

基于多光谱方法对山东海曲汉墓群出土漆盒类漆器研究

吴双成^{1,3}, 程普², 李婷婷², 杨阳², 铁付德^{1*}, 金普军^{2*}

1. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710069
2. 陕西师范大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710119
3. 山东省文物保护修复中心, 山东 济南 250014

摘要 山东日照海曲汉墓群是2002年度全国十大考古新发现之一, 该墓群共出土漆器约500件, 具有较高历史、科学和艺术价值。漆盒是海曲汉墓出土漆器中数量最多的一类, 具有造型精美的特点, 代表着当时高度发达的髹漆工艺水平。切片显微研究揭示了该批漆盒存在漆灰层→底漆层→面漆(色漆和彩绘层)的髹漆工艺特点, 且具有较厚的漆灰层和底漆层。漆膜采用红色朱砂(HgS)作为呈色颜料, 漆灰层存在使用黏土或骨灰+黏土的情况。海曲汉墓群出土漆器漆膜与现代生漆漆膜样品红外光谱图具有高度一致性, 而部分古代漆膜在 $400\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一些中等强度和较弱的红外特征吸收峰, 归属于漆膜中人为添加或者沾染土壤环境中的石英颗粒的红外特征吸收峰。紫外-可见光光谱图显示古代漆膜与现代纯漆漆膜样品在大部分出峰位置一致, 现代纯生漆漆膜与部分古代漆膜样品在 $200\sim 265\text{ nm}$ 处出现了共轭体系的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所产生的K带, 在 $300\sim 320\text{ nm}$ 处出现孤立含杂原子的C=O中 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁所产生的谱带R带。其中, 部分样品K带消失说明古代漆膜因长期埋藏发生结构性劣变, 而R带普遍增强则反映出漆膜发生着持续的氧化反应。该研究有助于更加科学地认知汉代髹漆工艺技术特点, 揭示古代漆膜劣化特征, 为古代漆器研究、保护和鉴别提供一定的参考数据。

关键词 文物保护; 漆器; 髹漆; 红外光谱; 紫外-可见光

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1150-06

引言

2002年, 山东省文物考古研究所(现山东省文物考古研究院)在日照市西郊西十里堡村西, 开展了海曲汉墓群的考古发掘工作, 是2002年度全国十大考古新发现之一。该墓群共出土漆器约500件(图1), 其中有不少圆奩盒、长方盒和梳盒等漆盒类漆器。

漆盒类漆器是汉代漆器中最为重要的一类器物, 一般分为单盒、母子盒, 如马王堆汉墓中出土的双层九子奩, 内有椭圆形、马蹄形、长方形外等形状的子奩。漆盒形制多样, 制作工艺复杂, 至少需要经过制胎、打底、刮灰、裱制、打磨、髹涂、装饰等工序。切片显微观察是研究髹漆工艺的重要方法和关键, 可为漆器组成结构研究提供重要图像信息和参考依据^[1]。为了更好地了解该批漆盒的制作工艺, 本工作



图1 山东日照海曲墓地M106出土五子奩盒

Fig. 1 Lacquer cosmetic box containing five small boxes excavated from M106 at the Haiqu Cemetery, Rizhao city, Shandong province

收稿日期: 2021-03-29, 修订日期: 2021-06-17

基金项目: 国家社科基金项目(20BKG046), 陕西省社发重点研发计划项目(2020JZ-355)和陕西师范大学中央高校基本科研业务费项目(GK201902104)资助

作者简介: 吴双成, 1971年生, 西北大学文化遗产学院博士研究生 e-mail: 1046426610@qq.com

* 通讯作者 e-mail: jinpj@snnu.edu.cn; 571549655@qq.com

在以往研究的基础上^[2], 以6座墓葬中出土的漆盒残片为研究对象, 进行了漆膜切片和光谱学综合研究, 为了解我国汉代髹漆工艺和弘扬漆文化提供了重要的参考数据。

1 实验部分

1.1 样品

漆盒的残片样品来自山东日照海曲墓地 M106 等 6 个墓葬(表 1)。

表 1 日照海曲汉墓群漆盒样品清单

Table 1 List of lacquer box samples from Haiqu Cemetery, Rizhao city, Shandong Province

