

文章编号:1005-1538(2014)02-0001-08

· 研究报告 ·

山东青州和沂源地区出土彩绘陶器的测试分析

鲁晓珂¹, 李伟东¹, 李 强¹, 容 波², 周 铁²

(1. 古陶瓷科学研究国家文物局重点科研基地, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050;
2. 秦始皇兵马俑博物馆, 陕西西安 710600)

摘要: 彩绘陶器以其绚丽多彩的彩色装饰为主要特征, 对它们的相关研究将不断丰富古代制陶工艺及颜料加工技术的认识。为此, 本研究利用 EDXRF、XRD、SEM、热膨胀分析等技术手段对山东青州香山汉墓和沂源战国墓葬出土彩绘陶器的组成结构及烧制温度进行了深入分析, 首次发现了先以滑石粉打底其上再绘朱砂的彩绘陶品种。沂源战国墓葬中出土了表面用锡层作装饰的陶器, 这是在我国北方地区的墓葬中首次发现这种“锡涂陶”。青州香山汉墓出土的陶俑和器物的胎料组成相近, 而烧成温度存在明显差异, 陶俑的烧成温度要高于器物。这些结果可为研究彩绘陶器的工艺发展提供新资料。

关键词: 彩绘陶器; 组成结构; 烧成温度

中图分类号: K876.3 **文献标识码:** A

0 引 言

彩绘陶是古代陶器中最具装饰和视觉效果一类品种, 其制作方法是在陶器烧制完成后在器物表面运用各种矿物颜料施加彩绘。目前, 考古发现的彩绘陶器大多出现于墓葬中, 因此其主要用途是陪葬品, 而并非实用器。由于彩绘颜料没有经过烧制, 又经过地下长时间的埋藏, 原有的胶结物质已经老化, 所以一些彩绘颜料比较容易剥落。

山东地区近年来也出土了为数较多的彩绘陶器, 以青州香山汉墓为主要代表。香山汉墓位于青州市东部的谭坊镇香山北麓, 据考证此墓属于西汉早期淄川国国君的墓葬。2006 年 6 月, 在香山汉墓的西北角发现了一处陪葬坑, 坑内埋藏有大量陪葬品, 除陶器外还有部分按比例缩小的铁铜武器。这些器物在坑内分三层埋藏, 每层器物都用木箱盛装。彩绘陶质文物数量达 2000 多件, 其中人俑近 800 余件、马俑 350 余件、陶礼器和其他生活用具数量达 600 余件, 彩绘颜色有红、白、紫、黑、赭石、蓝、土红、粉红等^[1]。目前已

有学者对香山汉墓出土器物进行了科学研究, 特别对紫色颜料的加工工艺开展了深入讨论^[2], 对当时调和颜料所用的胶结材料也进行了分析研究, 认为主要使用了动物胶^[3]。另外, 在该批器物的制作工艺和病害及相关保护方面也取得了一定的成果^[4~7]。

本工作利用 EDXRF、XRD、SEM、热膨胀分析等技术手段也开展了对香山汉墓陪葬坑出土彩绘陶器的测试分析, 目的在于关注一些以前的研究工作所没有涉及的范围, 比如陶胎的化学组成特点以及烧成温度等。同时也对山东沂源战国墓葬出土部分器物上的白色表层进行了分析, 取得了一些新的、有意义的结果。

1 样 品

实验共分析香山汉墓陪葬坑出土彩绘陶器 60 件, 样品编号以 SHD-QZ-XS-HM 为标志, 品种有人物俑、马俑、壶、盘等, 颜色有红、白、紫等。样品信息见表 1。

另外, 还分析了若干山东沂源战国墓葬出土的

收稿日期: 2012-12-18; 修回日期: 2013-5-22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助(2012CB720901)、国家科技支撑计划资助(2013BAK08B03)、国家自然科学基金重点项目资助(51232008)

作者简介: 鲁晓珂(1982—), 男, 2006 年硕士毕业于郑州大学粒子物理与原子核物理专业, 副研究员, 中国科学院上海硅酸盐研究所古陶瓷研究中心, E-mail: luxiaoke@mail.sic.ac.cn

