

文章编号:1005-1538(2025)05-0021-14
DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20240803335

三星堆出土带彩青铜器颜料科学分析与 工艺研究

刘江卫^{1,2}, 朱思颖^{1,2}, 郑 芦³, 惠 娜^{1,2}, 李晓溪^{1,2}, 杜维莎^{1,2},
黄建华^{1,2}, 夏 寅^{1,2}, 肖 庆³, 周 萍^{1,2}

[1. 秦始皇帝陵博物院, 陕西西安 710600; 2. 陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地(秦始皇帝陵博物院), 陕西西安 710600;
3. 四川省文物考古研究院, 四川成都 610041]

摘要: 为全面了解三星堆出土带彩青铜器施彩工艺, 利用体视显微镜观察、偏光显微镜观察、拉曼光谱分析、扫描电镜-能谱分析及热裂解气相色谱-质谱联用分析等科学检测手段, 对三星堆祭祀坑第二次发掘出土的 13 件带彩青铜器表面彩绘装饰工艺进行了系统研究。研究表明, 13 件带彩器物上共有两种颜料: 红色颜料为朱砂, 黑色颜料为炭黑; 施彩工艺以阴刻填纹和表面涂绘为主, 表面涂绘使用了单层或多层彩绘装饰, 最多处可见三层双色彩绘, 部分可见接笔痕迹, 推测使用了毛笔一类的工具。该研究为进一步揭示三星堆祭祀坑出土铜器施彩装饰技术提供了新的证据。

关键词: 三星堆; 颜料; 青铜器

中图分类号: K876; K879.4 **文献标识码:** A

0 引言

1986 年, 广汉三星堆遗址一号祭祀坑和二号祭祀坑考古发掘共出土青铜文物 913 件^[1], 其数量之多, 等级之高, 蕴涵极为丰富的历史文化信息, 备受社会关注。苏荣誉、董逸岩、朱丹丹等^[2-3]学者早前对三星堆祭祀坑第一次发掘出土的青铜器进行统计, 整理出至少 43 件带彩青铜器, 并根据器物表面施彩现象对施彩原因、青铜尊纹饰填朱复原等进行了分析探究。由于第一次发掘年代相对较早, 报告中对铜器施彩现象的描述较为有限, 同时, 由于祭祀坑内存在火烧痕迹, 被焚烧炭灰覆盖的器物亦不在少数^[4], 对于还原文物出土彩绘现状十分不易。

本研究以第二轮考古发掘中 3 号、7 号和 8 号坑新发现的 13 件带彩青铜器彩绘纹饰为切入点, 结合三星堆祭祀坑第一次发掘资料, 利用科学分析手段获取颜料信息, 重点关注带彩青铜器的施彩特征及颜料应用情况, 为后续带彩青铜器的保护修复工作提供数据支撑, 进一步揭示三星堆祭祀坑出土铜

器施彩装饰技术, 深入探究古蜀文明。

1 材料和方法

1.1 样品情况

本次分析的有色样品共计 50 件, 个别样品上带有红、黑两种颜色, 经统计 50 件样品中, 红色样品共 19 件, 黑色样品共 36 件。分析检测样品均为在修复过程中收集的无法回贴的颜料碎片和粉末, 以及附着于器物表面无法通过肉眼辨别是否为颜料的黑色物质, 具体情况如表 1 所示。

1.2 分析方法

本次对 50 件有色样品进行科学分析, 采用的分析方法有: 体式显微观察、偏光显微观察、拉曼光谱分析、扫描电镜及能谱分析、热裂解气相色谱-质谱连用分析。具体分析操作如下:

偏光显微及体式显微镜观察: 使用 Leica DMLSP 偏光显微镜和 Leica Wild 体视显微镜进行观察。实验方法为: 用钨针在显微镜下取洁净的颜料颗粒置于载玻片上, 使用无水乙醇浸润后分散, 待溶剂完全

