

文章编号:1005-1538(2020)05-0094-04

汉阳陵东阙门出土黑色颜料的科学分析

孙 凤^{1,2}, 吴萌蕾¹, 孙满利¹, 赵西晨³

(1. 西北大学文化遗产学院, 陕西西安 710069; 2. 陕西省文物保护研究院, 陕西西安 710075;
3. 陕西省考古研究院, 陕西西安 710054)

摘要: 为了科学分析汉阳陵东阙门西壁黑色颜料的组成和进一步探讨汉代皇陵颜料的使用状况, 采用超景深显微观察、扫描电镜能谱(SEM-EDS)以及面扫描技术、X射线衍射(XRD)等测试方法, 结合文献资料进行了科学分析鉴定与深入探讨。结果表明该黑色成分是氧化铜, 应是原先含铜的蓝绿色颜料经过火烧氧化后所造成, 属后呈现色彩。这一结果为后续彩绘类文物颜料鉴定提供科学思维, 即不仅使用现代分析测试手段分析鉴定当前状态下的颜料种类, 还应结合文物所处的环境变化, 科学系统地指明其色彩呈现形式。另外, 实验中使用的扫描电镜能谱面扫描技术可清楚确认颜料颗粒的分布情况, 在微观分析颜料颗粒方面具有不可比拟的优越性。

关键词: 汉阳陵; 东阙门; 黑色颜料; 氧化铜; 后呈现色彩; 面扫描技术

中图分类号: K878.8 **文献标识码:** A

0 引言

据人类考古学的研究发现, 黑色和红色是人类最早使用的颜色。在早期的彩陶和岩画都可以看到先民使用黑色颜料的痕迹。这说明, 人类很早就认识黑色, 而且有意地在使用黑色颜料了。古代使用黑色颜料多以炭黑为主。在汉墓壁画中, 黑色主要有4种^[1], 即松烟、炭黑、石墨、漆。此结论依据目前所发现的70余座汉代壁画墓, 尤其以今河南、陕西、陕西、内蒙古等黄河流域地区的汉代壁画墓为研究对象。例如: 陕西旬邑县百子村东汉壁画墓大量使用炭黑作为黑色颜料; 汉武帝茂陵出土的彩绘陶俑3741表面的黑色即炭黑; 咸阳杨家湾汉墓出土的骑兵俑82-1后袍表面黑色颜料也是炭黑^[2]; 汉阳陵彩绘陶俑中的黑色是无定型炭黑^[3]。

然而, 现如今人们直观看到的色彩分为以下3种形式^[4]。1) 原呈现色彩, 即古代使用色彩的原貌; 2) 后呈现色彩, 即文物发现及发掘后, 由于保存条件及多种因素下呈现出些许变化的色彩; 3) 人为呈现色彩, 即文物经考古部门发掘修复后呈现出的颜色。

本工作的研究对象位于汉阳陵东阙门夯土墙西侧柱槽下散落的表面带有黑色颜料的彩绘样块, 见图1, 周围存在明显火烧痕迹。使用超景深显微观察、扫描电镜能谱(SEM-EDS)及其面扫描技术、X射线衍射(XRD), 结合文献资料综合分析研究该黑色成分, 并指明其色彩呈现形式。为西汉皇家帝陵的颜料使用情况新增一例, 并且为后续彩绘类文物颜料鉴定提供科学思维, 即应考虑文物历年来所处的环境变化, 科学鉴定其色彩呈现形式。

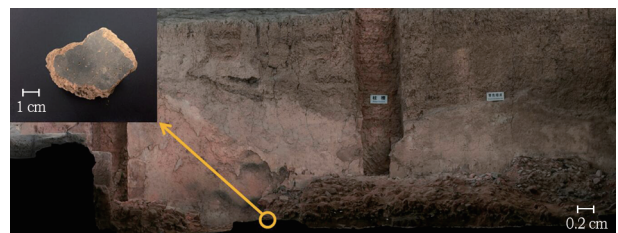


图1 表面带有黑色颜料的土块样品及其出土位置

Fig.1 Sample with black pigment and its location in the site of the Eastern Gate Tower of Han Yang Mausoleum

1 实验仪器

1.1 超景深三维视频显微系统

日本浩视公司 KH-7700 型超景深三维视频显

收稿日期:2018-10-30; 修回日期:2020-04-14

基金项目:教育部人文社会科学研究青年基金项目资助(18YJCZH154), 中国博士后科学基金面上项目资助(2017M613182), 陕西省教育厅哲学社会科学重点研究基地项目资助(16JZ070), 西北大学科学研究基金项目资助(15NM25)