陶器残片,它们表面普遍存在一层银白色物质。样品编号以 SHD-YY 为标志。

表 1 实验分析香山汉墓出土陶器样品的详细信息
Table 1 The details of pottery samples from Han tomb in mountain Xiang

样品编号	器形	数量
SHD-QZ-XS-HM-1-XX	器物(鼎、耳杯、壶等)	8 件
SHD-QZ-XS-HM-2~10	陶俑(人物、马、小动物等)	19 件
SHD-QZ-XS-HM-11~14	器物(壶、盘等)	27 件
SHD-QZ-XS-HM-15-XX	器物残片	2 件
SHD-QZ-XS-HM-16-XX	马蹄	4 件

2 实验方法及分析

2.1 化学组成分析

采用美国 EDAX 公司生产的 EAGLE-III 型能量色散 X 射线荧光分析仪对样品胎体和颜料的化学组成进行了测定,样品胎体以测试小块试样断面的泥质部分为准,颜料则直接从表面测试所选试样的不同颜色部位。EAGLE-III 型 EDXRF 分析仪 X 光管的最大功率为 40W (40kV, 1000 μ A), 试样上 X 光聚焦点直径 300 μ m,样品在入射 X 射线激发下产生的特征 X 射线用 Si(Li)探测器测量。能量色散 X 荧光分析仪具有不破坏、高精度、测量元素范围广等优点,特别适合于珍贵标本的无损分析。

图 1 和图 2 分别是对实验所得香山汉墓样品胎体的 8 种主次量化学组成(Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3)和 9 种微量元素组成(As, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, P)的二维对应分析^[8]结果,以陶俑和器物(壶、盘、杯等)为分类标志。可以看出,除个别样品在 CaO 含量上波动较大外,无论在主次量还是微量元素分析中,器物和陶俑所用原料都无太大差异,样品总体上都混杂在一起,说明它们的原料特征比较相近。从具体数据来看样品 CaO 范围

为 1.2%~4.5%,超过 3% 的只有 5 个样品,而它们总的平均值约为 2%。因此,用各个组分的平均值来表现这些样品胎料的特征是基本合理的。表 2 是所有样品胎体的化学组成测试结果的平均值,可以看出熔剂氧化物的含量 16% 左右,其中 Fe_2O_3 含量在 5% 以上,这样的组成特征也属于易熔粘土,与我国古代北方地区一般陶器(红陶、灰黑陶等)的胎料相似。

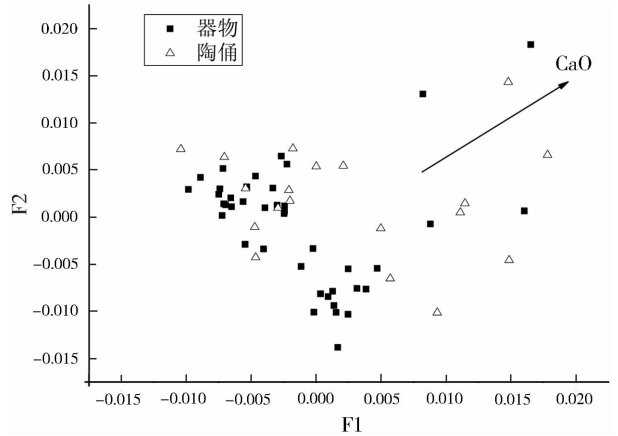


图 1 香山汉墓陶器胎体主次量元素二维对应分析结果
Fig.1 The two dimensional correspondence analysis result of the main chemical compositions of the bodies from Han tomb in mountain Xiang

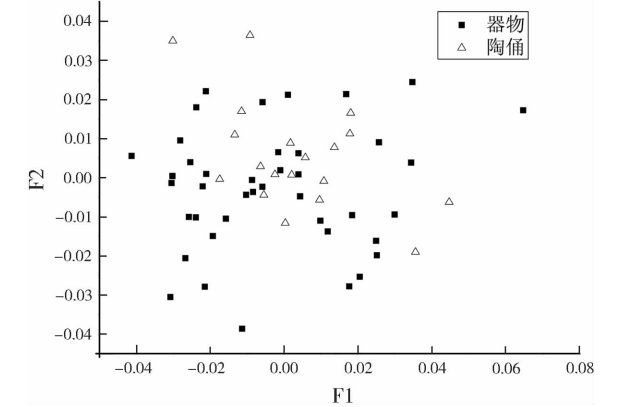


图 2 香山汉墓陶器胎体微量元素二维对应分析结果
Fig.2 The two dimensional correspondence analysis result of the trace elements of the bodies from Han tomb in mountain Xiang