收稿日期: 2024-08-12; 修回日期: 2025-08-15

基金项目: 陕西省重点研发计划(2022LL-ZD-01)、秦始皇帝陵博物院青年开放课题(Qkft202414)资助

作者简介: 刘江卫(1969—), 男, 副研究馆员, 研究方向为金属及陶质文物保护修复, E-mail: 344494257@qq.com

通信作者: 周 萍(1972—), 女, 研究员, 研究方向为文物保护修复与研究, E-mail: 154672553@qq.com

挥发,放置盖玻片于样品上,并使用固封树脂从盖玻片一侧滴入,待树脂完全覆盖样品并冷却,在偏光显微镜下进行观察记录;将片状样品垂直粘在双面胶上,在体视显微镜下用树脂进行包埋,等待完全固化后,在打磨机上用砂纸打磨包埋样面,并在体式显微镜下观察剖面。

表 1 三星堆祭祀坑第二次发掘出土带彩青铜器有色样品统计表

Table 1 Statistics of colored samples of painted bronzes unearthed from Sanxingdui sacrificial pits during the second excavation

文物编号及名称	样品编号	颜色	采样位置
K8⑨-115 铜罍	SXD01-01	红	腹部
	SXD01-02	红	扉棱
K3QW:14 带彩圆罍	SXD02-01	红	腹部
	SXD02-02	红、黑	腹部附着土块内侧
K8⑨:520 虎头龙身像	SXD03-01	红、黑	底座侧面锈层
	SXD03-02	红、黑	底座上平面
	SXD03-03	红、黑	右足下侧
	SXD03-04	黑	尾部
	SXD03-05	黑	脱落附着于土上
	SXD03-06	黑	颈部
	SXD03-07	黑	龙身右侧纹饰内
	SXD03-08	黑	虎右耳耳廓内
	SXD03-09	红	虎右胸纹饰内
	SXD03-10	红	右侧凤鸟底座
	SXD03-11	黑	龙身右侧纹凹槽内
	SXD03-12	红	龙左股卷云纹内
	SXD03-13	黑	龙右股卷云纹内
	SXD03-14	红、黑	凤鸟左底座
K7QW-T-195 铜眼形饰	SXD04-01	黑	附着土块
K7QW-T-211 扇贝形挂饰	SXD05-01	黑	表面黑色粉末
K8⑨-121 顶尊按罍踏鸟屈身人像(人像)	SXD06-01	黑	人像右肩纹路内
	SXD06-02	黑	衣襟云纹片内
	SXD06-03	黑	人像后腰纹路内
K8⑨-122 顶尊按罍踏鸟屈身人像(罍)	SXD07-01	黑	腹部片状锈蚀外侧
	SXD07-02	红	腹部
	SXD07-03	红	底座侧面
	SXD07-04	黑	右足下致密黑色
	SXD07-05	红	底座表面红色粉末
	SXD07-06	红	底座凹窝内红色粉末
	SXD07-07	黑	底座侧面锈壳内侧
	SXD07-08	黑	罍脱落锈层内侧
	SXD07-09	黑	底座锈壳内侧
K③QW:828 顶尊人头像	SXD08-01	黑	右颞骨凸起黑色
	SXD08-02	黑	右眉中黑色
K7QW:1 人头像	SXD09-01	红	发辫内
	SXD09-02	黑	发辫中部
	SXD09-03	黑	后脑

(续表 1)

文物编号及名称	样品编号	颜色	采样位置
K8⑨-666 持龙立人像	SXD10-01	红	裙纹饰内
	SXD10-02	黑	右足下
	SXD10-03	黑	帽檐与龙角交接处
	SXD10-04	黑	右颞骨
	SXD10-05	黑	帽左侧黑色粉末
	SXD10-06	黑	权杖残断镂空处
K8⑨-600 凤鸟柱头	SXD11-01	黑	左侧尾羽
	SXD11-02	黑	左侧胸翅回字纹内
	SXD11-03	黑	右尾羽勾线
	SXD11-04	黑	右侧尾羽灰黑色
	SXD11-05	红	右侧冠纹饰内
K3QW:157 铜铃	SXD12-01	红	正面纹饰内填充
K7QW-T-674 铜箔饰	SXD13-01	黑	表面黑色线条