编号	名称	墓葬	编号	名称	墓葬
No. 1	奩盒残片	M106	No. 5	奩盒残片	M128
No. 2	圆奩残片	M106	No. 6	奩盒残片	M217
No. 3	圆奩盒残片	M118	No. 7	梳盒残片	M224
No. 4	长方形奩残片	M125	No. 8	圆奩盒残片	M224

为便于将海曲汉墓出土漆器漆膜样品与新漆膜样品进行红外图谱对比, 采用如下方法制作新漆膜样品: 用毛刷在玻璃板上快速涂刷产自秦岭的生漆(购自西安生漆涂料研究所), 形成一层均匀的漆膜, 再放入温度为 20 ℃、湿度为 80% 的荫室中干燥成膜(2015 年制样), 样品编号为 No. 9。

1.2 仪器与测试条件

1.2.1 超景深显微镜

采用基恩士 VHX-600K 型超景深显微镜, 用环氧树脂包埋样品, 切片剖光后直接观察。

1.2.2 扫描电镜及能谱仪

采用 FEI 公司 Quanta 200 扫描电子显微镜及其装备的

EDAX 能谱仪。测试条件: 高真空模式 5×10^{-3} Pa 以下, 加速电压 20 kV。

1.2.3 X-射线衍射仪

采用 D/Max-3cx 射线衍射仪对样品进行物相检测。衍射角扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 35 mA, 扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步宽 0.02° , 连续扫描。

1.2.4 傅里叶变换红外光谱仪

使用 PerkinElmer 公司的 Spectrum Two 型红外光谱仪, 采用 KBr 压片法, 设定分辨率为 4 cm^{-1} , 光谱范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 叠加次数为 16 次。

1.2.5 拉曼光谱仪

使用英国雷尼绍公司的 in-via-Reflex 型显微共焦激光拉曼光谱仪, 设定激发光为氩离子激光器产生的 514.5 nm 线, 物镜为 $50\times$, 光斑尺寸约为 $1 \mu\text{m}$, 信息采集时间为 $10 \sim 120 \text{ s}$, 光谱范围 $100 \sim 1\,800 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 显微观察结果

漆膜切片研究步骤包括截样→固定→注胶→磨薄→镜检等环节, 利用生物纤维镜投射模式观察漆膜中不同的分层, 利用测量软件可以获得各分层的具体尺寸^[3]。

显微照片及样品漆膜分层厚度数据显示, No. 1—No. 8 样品均为漆灰层→底漆层→面漆层→色漆层(彩绘层)的结构(图 2、表 2), 与其他区域汉代漆器分层基本类似。漆盒均有较厚且平整的漆灰层和底漆层, 不仅满足了工匠追求完美几何造型的需求, 而且为漆盒最终打磨成型提供了便利, 是制作各种特殊形态妆奩用具的重要技法。底漆层不仅能遮盖漆灰层颜色, 而且能弥补其上的缺陷, 使器物呈现出漆器高贵典雅的自然之美。

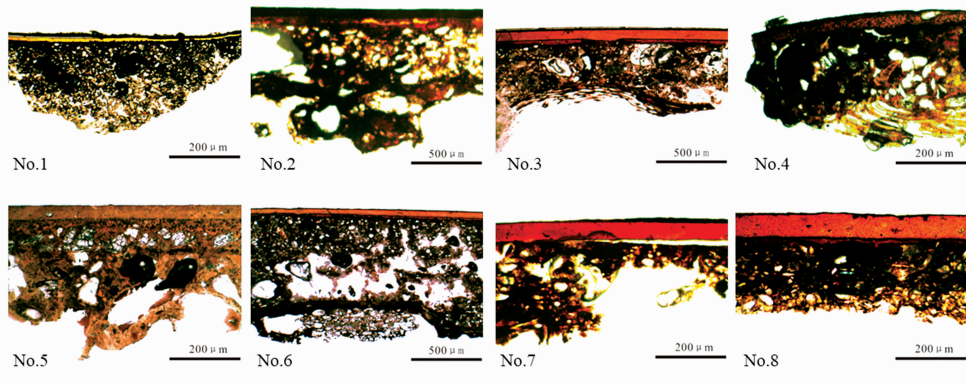


图 2 No. 1—No. 8 样品漆膜切片显微镜照片

Fig. 2 Microtomic lacquer slides from samples No. 1—No. 8

2.2 No. 8 色漆与漆灰层填料检测分析

No. 8 样品为夹红胎圆奩残片样品, 厚约 2.0 mm。内外壁髹黑褐色漆膜, 外壁为黑褐漆膜上髹饰红色纹饰。采用拉曼光谱仪分别对 No. 8 样品的红色颜料及其漆灰层中的白色颗粒进行分析, 得到拉曼谱图[图 3(a, c 和 d)谱线]。