表 2 香山汉墓出土陶器样品胎体的化学组成平均值 Table 2 The mean value of the chemical compositions of pottery bodies from Han tomb in mountain Xiang									
化学组成	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	
含量/%	1.68	2.86	16.65	67.25	2.96	1.96	0.46	5.19	
化学组成	As_2O_3	MnO	CuO	ZnO	Rb_2O	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	P_2O_5
含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	60	440	90	110	140	190	30	250	470

2.2 物相组成分析

香山汉墓陪葬坑出土的一些陶器残片比较特殊,这些样品在亮红色的朱砂颜料层下面,还存在一层银灰色的物质,用手触摸有滑腻感,部分样品外观

如图 3 所示。EDXRF 分析表明,这种银灰物质的组成以镁、硅为主,这种现象在以前的研究中也并未报道过。为进一步探明它的物质结构,对其进行了物相组成分析。

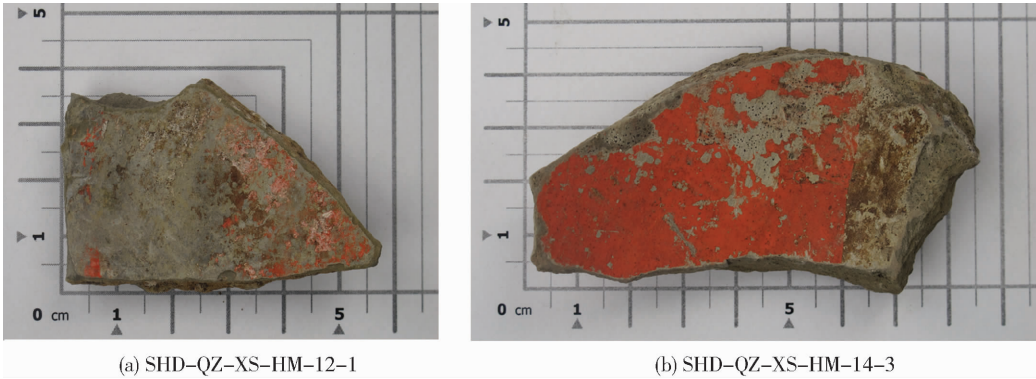


图 3 香山汉墓陪葬坑出土部分器物外观照片
Fig.3 The appearances of some samples with silver gray materials under red pigment

刮取少量这层银灰物质,在玛瑙研钵研磨均匀后,利用 D/max 2550V 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction) 作了晶相分析,结果如图 4 所示。

首次发现。

另外,EDXRF 分析表明,SHD-QZ-XS-HM-3-2 样品 (外观如图 5 所示) 的红色颜料中除朱砂外,还存在大量的氧化铅,而同为朱砂呈色的 SHD-QZ-XS-HM-1-5 样品的红色颜料中就不含氧化铅。对该样品红色颜料的 XRD 分析结果如图 6 所示,从 XRD 分析结果可以看出,其中包含朱砂、白铅矿 (PbCO_3)、石英和方解石的衍射峰。该样品红色颜料下存在白色石灰底层,由于取样是刮取粉末,因此红色颜料中的方解石应该来自于底层。那么,白铅矿的存在只能解释为当时调和颜料时,其与朱砂混合起来使用,其目的可能是为了调节朱砂的颜色,也有学者在满城汉墓出土器物的红色颜料分析中报道了此类现象^[9]。

