

合肥北门大房郢水库汉代墓葬 出土红色颜料研究

金普军

(中国科学技术大学科技史及科技考古系 安徽合肥 230026)

陆文举

(合肥市文物管理处 安徽合肥 230000)

王昌燧

(中国科学院研究生院人文学院 北京 100039)

Red pigment had played important role in the Chinese traditional techniques and culture, according to the finding in the archaeological excavation, which already had been used as the dyestuff at the late time of paleolith in China. Some experiments were carried out on two kind of the red pigments excavated from tombs of Han Dynasty in Hefei City during 2006.9 ~ 2007.11, such as X-ray, XRF and FTIR, etc. Results show that the pigments are α -Fe₂O₃ and HgS, which were applied as tinct materials to the cosmetic and lacquer film.

Keywords: Cinnabar ochre pigment Traditional technique Lacquer

内容提要 中国先民使用红色颜料的历史悠久,最早可以追溯到新石器时期,它在中国的物质生产和文化发展中发挥了重要的作用。在2006年发掘的大房郢水库汉墓群中发现了两种红色颜料,通过采用X射线衍射、X射线荧光分析和傅立叶变换红外分析等分析方法对其进行了研究,发现它们是赤铁矿(α -Fe₂O₃)和朱砂(HgS),其用途分别为制造化妆品和红色漆膜。

关键词 朱砂 赤铁矿 颜料 传统工艺 漆器

中图分类号 K871.41 **文献标识码** A

一 前言

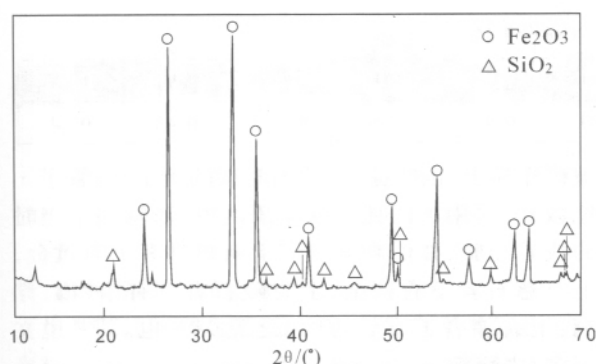
桃花店汉墓群于1985年被合肥市政府公布为市级文物保护单位,古墓群分布在淮北路两侧的桃花店、姜郢、大房郢、十里头等自然村周围,时间自战国晚期到东汉,是合肥市现存规模最大、跨时间最长、保存最为完好的古墓群。

为配合基本建设,合肥市文物管理处于2006年9月12日至2006年11月20日,对大房郢水

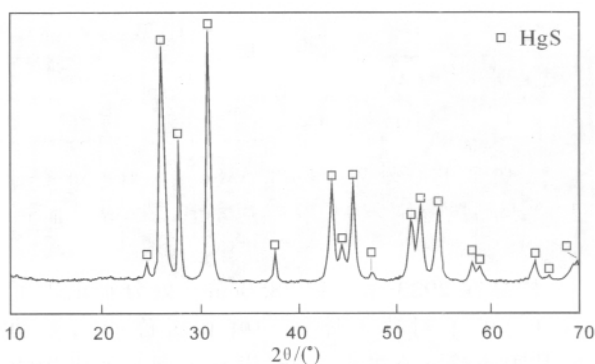
库汉墓群进行了发掘,共发掘墓葬71座,窑址1个,出土文物多达1000余件。

在本次发掘过程中,考古人员发现墓葬中存在着两种不同颜料:一种颜料呈现土红色,只发现于一个墓葬的随葬的铜镜下面;另一种颜料呈现猩红色,是棺木上漆膜的残留物,呈层状分布在墓土中,在大多数墓葬中都能见到。

这两种红色颜料同时存在于桃花店汉墓群



图一// No. 1 红色颜料的衍射图



图二// No. 2 红色颜料的衍射图

中,对它们的物相和成分的研究,有利于我们了解其用途,从而为研究汉代红色颜料的发展情况提供了重要的参考资料,也为研究与其相关的物质文化提供了宝贵的资料。

二 样品来源和描述

本次实验选取了以下样品:No. 1号样品取自编号为2006HPM60的汉代墓葬中,位于一面铜镜下面;No. 2号样品取自编号为2006HPM56的汉代墓葬中,是漆棺上的红色漆膜;No. 3号样品取自2006HPM68的汉代墓葬中,是漆棺上的红色漆膜。

