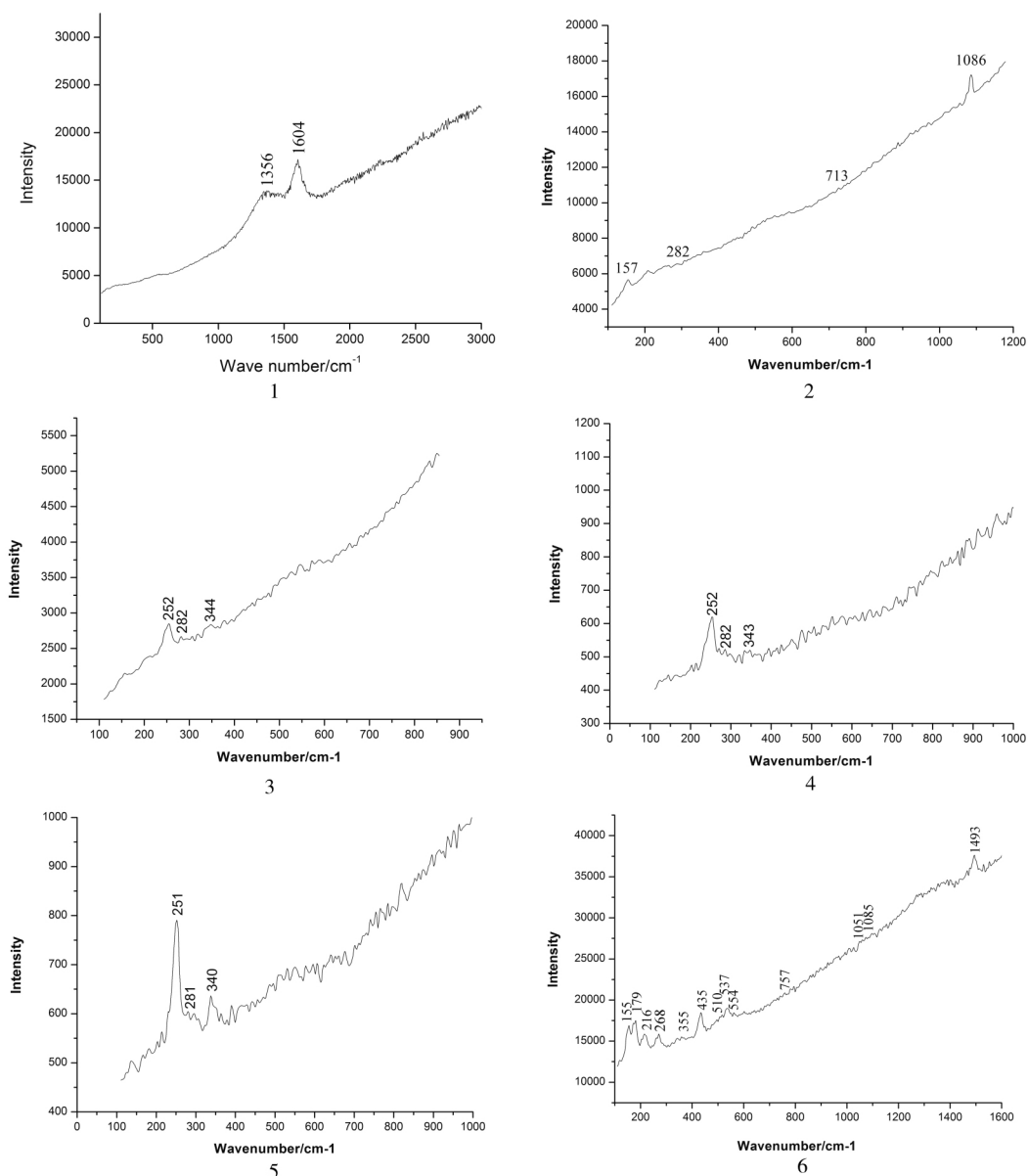
含量高达 35.58% (wt%),说明其显色物相应为石墨,一定含量的 O、Si、Al、Fe 等可能是土壤中的粘土矿物。

