

新疆洛浦县比孜里墓地出土彩棺的科学研究

蒋建荣¹, 尚玉平^{2*}, 胡兴军², 余腾飞², 魏书亚^{1*}

1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083

2. 新疆文物考古研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011

摘要 比孜里墓地的发掘,是近年来塔里木盆地南缘一处重要的考古发现,进一步丰富了昆仑山北麓及丝绸之路南道考古资料。利用加速器质谱碳十四(AMS-¹⁴C)测年、扫描电镜能谱(SEM-EDS)、拉曼光谱(RS)及热辅助水解甲基化-裂解气相色谱/质谱(THM-Py-GC/MS)分析技术,对来自新疆洛浦县比孜里墓地中惟一一口彩棺进行了检测分析。碳十四(AMS-¹⁴C)年代测定结果距今年代为(1 520±25) B. P,由此判断该彩棺年代为南北朝时期,与考古判断年代相一致。蓝色颜料通过采用四甲基氢氧化铵(TMAH)存在下的热辅助水解甲基化(THM)技术检测出了靛蓝(C₁₆H₁₀O₂N₂)的特征热裂解产物 2-氨基苯甲酸甲酯和 2-氨基苯甲酸甲酯,从而确定了有机染料靛蓝在绘画中的应用,彩棺所用颜料除植物染料靛蓝外,其余均为新疆地区常见的一些矿物颜料,主要有:石膏 CaSO₄(白色),铁红 Fe₂O₃(红色),炭黑 C(黑色),所含胶结材料主要有干性油、蛋白质类胶合物-鸡蛋清,另外还检测出了安息香树脂。这些信息的检出不仅进一步完善了该彩棺的基本信息,而且对彩棺后期的进一步研究、修缮以及保护提供了重要依据;通过 THM-Py-GC/MS 分析技术对彩棺所用蓝色颜料及胶结材料进行分析,表明 Py-GC/MS 相比气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术不仅具有灵敏度高,样品用量少,操作方便简单,无需对样品进行复杂的前处理等优点,而且通过热辅助水解和甲基化(THM)反应,将羧基和羟基甲基化,使极性大的分子转化为极性较小的分子,从而进一步提高色谱的分离效果。因此,THM-Py-GC/MS 分析技术在快速鉴别文物中天然有机材料方面具有很大的潜力。

关键词 彩棺; 颜料; 胶结材料; 热辅助水解甲基化-裂解气相色谱质谱

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2296-05

引言

比孜里墓地位于新疆维吾尔自治区和田地区洛浦县山普拉乡比孜里村东南侧的二级、三级台地上。墓地共发掘 40 座墓葬,其中一座翻盖式箱式木棺外壁还见有彩绘,这是比孜里墓地中惟一一口彩棺,一端绘有诡异人面像,一端绘有一双大脚(在棺材上绘制诡异人面像推测可能是作为一种镇墓的手段,借以保护坟墓不受外鬼侵扰,同时保佑死者地下居室的安宁),如图 1。彩棺上用红色颜料绘出方格,方格内采用白色颜料打底,侧面红色方格有用靛青色颜料描绘的团花,内填绿色花朵(图 2)^[1]。

根据文献记载,对葬具饰彩做成彩棺以奉侍死者是生者对死者的一种特别礼仪方式。彩绘棺具(古代又称画棺)的使用有严格的礼制,只有一定身份和地位者,死后才可享有这



图 1 彩棺人面像

Fig. 1 The human face on the colored coffin

收稿日期: 2019-07-05, 修订日期: 2019-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51850410507)资助

作者简介: 蒋建荣,女,1990年生,北京科技大学科技史与文化遗产研究院博士研究生 e-mail: 936686941@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: kgssyp@163.com; sywei66@hotmail.com



图 2 新疆洛浦县比孜里墓地出土彩棺

Fig. 2 Colored coffin unearthed from bizili cemetery in Luopu County of Xinjiang, China

一礼制。因此考古人员推测,这口彩棺的墓主可能有一定的身份地位,所以对彩棺进行分析研究具有重要的意义。在彩棺修缮之前,对先前所用材料进行深入研究,最大程度地收集该彩棺的信息,并将其有价值的历史信息保存下来是十分必要的。这些信息对后期的进一步修缮以及保护工作提供了重要的依据以及关键性的参考资料。