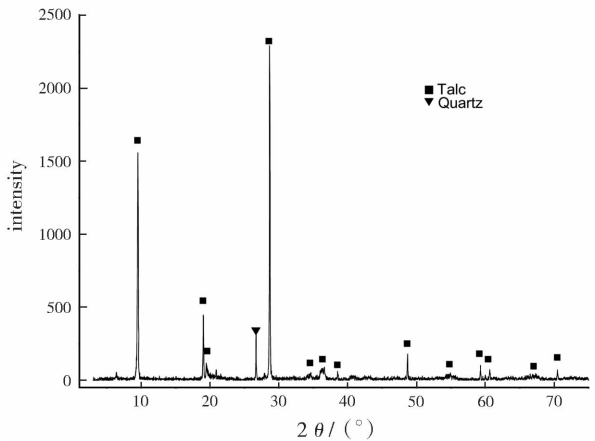


图 4 SHD-QZ-XS-HM-12-1 样品银灰色物质的 XRD 图谱
Fig.4 The XRD spectrum of the silver gray pigment of sample SHD-QZ-XS-HM-12-1

从图 4 可以看出,这种物质中存在大量的滑石 (Talc , $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2$) 晶相,因此可以确定其主要成分是滑石粉。从外观上看,滑石粉应该是作为底层涂抹在陶器表面,而后再上绘朱砂等其它颜料,因此基本相当于其它器物上用石灰打底的做法。但其产生的外观效果是不一样的,有银质般的金属感。因此这类陶器的做法有可能是为了仿金属器。滑石粉用在古代壁画中已经多有报道,而在彩绘陶器中这还属于



图 5 SHD-QZ-XS-HM-3-2 样品外观照片
Fig.5 The appearance of sample SHD-QZ-XS-HM-3-2

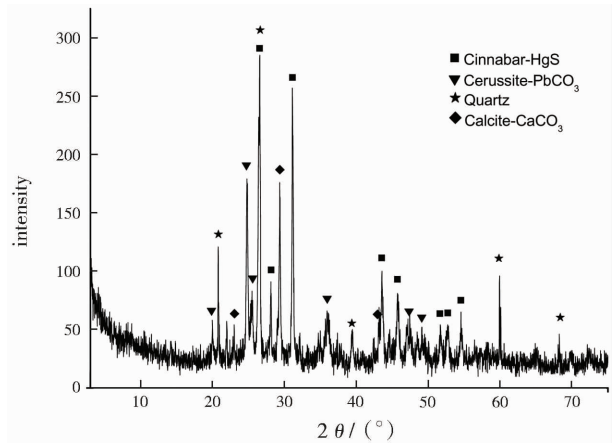


图 6 SHD-QZ-XS-HM-3-2 样品红色物质的 XRD 图谱

Fig. 6 The XRD spectrum of red pigment of sample SHD-QZ-XS-HM-3-2

2.3 显微结构分析

利用场发射 JSM-6700F 型扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy), 观察了部分样品的微观形貌, 并作了微区成分分析。为了观测样品表面颜料层的厚度及层次关系等信息, 鉴于表层颜料与胎体结合程度不高、容易脱落, 因此需要对样品进行镶嵌加固处理, 以保证抛光时表层的结构不被破坏。

图 7 是样品 SHD-QZ-XS-HM-14-3 断面显微结构, 该样品外貌照片如图 3(b) 所示。这个样品前面已经说过, 在朱砂下面存在滑石粉底层。由于背散射图像的衬度颜色与元素组成相关, 白亮色的就是朱砂层, 厚度大约 10 μ m。由于滑石主要是镁、硅元素构成, 而这些组分在胎体的粘土中也存在, 因此滑石层与胎体的衬度颜色不会有明显差异, 从图像中并不能直接观察到滑石层的存在。选择图 7(b) 中白色方框区域放大后, 作微区成分分析, 选择面扫描的示意图见图 8, 能谱分析结果见表 3。