清凉寺绿色颜料中有许多微小的柱状或针状晶体(见图一 5)。元素分析显示其 C、O、Cu 三种元素含量较高(表二),其他元素含量则相对较低,结合其绿色的外观,其显色物相很可能是古代常用的绿色矿物颜料孔雀石。

2. 物相组成分析

陶寺遗址彩绘陶器的黑色颜料在 1604, 1356 cm^{-1} 处出现了拉曼吸收峰,如图二(3)所示。这和石墨的拉曼吸收峰非常相似,比对前人的相关研究成果^[5-7],可以判定此黑色颜料的矿物组成为石墨;陶寺遗址彩绘陶器红色颜料的拉曼图谱(图二,1)在 344, 282, 252 cm^{-1} 处出现了拉曼吸收峰,结合相关文献^[8-11],其与朱砂的拉曼峰极其相似,可以判定其矿物组成应为朱砂;图二(4、5)分别为临汾下靳墓地和芮城清凉寺墓地彩绘陶器红色颜料的拉曼光谱图。其分别在 343, 282, 252 和 340, 281, 251 cm^{-1} 处出现了朱砂的拉曼特征峰^[8-11],结合扫描电镜的分析结果,可以判定其矿物组成均为朱砂。

陶寺遗址彩绘陶器表面白色颜料的拉曼图



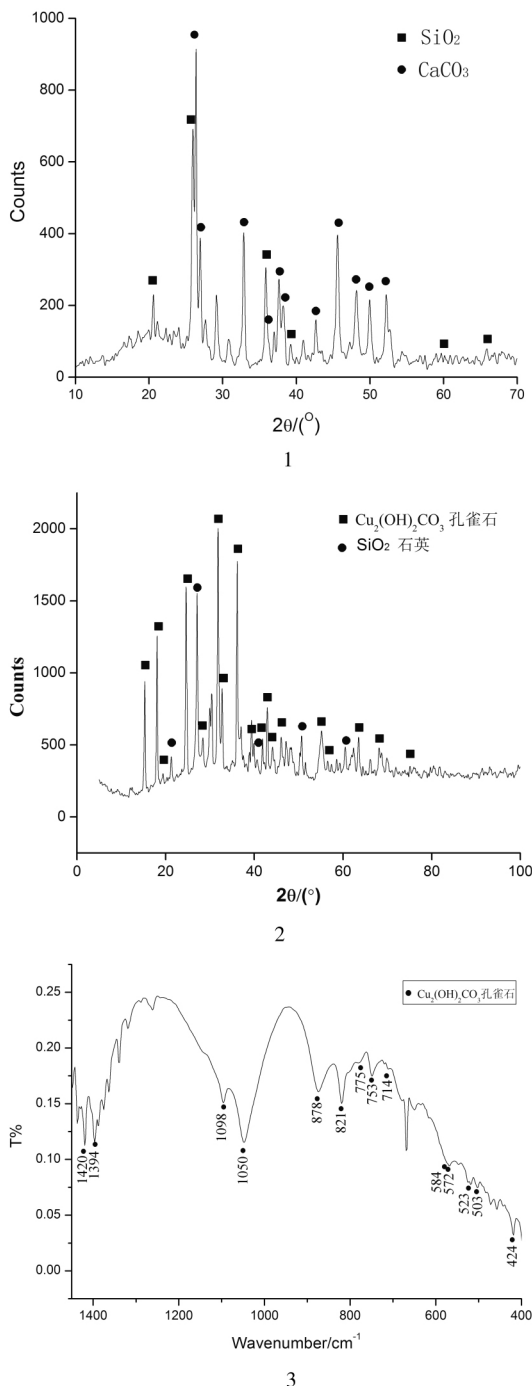
图二 彩绘陶器颜料拉曼光谱图谱

1~3 陶寺遗址红、白及黑色颜料 4 下新墓地红色颜料 5~6 清凉寺墓地红色及绿色颜料

谱如图二(2)所示,其在 1086, 713, 282, 157 cm^{-1} 处出现了微弱的拉曼吸收峰,这和方解石(CaCO_3)的拉曼吸收峰^[12-15]近似,初步判断其矿物组成为方解石。为进一步确认其结构组成,将脱落的小块样品又进行了 X 射线衍射分析(图三 1),发现确有 CaCO_3 存在,衍射结果中出现的石英应是土壤污染所致,这也与成分分析中较高含量的硅、氧等元素相吻合(表二)。