考古学研究表明该彩棺属于南北朝时期,为了确认该彩棺年代、彩绘所用颜料及胶料,利用加速器质谱碳十四($AMS-^{14}C$)年代测定、扫描电镜能谱(SEM-EDS)、拉曼光谱及热辅助水解甲基化-裂解气相色谱质谱(THM-Py-GC/MS)分析技术对该彩棺进行了检测分析。

1 实验部分

1.1 样品

用镊子小心地在彩棺彩绘自然脱落处采集了红,白,蓝,黑四类颜料样品 8 个及少量脱落的木屑。

1.2 器及参数

LabRAM HR Evolution 型高分辨拉曼光谱仪,厂家: HORIBA JobinYvon S. A. S, 光谱检测范围: $100 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; He-Cd 激光器(325 nm)—光谱分辨率 $\leq 1.6\text{ cm}^{-1}$; 高温热台: 室温至 $1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

分析仪器: tescan vega3 钨丝灯扫描电镜(LM), 加速电压 15 kV , 背散射电子图像分辨率 $3.5\text{ nm}@30\text{ keV}$, 二次电子图像分辨率 $3.0\text{ nm}@30\text{ keV}$, 工作距离为 $15 \sim 17\text{ mm}$;

表 1 彩画样品能谱分析结果(Wt%)

Table 1 The results of SEM/EDX analysis of the four pigments samples (Wt%)

颜料	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	SO ₃
红	1.89	—	4.04	10.1	—	—	83.97	—
白	—	—	—	0.14	—	46.8	0.72	52.34
蓝	0.4	0.84	0.19	1.08	0.12	94.52	2.85	—

由上述检测结果可知,红色颜料为铁红 Fe_2O_3 ; 白色颜料应为石膏 $CaSO_4$; 蓝色颜料未检测出显色元素,而 Ca 含量较多,推测可能为植物染料—靛蓝,靛蓝在制取过程中使用的蛎灰或者石灰所致^[2-3]; 在黑色颜料中检测出大量的 C 元素以及少量的 Si, S, Cl, K, Fe, Ca, 说明该黑色颜料为炭黑。

BRUKER 的电制冷能谱。

分析试剂: 25% 的四甲基氢氧化铵(TMAH)(分析纯)。

热裂解气相色谱质谱仪(Py-GC-MS)由日本前线实验室[Frontier lab]的热裂解仪 EGA/PY-3030D 和日本岛津[Shimadzu, Japan]气相色谱质谱仪 GCMS-QP2010Ultra 组合而成。用 NIST14 和 NIST14s 质谱数据库来鉴定分离后的化合物。

2 结果与讨论

2.1 棺木的碳十四测年

严格按照测年样品采集注意事项,注意保护测年样品的纯净度,防止样品被污染,并及时送入考古实验室进行加速器质谱碳十四($AMS-^{14}C$)年代测定,该项工作完成于北京大学考古文博学院和重离子物理研究所,结果见图 3。(采用 ^{14}C 的半衰期为 $5\,730$ 年,1950 年为纪年起点,树轮校正使用 Ox Cal 软件。

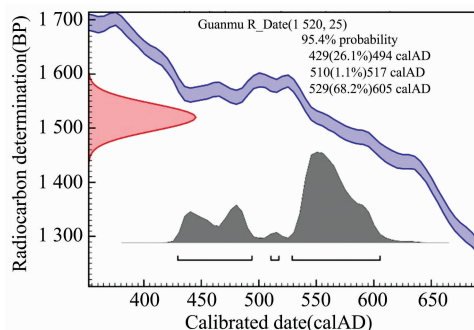


图 3 彩棺的 ^{14}C 测年数据

Fig. 3 ^{14}C dating date of the colored coffin

从图 3 可以看出,该棺木的 ^{14}C 测定年代为 $(1\,520 \pm 25)$ BP, 树轮校正年代为 Cal AD 429~605, 该时间段属于南北朝时期,与考古判断年代相一致。