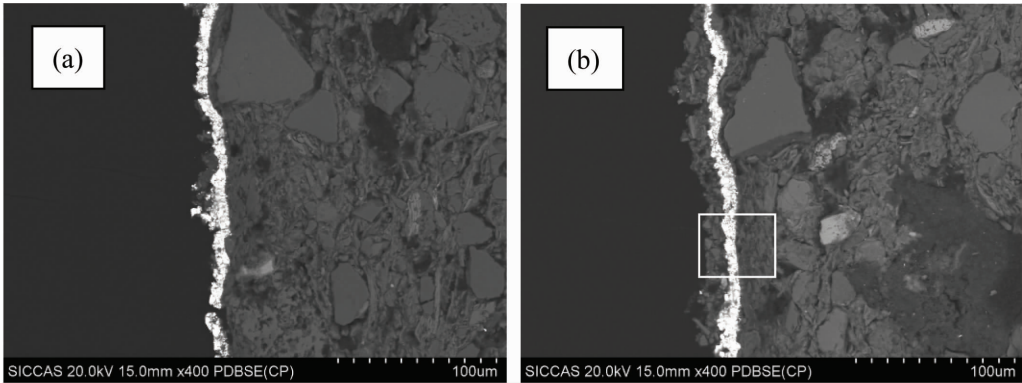


图 7 SHD-QZ-XS-HM-14-3 断面显微结构照片

Fig. 7 The cross section microstructure of sample SHD-QZ-XS-HM-14-3

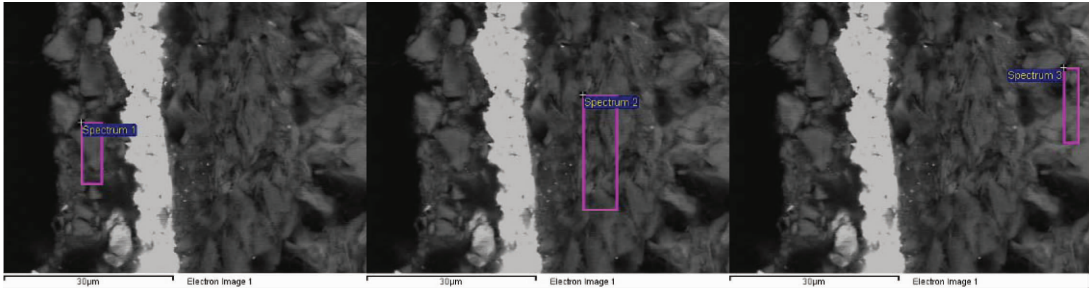


图 8 图 7(b) 中白色方框区域放大后不同位置 EDS 面扫描示意图

Fig. 8 The magnify results of the white box area in figure 7(b)

表 3 图 8 中 EDS 面扫描结果

Table 3 The EDS results of the different areas in Figure 8

(%)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO
Spectrum1	—	0.96	4.01	93.82	—	—	1.21
Spectrum2	—	23.97	5.53	65.12	0.95	1.40	3.03
Spectrum3	1.04	1.12	19.10	67.18	3.69	2.46	5.41

从表3的结果可以看出,所分析区域朱砂外面覆盖有一层粘土颗粒,Spectrum1 成份显示主要是硅,这是由于所选区域正好是一个石英颗粒,这应该是样品在埋藏环境中覆盖的土壤。Spectrum2 成分分析结果主要为镁和硅,表明这就是滑石粉的底层。Spectrum3 结果显示与陶器胎体的化学组份相近,因此这个区域已经到了样品的胎体中。综合以上结果可以看出,滑石层的

厚度大约为 20 μm ,它紧靠亮色的朱砂下面,颗粒度相对较细。

另外,山东沂源战国墓葬出土部分器物表面有一层白色物质,部分样品外观如图9所示。对其中的一个样品 SHD-YY-3-2 也进行了微观结构观察,利用 SEM-EDS 从样品断面对白色表面层的分析结果见图10和表4。从表4可以看出,银白色表面层中锡含量接近70%。



图9 山东沂源战国墓葬出土部分器物外观照片

Fig.9 The appearances of some samples with white coating from the Warring States Period tomb in Yiyuan county