作者简介:孙 凤(1986—), 女, 2014年博士毕业于西北大学材料化学专业, 西北大学文化遗产学院讲师, E-mail: sunfeng@nwu.edu.cn

微系统采用先进的金属卤素冷光源,放大倍数0~7 000倍,具有多种测量模式(2D、3D图像)。使用各种透镜和适配器,用于颜料表面及横切面的微观结构的观察和分析。

1.2 扫描电子显微镜和能谱分析仪

捷克TESCAN公司生产的VEGA 3XM钨灯丝型扫描电镜,结合美国EDAX公司制造的Genesis 2000XMS型X射线能谱仪,观察样品的微观结构、测试物质元素组成。为防止污染样品,实验时未进行金属膜喷镀直接进行观察。

1.3 X射线衍射仪

日本理学Smartlab转靶型X射线衍射仪。仪器最大功率为9 kW,金属铜转靶,标准Z样品台。测试条件:扫描范围5°~90°,步长0.01°,扫描速度10°/min,电压40 kV,电流150 mA。

2 结果与讨论

2.1 超景深显微系统观察结果

通过对汉阳陵东阙门遗址采集的黑色颜料彩块进行超景深显微系统观测,结果见图2。在150倍下发现其表面呈现均匀的黑色。在250倍下观察颜料的横切面断层,清晰可见颜料层直接附着在土层表面,颜料层厚度相对平均,最薄处有31.263 μm,最厚处达到50.325 μm。颜料层质地坚硬,较为致密,黑色分布均匀。

2.2 扫描电子显微镜和能谱分析

取一小块颜料样品粘在导电胶上,表面不做镀膜处理,使用扫描电镜(SEM)观察颜料层的微观结构,部分区域的二次电子像见图3。图3所示是对颜料层表面放大10 000倍后的结果,选取图中标示的9个点,分别进行能谱元素分析,结果如表1。

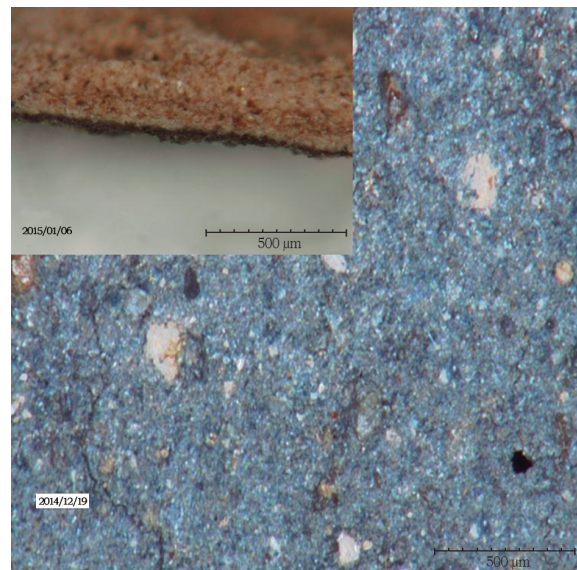


图2 颜料层表面放大150倍后的照片
(插图是其横切面放大250倍)

Fig. 2 Magnified picture of the pigment layer by 150 times

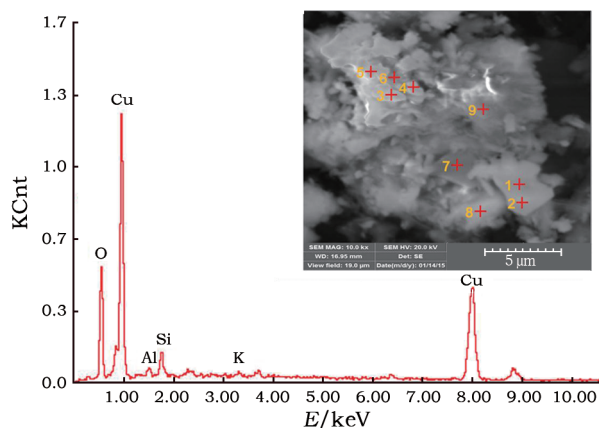


图3 颜料层部分区域的二次电子像和选取的9个点分布以及点6对应的能谱图

Fig. 3 SEM image of the pigment layer by 10 000 times showing nine points and EDS spectrum

表1 颜料样品的能谱分析结果

Table 1 EDS results of the pigment sample (%)