红色漆膜中红色颗粒的拉曼光谱图[图 3(a)]显示, 在

255 和 347 cm^{-1} 附近出现了两个尖锐的峰, 表征 HgS 的拉曼峰, 说明红色颜料为朱砂(HgS)^[4], 其 X-射线衍射图也证实了朱砂的存在[图 3(b)]。

图 3(c)和(d)是漆灰层中白色颗粒的拉曼光谱图, 图 3(c)显示在 $149, 200, 396, 502$ 和 634 cm^{-1} 处存在系列特征峰, 归属于锐钛矿(TiO_2)^[5-6]。图 3(d)显示了在 $509, 474,$

286 和 151 cm^{-1} 处存在系列特征峰, 归属于于钠长石 ($\text{NaAl-Si}_3\text{O}_8$)^[7-9], 而 116, 151, 176, 197, 269 和 521 cm^{-1} 等处的拉曼特征峰则归属于柯石英 (SiO_2)^[10-11]。漆灰层中存在锐钛

矿、钠长石和石英等物质, 表明 No. 8 漆灰在制作时很可能采用黏土类物质为填料。

表 2 No. 1—No. 8 样品漆膜分层厚度数据

Table 2 Layer thickness of lacquer samples No. 1—No. 8

样品编号	样品厚度	结果
No. 1	4.0 mm	内为红褐色漆膜上绘暗色纹饰, 外髹黑色漆层。分为彩绘层、面漆层、底漆层与漆灰层。其中, 红色面漆层厚约 15 μm , 底漆层厚约 11 μm , 漆灰层厚 13~25 μm 。
No. 2	1.9 mm	内壁, 分为面漆层、红色漆膜、底漆层与漆灰层。黑色面漆层厚约 12 μm , 红色漆膜厚约 63 μm , 底漆层厚约 71 μm , 漆灰层厚约 867 μm 。
No. 3	1.1 mm	外壁漆膜分为面漆层、底漆层及漆灰层。面漆层厚约 31 μm , 底漆层厚 34~48 μm , 漆灰层厚约 296 μm 。
No. 4	2.8 mm	内壁, 分为红色漆膜层、底漆层和漆灰层。红色漆膜层厚约 12 μm , 底漆层厚约 22 μm , 漆灰层厚约 316 μm 。
No. 5	4.0 mm	内壁, 分为面漆层、底漆层和漆灰层。面漆层厚约 69 μm , 底漆层厚约 111 μm , 漆灰层厚 650~829 μm 。
No. 6	2.6 cm	内壁分为纹饰层、面漆层、底漆层和漆灰层。面漆层厚约 37 μm , 底漆层厚约 21 μm , 最下面漆灰层厚约 881 μm 。
No. 7	2.9 mm	外壁髹黑褐色漆膜, 内壁为红色漆膜。内壁漆膜分为红色漆膜底漆层和漆灰层。其中, 红色漆膜厚约 13 μm , 底漆层厚约 47 μm , 漆灰层厚约 496 μm 。
No. 8	2.0 mm	内壁, 分为面漆层、底漆层和漆灰层。面漆层厚约 65 μm , 底漆层厚约 14 μm , 漆灰层厚约 209 μm 。