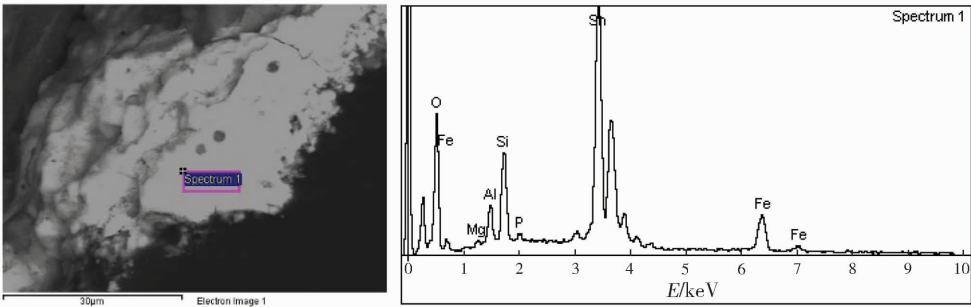


图10 SHD-YY-3-2 样品断面微观结构及锡层的能谱图

Fig.10 The cross section microstructure of sample SHD-YY-3-2 and the EDS spectrum of the white coating

表4 图10中EDS面扫描结果

Table 4 The EDS results of the area in Figure 10 (%)

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	SnO ₂
Spectrum1	0.82	5.49	17.11	1.21	6.78	68.59

中国古代商周时期已有镀锡工艺,使得青铜器表面变为银白色或以白色斑块形式存在,而有关“锡涂陶”的研究则非常少。“锡涂陶”是根据马王堆一、二号汉墓出土遣策所载而命名,俗称锡皮陶。顾名思义,这类器物表面有一层锡层作为装饰。由于它们存在时间不长,使用范围也不广泛,并没有被人们注意。上世纪50年代后,长沙地区相继发现了不少锡涂陶。李建毛在《长沙楚汉墓出土锡涂陶的考察》^[10]中对长沙地区出土的锡涂陶进行了研究论

述,认为其制作工艺是在陶器烧制完成后,采用沉浸法将器物浸入熔化的锡液中,使得表面沾上一层锡,这与青铜器上热镀锡工艺相似。实际上,这种锡层与胎体结合程度很差,很容易剥落。这种做法与后来的锡釉或铅釉不同,这两种都是把配合形成的低温釉料施于胎体上,成釉温度一般也在800~900 $^{\circ}\text{C}$,釉层与胎体已经有一定的结合强度。这种利用熔化的锡液沾附在陶器表面,其熔点为230 $^{\circ}\text{C}$,并且浸入的时间也不会太长,因此金属锡

层很难与粘土胎体相结合。就如同其它彩绘陶器一样,这种器物也只是明器,并无太大实用价值。将金属材料涂敷在陶器上,应该也是为了仿金属器。古代王侯将相多有“事死如事生”的意识,锡涂陶的制作与彩绘陶器、陶俑等一样,也是厚葬风俗及权贵象征的一个表现,一般人也很难享用此类工艺复杂、奢华的东西。不过这类器物数量较少,目前除长沙地区外,在湖北江陵楚墓、安徽霍山汉墓^[11]等也偶见出土,但是在北方地区还未见报道。此次,在山东沂源战国墓葬中也出土了锡涂陶,则进一步扩大了此种类型陶器的使用范围,为研究锡涂陶的工艺发展提供了更多依据。

2.4 烧成温度分析

利用德国 NETZSCH 公司产 DIL 402C 型热膨胀分析仪测试了香山汉墓部分彩绘陶器样品胎体的烧成温度。制样时,磨去表面颜料层,将胎体制成 5mm×5mm×25mm 的长条,升温速率为 5℃/min,重烧热膨胀曲线见图 11。为了使图谱清晰可辨,图

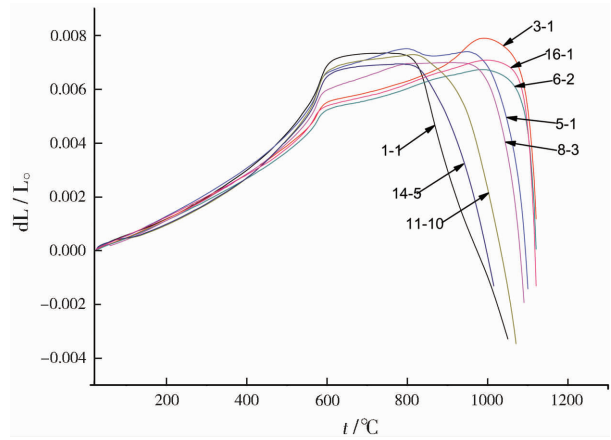


图 11 香山汉墓出土彩绘陶器样品胎的重烧热膨胀曲线
Fig. 11 The thermal expansion curves of some body samples from Han tomb in mountain Xiang