2.2 SEM-EDS 分析

首先对红、白、蓝、黑色样品进行扫描电镜—能谱分析,确定其化学组成,实验结果见表 1(除了黑色颜料,其他样品均喷碳)。

2.3 拉曼光谱分析

图 4 是彩棺白色样品的拉曼光谱图,主要拉曼峰值位于 $1\,008\text{ cm}^{-1}$,与标准石膏的拉曼特征峰值非常吻合,已有研究表明:新疆出土唐代木质彩绘在制作时先以白色石膏打底,以起到覆盖、均匀底色,方便彩绘层呈色的作用,同时石膏还可以填充木胎体上的沟纹,从而使画面更为平滑;

库木吐喇石窟壁画及新疆克孜尔石窟壁画中的白色颜料也以石膏为主,主要用于白粉层、白色地仗和其他颜料的配色。因此在区域和时间上也说明当时洛浦县山普拉乡比孜里村民也已掌握用石膏作为白色地仗和颜料配色的技术。

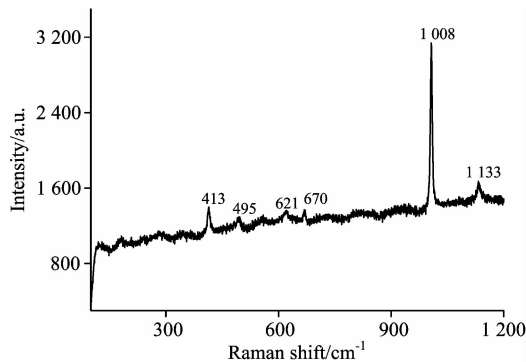


图 4 白色样品的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of the white pigment

图 5 是彩棺蓝色样品的拉曼光谱图,含有靛蓝的特征峰: 135, 239, 283, 547, 598, 671, 739, 1 317, 1 341 和 $1\ 621\ \text{cm}^{-1}$ [4-5], 由于杂质荧光的影响,也出了不少杂质峰,为了进一步确认,对蓝色样品进行了 PY-GC/MS 分析(图 7),分析结果确定该蓝色颜料为植物染料靛蓝。具记载,新疆地区靛蓝多用于一些麻织物、毛织品、丝绸等纺织品的染色,彩绘类文物中的蓝色颜料多用石膏、青金石等无机颜料,很少使用靛蓝这种植物性有机染料进行绘图,据科学分析,在新疆阿斯塔那墓地的木质彩绘及彩塑颜料中曾发现了靛蓝的使用,但靛蓝在新疆洛浦县比孜里墓地彩棺中的发现仍具有十分重要的意义。

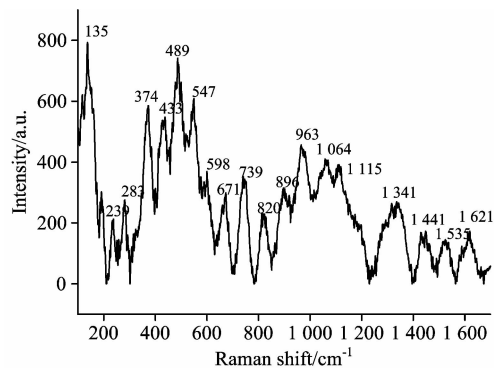


图 5 蓝色样品的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of the blue pigment

2.4 热裂解-气相色谱-质谱分析结果

实验中直接将样品(大约 $50\ \mu\text{g}$)置于热裂解器里,加入 $3\ \mu\text{L}$ 质量分数为 20% 的四甲基氢氧化氨溶液(TMAH),在 $600\ ^\circ\text{C}$ 下裂解,裂解后的产物进入气相色谱-质谱中分析。

彩棺白色颜料样品(a)与安息香标样(b)加 TMAH 的总离子流色谱(TIC 图)如图 6 所示,其中 1, 5, 7, 9 号峰分别对应的物质为 2,5-吡咯烷二酮、吡啶、1H-吡啶、1H-异吡啶-1,3(2H)-二酮,这些都是鸡蛋清经热裂解后所产生的的标

志性化合物[6],表明该样品中含有鸡蛋清。

样品中检测出了一系列的脂肪酸包括: 壬二酸, 十四烷酸, 棕榈酸, 硬脂酸等, 尤其是干性油的氧化产物壬二酸的检出, 表明了样品中含有干性油; 另外样品中检测出了较高含量的苯甲酸, 1,2-苯二甲酸二甲酯, 和参考样品安息香树脂的热裂解气相色谱质谱图比较, 说明该样品含有安息香树脂。安息香是波斯语和阿拉伯语的汉译, 原产于中亚安息国、龟兹国、漕国、阿拉伯半岛及伊朗高原。《酉阳杂俎》载安息香作药材用, 有芳香气味, 并具有防腐作用。