图二(6)为芮城清凉寺墓地绿色颜料的拉

曼光谱图,其在 1493, 1085, 1051, 757, 554, 537, 510, 435, 355, 268, 216, 179, 155 cm^{-1} 处出现了微弱的拉曼吸收峰,结合相关拉曼分析数据^[10-11],应属孔雀石的拉曼吸收峰,初步判定其矿物组成为孔雀石。同时,衍射图谱(图三 2)显示绿色颜料含有孔雀石和石英两种矿物。其红外分析结果(图三 3)也显示在 1420, 1394, 1098, 1050, 878, 821, 775, 753, 714, 584, 572, 523, 503, 424 cm^{-1} 处出现了孔雀石的红外特征



图三 彩绘陶器颜料的 X 射线衍射图谱及红外光谱图谱

1. 陶寺遗址白色颜料 XRD 图谱
2. 清凉寺墓地绿色颜料 XRD 图谱
3. 清凉寺墓地绿色颜料 IR 图谱

峰^[16]。结合显微形貌(图一 5)和元素成分分析(表二),可以确认此件绿色颜料的矿物组成当为孔雀石无疑。

3. 相关问题探讨

关于山西南部地区新石器时代的彩绘颜料,仅查阅到两篇研究文献,其研究对象均为陶寺遗址出土的彩绘器物。一篇为李乃胜等利用拉曼光谱对一件陶器出土时附着在土上的红色和白色颜料的物相鉴定,表明红色和白色颜料分别为朱砂和方解石^[17]。另一篇为李敏生等利用 AES 和 XRD 对 13 件彩绘陶和 23 件彩绘漆木器上红、绿、白、黄色颜料的物相鉴定,其研究表明红色颜料多为朱砂,绿色颜料为孔雀石、白色颜料为方解石^[18]。从其所分析的样品列表中^[18]可以看出,红色颜料朱砂使用范围很广,陶器和木器上均用其作为红色颜料进行彩绘,而白色颜料方解石和绿色颜料孔雀石则主要用于陶器的彩绘,在漆木器上使用则相对较少。此外,陶器上多见以红白两种颜色绘出的折带或几何形图案。然而遗憾的是,作者并未说明其标本所属墓葬的年代。结合发掘简报^[19],其标本所属时代应为陶寺早期。此次检测的陶寺彩绘颜料为陶寺中期,时代略晚于李敏生等分析的标本,但器物绘彩的方式确与早期类似,也是用红白彩绘出的几何图案。颜料分析的结果也与前人分析结果基本相同,红色颜料为朱砂,白色为方解石。这说明陶寺早中期,先民已普遍使用朱砂、方解石分别作为红色和白色颜料对陶器进行彩绘装饰,这也是陶寺陶器彩绘的一大特色。除此之外,陶寺先民还大量使用朱砂对木器进行彩绘,这说明此时期朱砂获取十分便利和容易,其来源很值得认真探索。

下靳墓地和清凉寺墓地标本的时代比此次分析的陶寺标本稍早,与李敏生等分析的标本时代接近,红色颜料为朱砂,绿色颜料为孔雀石。说明在庙底沟二期文化时期,山西南部普遍使用朱砂和方解石来对陶器进行彩绘装饰。但从目前的资料来看,此时期绿色颜料孔雀石的使用并不多,仅在陶寺遗址早期和清凉寺墓地出土的少量陶器上有所发现。

五、结论

结合以上分析结果可以看出,三处遗址或墓地彩绘陶器表面的颜料均为无机矿物颜料,红色颜料均为朱砂;陶寺遗址白色颜料为方解石,黑色颜料为石墨;清凉寺墓地绿色颜料为孔雀石。

至迟在新石器时代末期,山西南部地区已经

使用朱砂、方解石分别作为红色、白色对陶器进行彩绘装饰,但以孔雀石作为绿色颜料则使用较少。说明此时期,先民对朱砂和方解石的认知程度高于孔雀石。

三个遗址或墓地中,彩绘陶器的出现并不普遍,仅在少量的高等级墓葬中出现,与之共出的还有制作精美的玉器及其他规格较高的随葬品。说明,在这一时期,虽然对矿物颜料已有一定程度的认知,且已熟练掌握了陶器彩绘技术,但彩绘陶器的拥有者仍是少数社会上层。