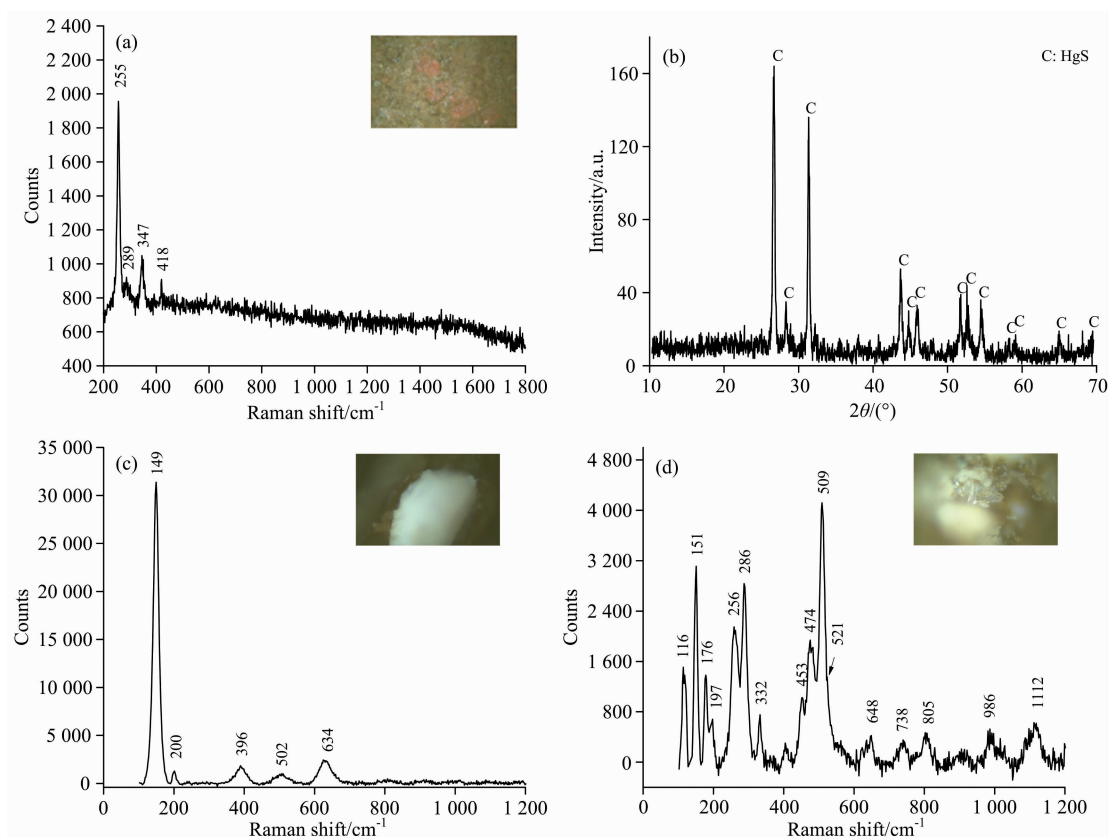


图 3 No. 8 样品检测分析

(a): 红色颜料拉曼光谱图; (b): 红色颜料的 XRD 图; (c), (d): 漆灰层中白色颗粒拉曼光谱图

Fig. 3 Measurement and analysis of Sample No. 8

(a): Raman spectrograms of red pigment; (b): XRD (X-ray powder diffraction) pattern of red pigment;

(c), (d): Raman spectrogram of white flecks in lacquer plaster

2.3 No. 5 和 No. 8 漆盒漆灰层断面 Mapping 元素分布研究

SEM 能谱检测分析显示，一部分漆盒漆灰层以 Si 元素为主，也有部分漆盒漆灰层中含有 P 和 Ca 元素，例如 No. 5 和 No. 8(表 3)。

No. 5 漆盒漆灰层的元素检测分析数据显示其具有 0.28% 的 P 元素和 0.48% 的 Ca 元素，其 Mapping 分布图也显示出了 P 和 Ca 元素分布高度一致(图 4)。Mapping 元素分布也显示出 No. 5 漆盒漆灰层中含量较高的 Si 元素与 O 元

素富集区相一致，表明其中也含有少量石英颗粒。

No. 8 漆盒漆灰层中含有高达 6.92% 的 Si 元素，其 Mapping 分布图也显示 Si 和 O 元素分布一致，表明石英颗粒在漆灰层中大量分布(图 4)。石英颗粒的粒径分布不均匀，形态各异，以不规则的多边形为主。巢湖放王岗汉墓出土漆器的面漆经过灰化处理，曾分离出粒径较大的石英颗粒^[12]。相比较而言，这批漆盒漆灰层中石英颗粒具有粒度小、含量低的特点，很可能来自黏土类物质。

表 3 No. 5 和 No. 8 漆盒漆灰层 SEM 能谱仪测定的元素含量

Table 3 The element content of lacquer plaster analyzed by SEM/EDAX for No. 5 and No. 8