在生物显微镜偏光状态下观察No. 1号样品的粉末时,其颜色呈橙红色,大部分颜料颗粒聚合成团絮状,分离的颜料颗粒直径大部分在 $2\mu\text{m}$ 左右,其中还夹杂一些颗粒较大的石英碎屑,其粒径分布在 $8\sim 20\mu\text{m}$ 。

三 实验

1. 样品的X射线衍射分析

为探明红色颜料的物相组成,对红色颜料和红色漆膜进行了X射线衍射分析。分析仪器为中国科学技术大学结构分析重点实验室的D/max-rA型转靶X射线衍射仪(XRD),衍射角扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$,工作电压和电流分别为40kV,100mA,量程为2000cps。

图一是No. 1号红色颜料的XRD图谱,显示这种红色颜料的主要成分是赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。图二和图三分别是No. 2与No. 3,它们显示漆膜

中的红色颜料成分为辰砂(HgS)。由此可见,先民在这一时期已经使用了两种不同的红色颜料,他们能够根据这两种颜料的物性把它们使用在不同的地方(表一)。

2. 赤铁矿样品的XRF分析

为了了解样品的元素含量,采用日本岛津公司产的VF-320型X射线荧光光谱仪对样品进行了分析。测试条件为:采用端窗铑(Rh)靶X光管,管压-管流为40kV-6hA。

样品的XRF分析数据表明样品的纯度不高,除了赤铁矿以外,还含有其他杂质,主要的杂质是石英,这一点与XRD分析结果相一致(表二)。

3. 赤铁矿的红外分析

为了尝试着分析样品中是否添加过有机“粉类”材料,采用了红外分析手段分析了样品。红外分析仪器为美国Nicolet公司生产的Magna750型傅里叶变换红外光谱仪,把No. 1号样品制成KBr压片,进行了红外分析,测量波数范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

在样品的红外谱图中(图四), 3429cm^{-1} 附近的宽大谱带是颜料吸附水的对称和反对称伸缩振动, 1627cm^{-1} 左右的吸收峰是水的弯曲振动带。 3618 和 3694cm^{-1} 是样品中无机金属氢氧化物的伸缩振动。波数在 $600\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 出现了石英的4个吸收峰,分别是 689cm^{-1} 、 780cm^{-1} 、 800cm^{-1} 和 1085cm^{-1} 附近^[2]。

表一// 两种红色颜料的基本性质表

名 称	化 学 式	相对密度	熔 点	分 子 量	颜 色
赤铁矿	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.24	1565°C	159.69	深红色或者黑色块状物
朱砂	HgS	8.10	583.5°C	232.65	红色晶体或结晶性粉末

注:赤铁矿不溶于水,缓慢溶于酸,常被用作催化剂、研磨剂、红色颜料、铁磁芯、抛光剂和分析试剂。朱砂不溶于水、乙醇和硝酸,能溶于王水和硫化钠溶液,被用作医药、橡胶颜料、着色剂等^[1]。

表二// 赤铁矿的 XRF 分析(%)

样品号	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	PbO	TiO ₂	HgO
No.1	44.15	33.22	12.88	5.56	1.89	0.73	0.48	0.43	0.43	0.24

赤铁矿的红外吸收峰在 535cm⁻¹、464cm⁻¹ 附近 ,由于测量范围限制 ,没有观察到 353cm⁻¹ 附近的峰^[3]。

样品在 2923cm⁻¹ 和 2850cm⁻¹ 处分别出现了 -CH₂- 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰 ,其吸收峰非常的弱 ,同时没有出现其他机物的特征峰。这种情况表明了 :如果当时在颜料中混合了 “粉类”有机物 ,可能它们已经水解 ;也可能是当时并没有掺入 “粉类” ,样品中少量的有机物来自周围环境。

四 两种红色颜料用途的探讨

赤铁矿和朱砂在很早以前就被我国先民所发现和使用 ,它们广泛地分布在中国境内 ,是中国古代制作红色颜料的重要矿物原料。直到今天 ,它们仍然被广泛地使用在各种与颜料工业相关的行业领域中。

1. 赤铁矿用途的推测

赤铁矿的主要成分是 Fe₂O₃ ,它在自然界分布广泛 ,也是许多矿物的伴生矿物和岩石风化产物的重要组成物质。我国先民在很早以前就开始认识和采集赤铁矿物和富含赤铁矿的红色物质 ,并把它们使用在制陶、印染、建筑、医药、颜料、化妆品、冶金和绘画等行业。