[1] 李法军. 陶寺居民人类学类型的研究[J]. 文物春秋, 2001(4).
 [2] 中国社会科学院考古研究所山西工作队, 临汾地区文化局. 山西襄汾县陶寺遗址发掘简报[J]. 考古, 1980(1).
 [3] 下靳考古队. 山西临汾下靳墓地发掘简报[J]. 文物, 1998(12).
 [4] 山西省考古研究所等. 山西芮城清凉寺新石器时代墓地[J]. 文物, 2006(3).
 [5] 张尚欣, 朱剑等. 阿尔寨石窟壁画颜料的拉曼光谱分析[J]. 南方文物, 2009(1).
 [6] 左健, 赵西晨等. 汉阳陵陶俑彩绘颜料的拉曼光谱分析[J]. 光散射学报, 2002(3).
 [7] 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, Spectrochimica, Acta Part A 57, pp. 1491 ~ 1521.
 [8] I. M. Bell, R. J. H. Clark, P. J. Gibbs, 1997. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre - ~ 1850

AD). Spectrochim, Acta Part A 53, pp. 2159 - 2179.
 [9] Lucia Burgio, Robin J. H. Clark, 2001. 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. Spectrochimica, Acta Part A 57, pp. 1491 ~ 1521.
 [10] M. Bouchard, D. C. Smith, 2003. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. Spectrochim, Acta Part A 59, pp. 2264.
 [11] 同[8].
 [12] 同[7].
 [13] R. Frech, E. C. Wang, J. B. Bates, 1980. The i. r. and Raman spectra of CaCO₃ (aragonite), Spectrochim. Acta, 36A, pp. 915 ~ 919.
 [14] 左健, 许存义. 古壁画、陶彩颜料的拉曼光谱分析[J]. 光散射学报, 1999(3).
 [15] H. N. Rutt, J. H. Nicola, J. Phys. C, 1974. Raman spectra of carbonates of calcite structure. Solid State Phys, 7, pp. 4522.
 [16] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 154.
 [17] 李乃胜, 杨益民, 何鸳等. 陶寺遗址陶器彩绘颜料的光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008(4).
 [18] 李敏生, 黄素英, 李虎侯. 陶寺遗址陶器和木器上彩绘颜料鉴定[J]. 考古, 1994(9).
 [19] 中国社会科学院考古研究所山西工作队, 临汾地区文化局. 山西襄汾县陶寺遗址发掘简报[J]. 考古, 1983(1).

(责任编辑 张鹏程)

(上接 50 页)

[9] 陕西省考古研究院. 陕西高陵杨官寨遗址发掘简报[J]. 考古与文物, 2011(6).
 [10] 北京大学考古学系, 中国社科院考古研究所. 华县泉护村[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
 [11] 郑洪春, 穆海亭. 陕西长安花楼子客省庄二期文化遗址发掘[J]. 考古与文物, 1988(5-6).
 [12] 商县图书馆, 西安半坡博物馆等. 陕西商县紫荆遗址发掘简报[J]. 考古与文物, 1981(3).
 [13] 王伟林. 试论泉护二期文化[J]. 考古与文物, 2011(6).
 [14] 同[3].
 [15] 靳松安. 河洛与海岱地区考古学文化的交流与融合[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
 [16] 沈华强. 试论屈家岭文化的地域类型[J]. 考古与文物, 1986(2).
 [17] 郑州市文物考古研究所. 郑州大河村[M]. 北京: 科学出版

社, 2001.
 [18] 北京大学考古文博学院. 洛阳王湾[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002.
 [19] 河南省文物研究所等. 浙川下王岗[M]. 北京: 文物出版社, 1989.
 [20] 中国科学院考古研究所. 京山屈家岭[M]. 北京: 科学出版社, 1965.
 [21] 中国社会科学院考古研究所. 青龙泉与大寺[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
 [22] 许永杰. 距今五千年前后文化迁徙现象初探[J]. 考古学报, 2010(2).

(责任编辑 张鹏程)