编号	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Fe	P	Ca
No. 5	69.19	23.56	0.08	0.07	0.58	0.51	0.23	0.01	5.01	0.28	0.48
No. 8	51.52	32.20	0.26	0.32	3.13	6.92	0.44	0.60	4.42	0.01	0.16

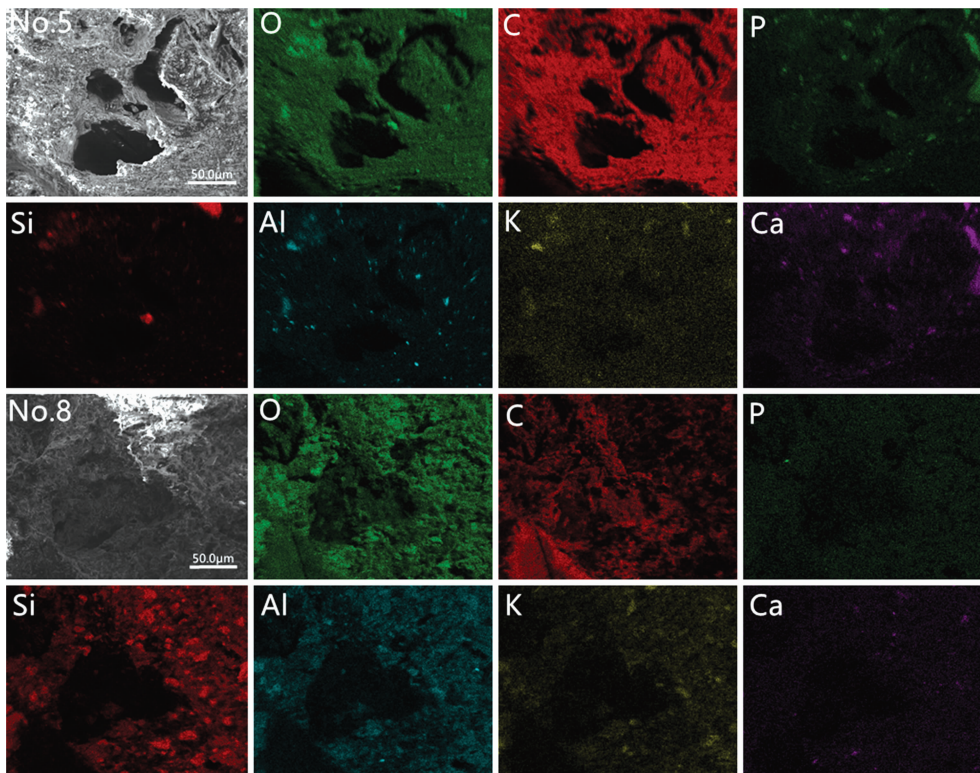


图 4 No. 5 和 No. 8 漆盒漆灰层元素分布图

Fig. 4 The elemental distribution of lacquer boxes No. 5 and No. 8

2.4 海曲汉墓群出土漆器漆膜与近代生漆漆膜样品红外光谱分析

中国所产生漆中的主要成分漆酚，是具有不同饱和度长侧链的邻苯二酚的衍生物。生漆成膜固化反应主要有漆酚氧化聚合反应，以及漆酚与多糖、糖蛋白之间的接枝聚合反应。

图 5 是 No. 1—No. 9 号漆膜样品的红外光谱图。海曲汉墓群出土漆器漆膜与近代生漆漆膜样品红外光谱图高度一致，如：3 430 cm⁻¹ 处附近有一个宽大的吸收峰属于漆酚苯环上羟基的对称伸缩红外吸收峰 ν_{OH} ；在 2 927 和 2 851 cm⁻¹

处的中等强峰归属于亚甲基(CH₂—)的不对称伸缩振动峰 ν_{as} 和对称伸缩振动 ν_s 峰；1 710 cm⁻¹ 处的吸收峰为漆酚氧化生成酮基的伸缩振动 $\nu_{C=O}$ ；在 1 620 cm⁻¹ 处出现了一个吸收峰，归属于 $\nu_{C=C}$ ^[13]。

此外，相较于纯漆漆膜样品，部分海曲汉墓群出土漆器漆膜在 400~1 000 cm⁻¹ 之间出现了一些中等和较弱的红外特征吸收峰，如：525, 470, 695, 779, 796 和 1 030 cm⁻¹ 处归属于漆膜中人为添加或者沾染土壤环境中石英颗粒的红外特征吸收峰^[8]。