图3中分布点位置	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ba	Fe	Cu
1	13.33	31.66	2.96	—	6.51	18.02	—	1.45	23.39	—	2.68
2	15.73	44.05	—	1.35	4.96	13.95	—	1.16	16.45	—	2.35
3	15.79	43.68	—	2.01	5.43	1.67	0.51	1.46	—	—	29.45
4	14.58	44.45	1.76	2.38	5.67	1.23	—	0.97	—	—	28.95
5	6.95	46.09	1.08	—	5.06	1.61	—	1.19	—	—	38.02
6	—	42.40	—	2.49	5.43	—	0.55	—	—	—	49.13
7	16.18	17.64	—	—	7.89	3.27	—	8.79	—	11.63	34.60
8	25.06	29.03	3.16	1.72	12.71	1.43	3.52	2.27	—	12.20	8.89
9	16.06	39.76	2.50	4.00	10.20	3.05	1.24	9.23	—	2.35	8.18

注:“—”表示未检测到。

从各个点的原子相对含量可见,点 3、4、5、6、7 的 Cu 和 O 含量较高,并且 Cu:O \approx 1:1,非常有可能就是 CuO 颗粒。

另外,使用面扫描技术对颜料样品中含量较高的 Cu、O、Si、C、Ca 元素进行数据收集,结果见图 4。图中清晰可见 Cu 和 O 元素分布具有匹配对称性,而与其他元素无关,基本指示了 CuO 颗粒的分布情况。说明能谱分析中的面扫描技术在确认颜料颗粒分布情况具有不可比拟的优势,非常清晰直观。

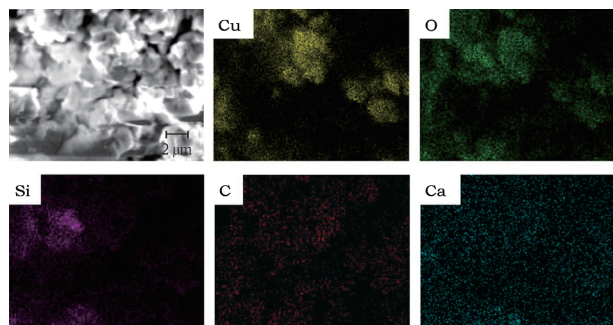


图 4 颜料层部分区域的指定元素面扫描图谱

Fig. 4 Map scanning of the designated elements in parts of the pigment layer

2.3 X 射线衍射分析

使用小刀轻轻刮取文物表面的黑色颜料,研磨成粉,压实进行 XRD 测试,所得衍射数据使用 Jade 6.0 软件进行物相检索,结果显示样品中含有黑铜矿(CuO)、石英(SiO₂)和少量云母[H₄K₂(Al,Fe)₆Si₆O₂₄],见图 5。故而确定此黑色颜料主要成分是氧化铜。这与前面元素分析的结果一致。石英和云母应该是制样过程中不慎引入的颜料土块中土的成分。

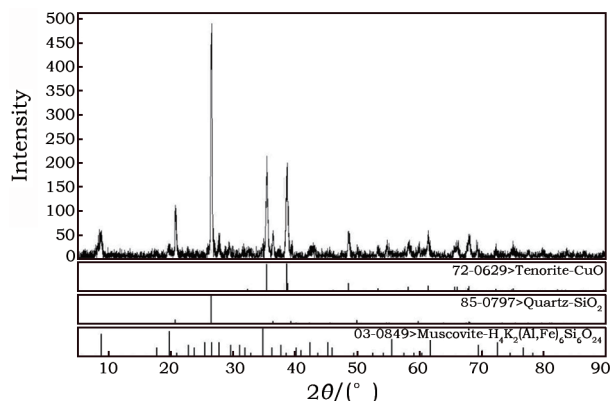


图 5 颜料层微区 X 射线微区衍射分析结果

Fig. 5 Result of the phase identification of the pigment layer by micro-XRD

纵观历史上使用的所有黑色颜料,除了上述 4 种,还需要指出的是东汉后期的克孜尔石窟发现了

黑色二氧化铅^[5],北京的天梯寺石窟发现二氧化锰,只在十六国后秦时期的麦积山石窟发现少量的黑铜矿颜料^[6]。黑铜矿是铜矿床的次生矿物,常与绿铜矿、石绿等伴生。麦积山石窟发现的氧化铜确实含有一定量的绿铜矿、石绿或者石青,进而推测该颜料取于原矿,因此其属于原呈现色彩。而本研究的目标并未有任何绿铜矿、石绿或石青的痕迹,因此判断此处 CuO 的发现,应当不是直接将黑铜矿作为原料研磨进行使用,应属后呈现色彩。结合现场的火烧痕迹,以及考古学者认为的汉阳陵东阙门经历过熊熊大火的洗礼。因此,推断该处 CuO 的发现应是原来含铜的蓝绿色颜料经过火烧氧化后形成。考古学者认为西汉帝陵在设计、装饰方面深受五行思想的影响,东阙门位于东,契合五行中“木”的方位和代表的青色,因此这里原先应该出现的是青色^[7],而此时此处的黑色应当是颜料发生了化学变化的结果。