迄今为止 ,中国最早使用天然赤铁矿的时代可以追溯到旧石器晚期的山顶洞遗址 ,考古学家遗址的山洞堆积各层中都发现了鲕状赤铁矿 ,它们被用作石珠、牙齿和鱼骨等小件物品的染色剂 ,或者被撒在死者周围^[4]。

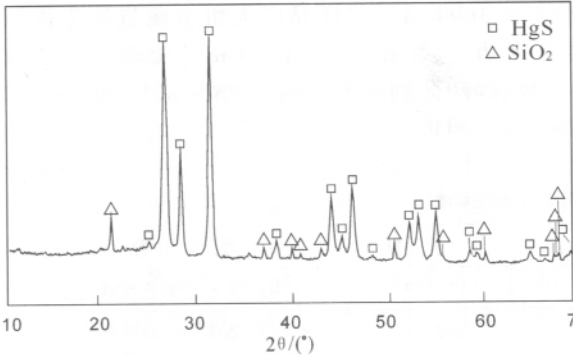
赤铁矿和富含赤铁矿的红色物质在中国古代

被称作赤土 ,也叫赭石 ,战国时期的管子在 《管子·地数》中采用了假托伯高答语的方式 ,阐明了当时的找矿经验 ,如伯高对曰 :“上有丹砂者下有黄金 ,上有慈石者下有铜金 ,上有陵石者下有铅、锡、赤铜 ,上有赭者下有铁 ,此山之见荣者也。”^[5] 《说文解字》中释解为 “赭 ,赤土也。”^[6]

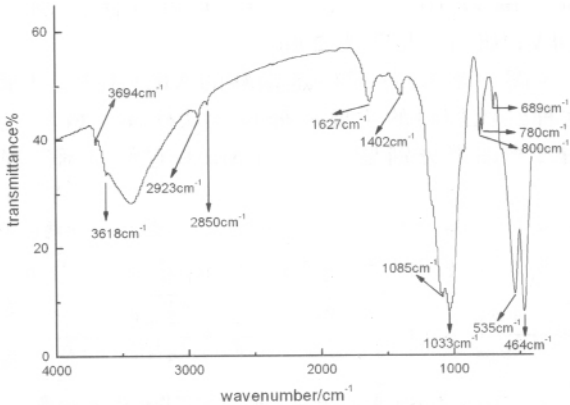
《诗经》中有两则关于人脸色的描写 ,一些学者也认为这些言语可能反映了两种化妆品的存在。《诗经·简兮》记载 :“左手执籥 ,右手秉翟。赫如渥赭 ,公言锡爵。”^[7]这段话描写了一个重大的舞蹈场面中的领头的舞者 ,其中 “赫如渥赭”就是用来形容他的脸色红润如赭石的颜色。《诗经·终南》中也记载着 :“终南何有 ?有条有梅。君子至止 ,锦衣狐裘。颜如渥丹 ,其君也哉。”^[8]这段话是描写秦襄王的 ,其中 “赫如渥丹”是用以说明他的脸色非常的鲜红。《说文解字》中释解为 “丹 ,巴越之赤石也。”^[9]

迄今为止 ,中国古代文献中明确记载 “赭”用作为化妆品的书籍是 《旧唐书》,云 :“公主恶其人赭面 ,弄赞令国中权且罢之 ,自亦释毡裘 ,袭纨绮 ,渐慕华风。”^[10] 《新唐书·吐蕃上》也有类似的记载 :“衣率毡韦 ,以赭涂面为好。妇人辫发而紫之”^[11]。

根据上述文献记载分析 ,可以认为赤铁矿曾被我国先民用作了化妆品的呈色颜料 ,这在汉代也可能是存在这种情况 ,如 《释名》中记载着 :“胭脂以丹作之 ,象唇赤也。”同时也提到了 :“颊粉。颊 ,赤也 ,染粉使赤以着颊上也。”这里的颊粉的用途就是渲染人的脸颊 ,它是由赤色颜料和粉混合而成的。这里提到的 “赤”和 “丹”两者色彩相互补



图三// No. 3 红色颜料的衍射图



图四// No. 1 红色颜料的红外图谱



图五// No. 2号样品漆膜的断面

充,赤色颜料很可能就是赭石类矿物。

在以往的考古发掘中,也曾发现了类似的褐色颜料,如江苏盱眙县东阳汉墓曾经在一个装化妆品的盒子中出土过褐色颜料,虽然没有经过分析,但是从颜色上判断很可能是赤铁矿类化妆品^[12]。