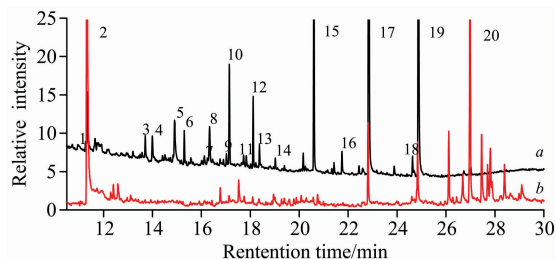


图 6 白色样品(a)与安息香标样(b)的总离子流色谱图

1: 2,5-吡咯烷二酮; 2: 苯甲酸; 3: 壬酸; 4: 己二酸; 5: 吡啶; 6: 癸酸; 7: 1H-吡啶; 8: 1-十四(碳)烯; 9: 1H-异吡啶-1,3(2H)-二酮; 10: 1,2-苯二甲酸; 11: 1,4-苯二甲酸; 12: 十二烷酸; 13: 壬二酸; 14: 3,4-二甲氧基苯甲酸; 15: 十四烷酸; 16: 十五烷酸; 17: 棕榈酸; 18: 油酸; 19: 硬脂酸; 20: 脱氢松香酸

Fig. 6 The chromatogram of sample white pigment (a) and (b) Benzoin

蓝色样品加 TMAH 的 TIC 图及选择性离子色谱图如图 7 所示, 检测到靛蓝的特征热裂解产物(图中峰 DL1 和 DL2): 2-氨基苯甲酸甲酯(m/z : 151)和 2-甲氨基苯甲酸甲酯(m/z : 165)[7]。结合 SEM-EDS 及拉曼光谱分析, 确认该蓝色颜料为植物染料靛蓝。

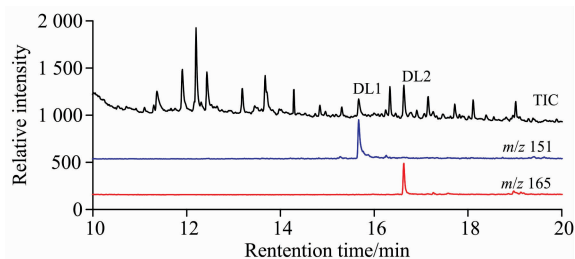


图 7 蓝色样品的总离子流色谱图(TIC)及 2-氨基苯甲酸甲酯(m/z : 151)、2-甲氨基苯甲酸甲酯(m/z : 165)选择性离子色谱图

Fig. 7 The chromatogram of sample blue pigment and Selective Ion Chromatography of 2-Amino-benzoic acid, methyl ester(m/z : 151) and 2-(methylamino)-benzoic acid, methyl ester(m/z : 165)

3 结论

利用现代科技分析手段对来自新疆洛浦县比孜里墓地中唯一一口彩棺进行了科学检测分析。分析结果表明该彩棺的

年代为南北朝时期。彩棺所用颜料有靛蓝,石膏,铁红,炭黑;所含胶料主要有鸡蛋清、干性油,此外还在样品中检测出了安息香树脂。

在蓝色样品中检测出了有机染料靛蓝。靛蓝是我国最古老、最常用的一种有机植物染料,其在比孜里墓地彩棺中的发现说明靛蓝不仅被古人作为染料用于纺织品等的染色,同时也将其作为一种蓝色颜料用于古代的彩绘。而安息香树脂通常作药材用,有芳香气味,并具有防腐作用,在彩棺彩绘样品中发现安息香,其功能有待进一步考证。这些信息的检出不仅进一步完善了彩棺的基础资料,同时对以后彩棺的进一步深入研究以及修缮保护也起到了重要的支撑作用。

研究还表明,热辅助水解甲基化-裂解气相色谱质谱

(THM-Py-GC/MS)分析技术作为一种简单快速的方法可以有效地鉴别文物中的天然有机材料。该技术具有极高的检测灵敏度,分析速度快,样品用量很少,操作方便简单,此外该技术对样品的物理状态要求也很小,并且一般无需对样品进行前处理操作就可以直接进样分析,这就避免前处理对实验结果带来的干扰以及一些重要信息的丢失。

致谢: 本研究是北京科技大学科技史文化遗产研究院与新疆文物考古研究所的合作成果之一,在整个研究过程中得到新疆文物考古研究所领导和各位同仁的鼎力支持,在此表示感谢! 本文的部分数据由北京大学考古文博学院和重离子物理研究所提供,在此一并致以谢意!