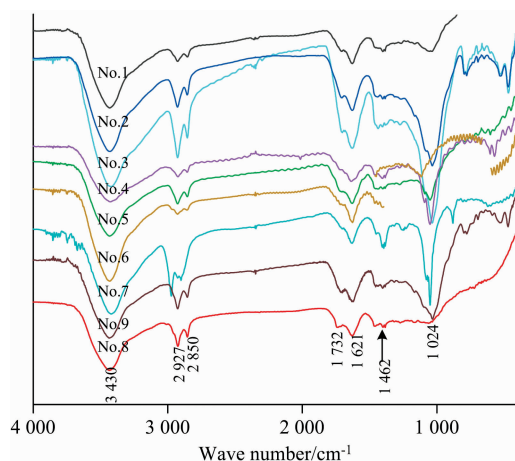


图 5 No. 1—No. 9 号漆膜样品的红外光谱图

Fig. 5 The FTIR diagrams of lacquer film samples No. 1—No. 9

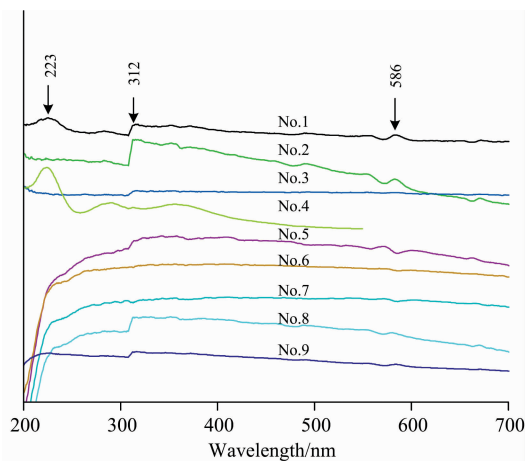


图 6 No. 1—No. 9 漆膜样品的紫外-可见光光谱图

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of for lacquer film samples No. 1—No. 9

2.5 海曲汉墓群出土漆器漆膜与近代生漆漆膜样品紫外-可见光光谱分析

图 6 为 No. 1—No. 9 号样品的紫外-可见光光谱图, 可以发现古代漆膜样品和纯漆漆膜样品大部分出峰位置一致。一宽峰出现在 200~265 nm 之间, 可归属共轭体系 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的 K 谱带^[14]。K 带存在于纯漆漆膜样品 No. 9 中, 在 No. 1 和 No. 4 中有所加强, 而在 No. 2—No. 3 样品中却未出现, 表明古代漆膜在长期埋藏过程中会发生结构性劣变。

样品在 300~320 nm 之间出现的吸收峰, 可归纳为孤立含杂原子的 C=O 中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的谱带 R 带, 与红外光谱检测结果相印证。R 带增强与漆膜中高聚物氧化有关, Lu 等研究漆膜紫外光老化时, 发现其 1715 cm^{-1} 处红外特征吸收峰增强, 是由于紫外光会造成漆酚侧链发生氧化并导致其他氧化物增加^[15]。

3 结论

古代漆器漆膜研究对于认知当时髹漆工艺与漆膜特性有

着重要意义, 能够为漆器类文物的保护和利用提供重要依据。海曲汉墓群出土漆盒在制作时采用了较厚的漆灰层和底漆层, 较厚漆灰层便于塑造胎体形状和强固胎体, 较厚面漆层起到了遮盖漆灰层和展示漆器自然典雅之美的作用。红色漆膜中加入了红色颜料朱砂, 使制作出的红色漆器色泽纯正、鲜艳。漆灰层使用黏土混合骨灰或黏土, 可减少生漆的使用, 降低成本, 增加器物强度。

古代漆膜与近代生漆漆膜样品红外光谱图显示出高度一致性, 而部分古代漆膜在 400~1000 cm^{-1} 处出现了一些中等和较弱的红外特征吸收峰, 归属于漆膜中人为添加或者沾染土壤环境中的石英颗粒的红外特征吸收峰。紫外-可见光光谱图显示, 漆膜模拟样品和一些古代漆膜样品在 200~265 nm 之间出现了共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的 K 带, 而部分样品中 K 带消失, 则说明古代漆膜会在长期埋藏过程中发生结构性劣变; 在 300~320 nm 之间出现孤立含杂原子的 C=O 中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的谱带 R 带; 相比于漆膜模拟样品, 古代漆膜 R 带普遍增强, 反映出其在埋藏和保存环境中会发生持续的氧化反应。