合肥桃花店汉墓 2006HPM60 出土的红色颜料位于 1 枚铜镜的下面,由极细的红色粉末结合成团状,大约有数十克。颜料为很细的粉末,手感光滑,可塑性很强。颜料块出现在随葬品中的情况暗示着这种物质很可能与日常生活密切相关,而且它位于铜镜下面则表明了其用途可能与当时人们的化妆行为有关。

颜料颗粒的粒径一般分布在 $2\mu\text{m}$ 左右,其中 Fe_2O_3 的含量达 44.15%,还有 33.22% 的 SiO_2 。这种情况表明了人们对采集到的赤铁矿进行了细致地加工处理,很可能涉及找矿、采矿、选矿、研磨和加工化妆品等工序。经过细致地加工处理的赤铁矿被用作随葬品表明了它有着特殊的用途,这种用途很可能是被当作化妆品。

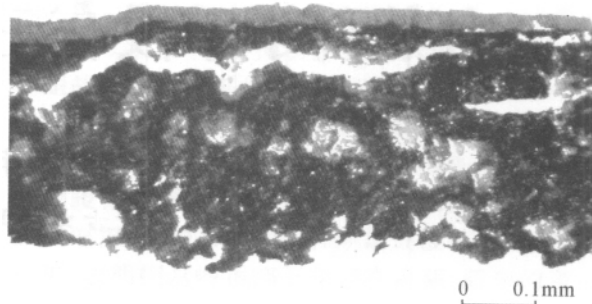
2. 朱砂的用途

合肥汉墓中出土朱砂是制作红色漆膜重要原料,这种采用朱砂作为漆膜呈色颜料的工艺,早在河姆渡时期就已经出现了,并且流传至今^[13]。

两汉时期有厚葬死者的传统,上到皇族下到富贵家庭在使用棺槨时尤其崇尚“朱棺”。《后汉书·志第六》记载:“诸侯王、公主、贵人皆樟棺,洞朱,云气画。公、特进樟棺黑漆。中二千石以下坎侯漆。”^[14]它规定了不同阶级使用特定的棺材质地和纹饰,根据髹漆特点,王公贵族的漆棺分为三种:第一种,朱棺,绘制彩绘;第二种,黑漆;第三种,坎侯漆。

通过观察漆膜断面的显微照片可以观察到,可以发现 No. 2 号样品漆膜(图五)中的底漆层腐蚀的比较严重,残留的很少,其红色漆层的厚度仅有 0.041 ~ 0.069 毫米, No. 3 号样品漆膜(图六)中的红色漆层厚约 0.025 ~ 0.032 毫米。

合肥北门大房郢水库汉代墓葬中的棺木都已经腐朽了,只能够在墓室的泥土中观察到一层红



图六// No. 3号样品漆膜的断面

色漆膜的痕迹,这种情况在有棺木的墓葬中普遍存在。

五 结论

合肥北门大房郢水库汉代墓葬群出土了两种红色的颜料都有着不同的用途,赤铁矿颜料很可能是用做化妆品的成色颜料,而朱砂则是漆膜中呈色颜料。

赤铁矿作为颜料在汉代的文献记载中没有明确的记载,根据实验观察和文献考证,可以认为合肥北门大房郢水库汉代墓中出土的赤铁矿是用来做颜料,它很可能就是当时“赭粉”所使用的颜料。

朱砂作为漆膜的呈色颜料在汉代是一种非常普遍的工艺,它所髹饰的棺木在合肥北门大房郢水库汉代墓葬群中非常流行,这种现象反映了本地埋葬习俗的一些方面,即盛行红色棺木。

- [1] 马世昌主编:《化学物质辞典》,陕西科学技术出版社 1999 年。
- [2] [3] 彭文世、刘高魁:《矿物红外光谱图集》,科学出版社 1982 年。
- [4] 裴文中:《周口店山顶洞之文化》,《文物春秋》2002 年第 2 期。
- [5] 赵守正:《管子注译》(下),广西人民出版社 1982 年。
- [6] 臧克和、王平等编:《说文解字全文检索》,南方日报出版社 2004 年。
- [7] [8] 袁梅:《诗经译注》,齐鲁书社 1985 年。
- [9] 臧克和、王平等编:《说文解字全文检索》,南方日报出版社 2004 年。
- [10] [11] 耿相新、康华:《标点二十五史(六)》,中州古籍出版社 1996 年。
- [12] 秦士芝等:《江苏东阳小云山一号汉墓》,《文物》2004 年第 5 期。
- [13] 陈元生等:《史前漆膜的分析鉴定技术》,《文物保护与考古科学》1995 年第 2 期。
- [14] 范晔:《后汉书》,中华书局 1996 年。