References

- [1] HU Xing-jun, A Li-pu(胡兴军, 阿里甫). *The Western Regions Studies(西域研究)*, 2017, (1): 144.
- [2] LIU Jian, WANG Ye-hong, GUO Dan-hua(刘 剑, 王业宏, 郭丹华). *Silk(丝绸)*, 2009, (11): 42.
- [3] GONG Ji-xian, LI Hui-qin(巩继贤, 李辉芹). *Beijing Textile(北京纺织)*, 2002, (5): 25.
- [4] LEI Yong, CHENG Xiao-lin, YANG Hong, et al(雷 勇, 成小林, 杨 红, 等). *Palace Museum Journal(故宫博物院院刊)*, 2010, (4): 140.
- [5] MA Yan-ying, ZHANG Jian-hua, HU Dong-bo(马燕莹, 张建华, 胡东波). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2015, 27(4): 50.
- [6] Orsini S, Parlanti F, Bonaduce I. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2016, 124: 643.
- [7] Daniele Fabbri, Giuseppe Chiavari, He Ling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, 56(2): 167.

Scientific Research of Colored Coffin Excavated from Bizili Cemetery in Luopu County of Xinjiang, China

JIANG Jian-rong¹, SHANG Yu-ping^{2*}, HU Xing-jun², YU Teng-fei², WEI Shu-ya^{1*}

1. Institute of Cultural Heritage and History of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2. Xinjiang Institute of Cultural Relics and Archaeology, Urumqi 830011, China

Abstract The excavation of bizili cemetery is an important archaeological discovery in the southern margin of the Tarim Basin in recent years. Which further enriches the archaeological materials at the northern foot of Kunlun Mountain and the south of the silk road. This paper presents the study of the colored coffin from bizili cemetery in Luopu County of Xinjiang, China. The techniques applied include Carbon-14 accelerator mass spectrometry (AMS-¹⁴C), Scanning electron microscope and energy spectrometer (SEM-EDS), Raman spectroscopy and Thermally assisted hydrolysis and methylation (THM)-Pyrolysis Gas Chromatography and Mass Spectrometry (Py-GC/MS). The results show that the colored coffin dates back to the northern and southern dynasties of ancient china [(1 520±25) B. P]; Characteristic markers of indigo 2-Amino-benzoic acid, methyl ester and 2-(methylamino)-benzoic acid, methyl ester were detected by Thermally assisted hydrolysis and methylation (THM) in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH), which shows blue colour was made with plant dye indigo C₁₆H₁₀O₂N₂. In addition to the plant dye indigo, the other pigments used in colored coffin are some common mineral pigments in Xinjiang, mainly includes: Gypsum (CaSO₄, white), iron oxide red (Fe₂O₃, red), carbon black (C, black); Drying oil, protein-egg white and Gum Benzoin were determined as binding media in the colored painting. The detection of this information not only further improves the basic information of the colored coffin, but also plays an important supporting role in the further research, repair and protection of the colored coffin in the future. In addition, the analysis of blue pigment and binding medium by THM-Py-GC/MS showed that Py-GC/MS has the advantages of high sensitivity, structure information can be obtained from very small amounts of samples without any preliminary processing, and it is also easy to operate compared with gas chromatography-mass spectrometry

(GC-MS). Moreover, carboxyl group and hydroxyl group were methylated by THM-Py-GC/MS with TMAH. The higher polar molecules were translated into low polarity molecules, which increased the volatility of pyrolysis products and further improved the chromatographic separation effect. Therefore, THM-Py-GC/MS has great potential in rapid identification of natural organic materials in cultural relics.

Keywords Colored coffin; Pigments; Binding medium; THM-Py-GC/MS

(Received Jul. 5, 2019; accepted Nov. 19, 2019)

* Corresponding authors