表 5 图 11 中香山汉墓出土陶器的烧成温度值
Table 5 The firing temperatures of samples in Figure 11

编号	SHD-QZ-XS-HM 1-1	SHD-QZ-XS-HM 14-5	SHD-QZ-XS-HM 11-10	SHD-QZ-XS-HM 8-3	SHD-QZ-XS-HM 5-1	SHD-QZ-XS-HM 3-1	SHD-QZ-XS-HM 6-2	SHD-QZ-XS-HM 16-1
器形	器物(壶)	器物(盘)	器物	马俑	小动物俑	人物大立俑	人物大立俑	马俑(蹄部)
烧成温度/℃	820	840	840	980	980	1030	1050	1060

3 结 论

1) 香山汉墓出土彩绘陶器中陶俑和器物的胎料特征相近,都是一般的易熔粘土。但是,它们的烧成温度存在明显差异,陶俑要高于器物,这种现象应

中样品编号省略了前缀 SHD-QZ-XS-HM。由于沂源战国墓葬出土样品的强度不高,非常易碎,根本无法切割磨制测试用的膨胀条,故没有做相关测试,这也同时说明其烧成温度必然较低。

依据图 11 中曲线的拐点,可以大致得出这些样品胎体的烧成温度,结果如表 5。从具体数据可以看出,器物的烧成温度大多较低,而陶俑的烧成温度普遍较高,最大可相差 200 多度。前面的化学组成分析结果指出,器物和陶俑胎体的原料是相近的,而它们的烧成温度却存在明显差异。造成这些样品烧成温度存在这种规律性差别的原因可能有二。其一,我国古代一般陶器(红陶、灰黑陶等)的烧成温度范围也多在 800~1000℃,较高者也可达 1100℃。从实际情况来说,不论是古代窑炉,还是现代窑炉,内部温度都是不均匀的,因此,陶工们可能有意将俑类制品放置在受火温度较高的位置,而将器物类(壶、盘等)放置于受火温度较低的侧边位置。其二,当时陶工们有意将陶俑和器物按照高低温度分窑专门烧制。其实,新石器时代的考古发掘已经表明,墓葬当中随葬陶器的强度普遍低于遗址中出土的日用陶器,因此考古工作者倾向认为那个时期就已经开始采用低温火候专门烧制陪葬品。经历战国至秦汉,厚葬之风更加盛行,因此陪葬品的烧制应该也已经步入专业化生产模式。在这种情况下,窑场将俑类和器物分窑烧制的可能性也是存在的。不管是以上何种原因,可以肯定的是,当时烧造这些制品时,相对于盘、壶等器物类而言,陶工们有意识地提高了俑类的烧制温度。因为陶俑一般造形较为复杂,并且胎体较为厚重,要想保持其造型特征就需有较高的强度作为支撑。

该是陶工们有意所为,目的在于提高陶俑的烧结强度。

2) 香山汉墓出土彩绘陶器中首次发现了以滑石粉打底,上面再绘朱砂的彩绘陶器,这种银灰色滑石原料进一步丰富了对彩绘陶器上颜料的认识。

3) 山东沂源战国墓葬中出土了“锡涂陶”,表面银白色层中锡含量接近 70%,这也是首次在北方地区发现这种类型的陶器,为研究其工艺发展提供了新资料。

参考文献:

[1] 王瑞霞,周麟麟. 以青州为例看山东的可移动彩绘陶质、石质文物[J]. 文博, 2009, (6): 371-386.
WANG Rui-xia, ZHOU Lin-lin. Research on removable painted and stone relics in Shandong through the relics of Qingzhou [J]. Relics Museol, 2009, (6): 371-386.

[2] 张治国,马清林,Heinz Berke. 山东青州西汉彩绘陶俑紫色颜料研究[J]. 文物, 2010,(9): 87-93.
ZHANG Zhi-guo, MA Qing-lin, Heinz Berke. A study on the violet pigment on the pottery figurines unearthed from Han tomb in mountain Xiang of Qingzhou [J]. Cult Relics, 2010, (9): 87-93.