3 结论

本工作采用超景深显微观察,SEM-EDS 以及面扫描技术,XRD 结合文献资料综合判断该黑色成分是氧化铜,并指明这里原来应是含铜的蓝绿色颜料经过火烧氧化后造成的,属后呈现色彩。本工作为后续彩绘类文物颜料鉴定提供科学思维,即不仅使用现代分析测试手段分析鉴定当前状态下的颜料种属,还应结合文物所处的环境变化,科学系统地指明其色彩呈现形式。另外,实验中使用的扫描电镜能谱面扫描技术可清楚指认颜料颗粒的分布情况,在微观分析颜料颗粒方面具有不可比拟的优越性。

参考文献:

- [1] 肖世孟,武金勇,张一舟. 先秦“五正色”色相考[J]. 天津大学学报(社会科学版),2011,13(3):264-267.
XIAO Shimeng, WU Jinyong, ZHANG Yizhou. Study on the orthophotometry of pre-qin period[J]. Journal of Tianjin University (Social Sciences), 2011, 13(3): 264-267.
- [2] 容波,兰德省,王亮,等. 咸阳地区出土汉代彩绘陶器表面颜料的科学研究[J]. 文博,2009(6):266-268.
RONG Bo, LAN Desheng, WANG Liang, et al. Study on the surface pigments of Han Dynasty painted pottery unearthed in Xianyang area[J]. Relics and Museology, 2009(6): 266-268.
- [3] 左健,赵西晨,吴若,等. 汉阳陵陶俑彩绘颜料的拉曼光谱分析[J]. 光散射学报,2002,14(3):162-165.
ZUO Jian, ZHAO Xichen, WU Ruo, et al. Raman spectroscopic analysis of paint for clay figures of Hanyang tomb[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2002, 14(3): 162-165.
- [4] 龚晨. 汉墓壁画色彩与传统色彩观念关系探讨[J]. 艺术科技,

- 2015(6):108-110.
- GONG Chen. Discussion on the relationship between the color of Han tomb murals and the traditional color concept[J]. *Art Science and Technology*, 2015(6):108-110.
- [5] 苏伯民,李最雄,马赞峰,等. 克孜尔石窟壁画颜料研究[J]. *敦煌研究*, 2000(1):68-78.
- SU Bomin, LI Zuixiong, MA Zanfeng, *et al.* Study on pigment of Kizil Grottoes murals[J]. *Dunhuang Research*, 2000(1):68-78.
- [6] 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):74-85.
- ZHOU Guoxin. X-ray Diffraction analysis of cave murals and colored plastic inorganic pigments in Maiji Mountain [J]. *Archaeology*, 1991(8):74-85.
- [7] 孙凤,孙满利,赵西晨. 汉阳陵东阙门出土蓝紫色颜料的科学分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, **38**(5):1588-1591.
- SUN Feng, SUN Manli, ZHAO Xichen. Technological analyses of the violet pigments in the site of Eastern Gate Tower of Han Yang Mausoleum[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, **38**(5):1588-1591.

Scientific analyses of the black pigments from the Eastern Gate Tower of Han Yang Mausoleum

SUN Feng^{1,2}, WU Menglei¹, SUN Manli¹, ZHAO Xichen³

(1. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Shaanxi Institute for the Preservation of Cultural Heritage, Xi'an 710075, China;

3. Shaanxi Provincial Institute of Archaeology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to scientifically analyze the composition of the black pigment on the west wall at the Eastern Gate Tower of Han Yang Mausoleum and further discuss the usage of pigments in Han imperial mausoleums, we adopted super depth field microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry (SEM-EDS), map scanning technologies and X-ray diffraction (XRD), as well as a reference to relevant literature to make scientific analysis and in-depth discussion. The results show that the black component is copper oxide, which was caused by the oxidation of the original copper-containing blue-green pigment. This paper provides a scientific basis for subsequent pigment identification of painted cultural relics. That is, not only were modern analytical and testing means used to analyze and identify pigment species in their current state, but also it is pointed out that their color presentation forms are scientifically based on the environmental changes of the cultural relics. In addition, the map scanning of SEM-EDS technology can clearly identify the distribution of pigment particles, so it has incomparable advantages in microscopic analysis of pigment particles.

Key words: Han Yang Mausoleum; Eastern Gate Tower; Black pigment; Copper oxide; aftercolor; Map scanning of SEM-EDS

(责任编辑 潘小伦;校对 马江丽)