References

- [1] Jin P J, Yao, Z Q, Zhang M L, et al. Raman Spectroscopy, 2010, 41(2): 222.
- [2] WU Shuang-cheng, CAI You-zhen(吴双成, 蔡友振). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2012, (1): 64.
- [3] Jin P J, Hu Y L, Ke Z B. Microscopy Research and Technique, 2017, 80: 1344.
- [4] Chiriu D, Pala M, Pisu F A, et al. Dyes and Pigments, 2021, 184: 1
- [5] Rosina P, Gomes H, Collado H, et al. Optics & Laser Technology, 2018, 102: 274.
- [6] Middleton A P, Edwards H G M, Middleton P S, et al. Raman Spectroscopy, 2005, 36: 984.
- [7] Rousaki A, Vargas E, Vázquez C, et al. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 105: 338.
- [8] Hernanz A, Chang J, Iriarte M, et al. Applied Physics A, 2016, 122: 699.
- [9] Bahçeli S, Güleç G, Erdoğan H, et al. Journal of Molecular Structure, 2016, 1106: 316.
- [10] Korsakov A V, Hutsebaut D, Theunissen K, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 68(4): 1046.
- [11] Fostiridou A, Karapanagiotis I, Vivdenko S, et al. Archaeometry, 2016, 58(3): 453.

- [12] JIN Pu-jun, WANG Chang-sui, ZHENG Yi-xin, et al(金普军, 王昌燧, 郑一新, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2007, 19(3): 44.
- [13] ZHENG Jia-bao, SHAN Wei-fang, ZHANG Wei(郑佳宝, 单伟芳, 张 炜). *Journal of Fudan University • Natural Science(复旦学报 • 自然科学版)*, 1992, (3): 345.
- [14] Yang J Y, Zhu J F, Liu W H, et al. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 8: 1.
- [15] Lu R, Kamiya Y, Kumamoto T, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2006, 38: 1311.

Multispectral Analysis on Lacquer Films of Boxes Excavated From Haiqu Cemetery During the Han Dynasties

WU Shuang-cheng^{1, 3}, CHENG Pu², LI Ting-ting², YANG Yang², TIE Fu-de^{1*}, JIN Pu-jun^{2*}

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

2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

3. Shandong Provincial Cultural Relics Restoration Center, Jinan 250014, China

Abstract The Haiqu Cemetery in Rizhao city, Shandong province, was one of the top ten great archaeological discoveries of 2002, where roughly 500 lacquerwares with high historical, scientific and artistic value were excavated. Most of them, lacquer boxes exhibit properties with complicated shapes and exquisite representing the highest level of lacquering craft at that time. According to the cross-section of lacquer film, a multilayer structure is observed, including a thick Qihui layer, thick undercoat layer and colored thin paint layer. Mercury sulfide (HgS) is employed as pigment for the red lacquer film and red pattern, and the Qihui layer uses clay and bone-ash as inorganic fillers. The FTIR diagrams show a strong homogeneity between the analyzed ancient lacquer film and simulated lacquer film produced by modern lacquer raw, and a significant difference about peaks at $400\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ occurring in ancient-lacquer film corresponding to the infrared absorptive bands of quartz. UV-Vis absorption spectra reveal the absorption in the range $260\sim 265\ \text{nm}$ for $\pi\rightarrow\pi^*$ transition K band with conjugated π system and the other absorption in the range $300\sim 320\ \text{nm}$ for $n\rightarrow\pi^*$ transition R band of $\text{C}=\text{O}$ bonds. The disappearances of the K band in some samples reflect the serious degradation for those samples, and the general enhancement of the R band reflects continuous oxidation occurring in these ancient lacquer films in long-term burial conditions. This research will benefit to understanding the characteristics of Han Dynasty lacquering technology and revealing the degradable properties of ancient lacquer film enlightening for their research, conservation and duplication.

Keywords Cultural relics conservation; Lacquerware; Lacquering; Infrared spectroscopy; Ultraviolet-visible spectroscopy

(Received Mar. 29, 2021; accepted Jun. 17, 2021)

* Corresponding authors