[3] 魏书亚,马清林,Manfred Schreiner. 山东青州香山西汉墓彩绘陶俑胶接材料研究[J]. 文博, 2009,(6): 71-78.
WEI Shu-ya, MA Qing-lin, Manfred Schreiner. The identification of binding media used in the polychromy of Western Han dynasty terracotta army from Qingzhou [J]. Relics Museol, 2009, (6): 71-78.

[4] 吴红艳. 香山汉墓和杨家湾汉墓出土彩绘陶俑制作工艺研究[J]. 文博, 2010,(6): 82-85.
WU Hong-yan. The technology of the pottery figurines from Han tomb in mountain Xiang and Yangjiawan [J]. Relics Museol, 2010,(6): 82-85.

[5] 王燕玲. 山东青州香山汉墓出土器绘陶俑初探[J]. 文物春秋, 2010,(2): 22-28.
WANG Yan-ling. A preliminary study on pottery figurines un-

earthed from Han tomb in mountain Xiang of Qingzhou [J]. Strokes Relics, 2010, 2: 22-28.

[6] 康明大,马艳. 青州香山汉墓出土彩绘陶马的修复与保护[J]. 丝绸之路, 2011, 16:107-110.
KANG Ming-da, MA Yan. A conservation study on the pottery horses from Han tomb in mountain Xiang in Qingzhou [J]. Silk Road, 2011, 16:107-110.

[7] 翁沁锦. 青州香山汉墓出土彩绘陶器病害研究[J]. 武汉文博, 2010,(3): 41-44.
WENG Qin-jin. The diseases of pottery unearthed from Han tomb in mountain Xiang in Qingzhou [J]. Wuhan Relics Museol, 2010, (3): 41-44.

[8] 罗宏杰. 中国古陶瓷与多元统计分析[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1997: 14-18.
LUO Hong-jie. Chinese ancient ceramic and multivariate statistical analysis [M]. Beijing: Light Industry Press, 1997: 14-18.

[9] 王景勇,周双林,杨琴. 满城汉墓彩陶红色涂层的分析[J]. 文物春秋, 2010, (5): 57-65.
WANG Jing-yong, ZHOU Shuang-lin, YANG Qin. Analysis of red pigments of ceramics from Han tomb in mancheng [J]. Strokes Relics, 2010,(5): 57-65.

[10] 李建毛. 长沙楚汉墓出土锡涂陶的考察[J]. 考古, 1998, (3): 71-75.
LI Jian-mao. A study on the pottery coated with tin from Chu-Han tombs in Changsha [J]. Archaeology, 1998, (3): 71-75.

[11] 安徽省文物考古研究所,霍山县文物管理所. 安徽霍山县西汉木椁墓[J]. 文物, 1991, (9): 40-60.
The Cultural Relics and Archaeology Institute of Anhui province, Cultural relic administration of Huoshan county. A outer coffin tomb of Western Han dynasty in Huoshan county, Anhui province [J]. Cult Relics, 1991, (9): 40-60.

Analysis of painted potteries unearthed from the Qingzhou and Yiyuan districts in Shandong province

LU Xiao-ke¹, LI Wei-dong¹, LI Qiang¹, RONG Bo², ZHOU Tie²

(1. Key Scientific Research Base of Ancient Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;
2. The Qin Shi Huang Terracotta Warriors and Horses Museum, Xi'an 710600, China)

Abstract: Painted potteries are characterized mainly by colorful decorations on their surfaces. The continuous studies on the painted pottery will gain knowledge about the making craft of pottery and the pigments. In this study, the compositions, structures and firing temperatures of painted pottery samples from a Xiang Mountain Han tomb and a Warring States Period tomb in Yiyuan county of Shandong province were analyzed by dispersive X-Ray fluorescence analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermal expansion analysis methods. For the first time, powdered talc was found as the understratum on cinnabar painted pottery. In the Yiyuan County Warring States Period tomb, pottery coated with a tin layer was also found for the first time in the northern China.