拉曼光谱分析:使用 Renishaw inVia 型显微激光拉曼光谱仪(雷尼绍公司,英国),分析工作条件为:激发光波长为 514 nm。波数在 100~3 000 cm⁻¹ 范围内,波数精度为 ±1 cm⁻¹,物镜为 100× 镜头,光斑尺寸为 1 μm,信息采集时间为 10 s,累加次数 1~3 次。取颜料颗粒置于载玻片上,用无水乙醇浸润后分散,将载玻片放置于样品台上,在显微镜下选择需要分析的样品区域进行检测分析。

扫描电镜及能谱分析:使用 FEI QUANTA 650 (赛默飞,美国)扫描电子显微镜及 INCA X-MAX250 型 X 射线能谱仪(牛津,英国),分析条件为环境扫描。用钨针在显微镜下取洁净的颜料颗粒置于导电胶上,放置于实验舱内,使用扫描电子显微镜观察颜料颗粒形态并使用 X 射线能谱仪分析元素组成。

热裂解气相色谱-质谱连用分析:使用热裂解仪 PY-3030D(日本前线实验室)和气相色谱质谱仪 GC/MS-QP 2010Ultra(岛津,日本),色谱柱型号为 DB-5MS UI,长 20 m,内径 0.18 mm,膜厚 0.18 μm。分析条件为裂解温度 600℃,裂解时间 12 s,注射器温度 290℃,注射器和色谱仪的连接接口温度为 315℃。GC/MS-QP2010 Ultra 的载气气体为高纯氦气,进气压力为 104.2 kPa,分流比为 1:30。电子压力控制系统采用恒流模式,质谱仪采用 EI 电离,电离能为 70 eV,质荷比的扫描范围 35~500,循环时间为 0.3 s。取少量样品置于热裂解专用样品杯中,加入 3 μL 甲基化试剂,将样品杯置于热裂解自动进样器中,按设置方法启动热裂解气相色谱质谱仪。

2 结果和讨论

2.1 偏光显微观察

偏光显微观察显示,多数红色样品在单偏光下呈红色或暗红色的岩石状晶体,在正交偏光下呈火红色并带有橘黄色调,折射率大,消光性强,如图 1a、图 1b 所示。根据其特征可推断该红色样品为朱砂;SXD07-03、SXD07-06 两件红色样品在单偏光下呈暗红色,边缘圆润,在正交偏光下全消光,折射率大,如图 1c、图 1d 所示,推测为锈蚀产物氧化亚铜。

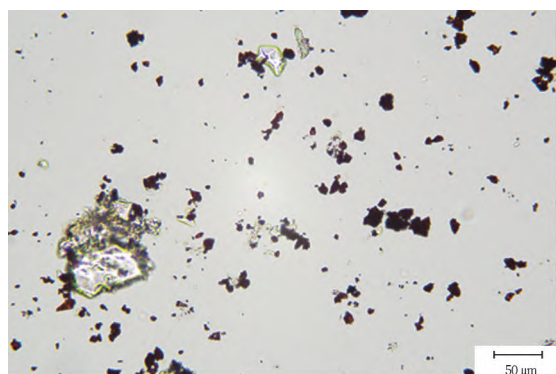
黑色样品共计 30 件,根据边缘颜色形状和颗粒大小可观察到三种形态:在单偏光下呈边缘锐利的块状黑色,在正交偏光下全消光的样品共 8 件,如图 1e 所示;在单偏光下呈黑色小颗粒聚集状,在正交偏光下全消光的样品共 15 件,如图 1f 所示;样品 SXD10-02 同时存在上述两种形态的黑色颗粒。经统计,两种形态的黑色样品共 24 件,初步推断均为炭黑。另有 6 件样品在单偏光下黑色呈块状,边缘呈褐色,在正交偏光下全消光,如图 1g、图 1h 所示,仍需进一步判断。具体结果如表 2 所示。

2.2 拉曼光谱分析

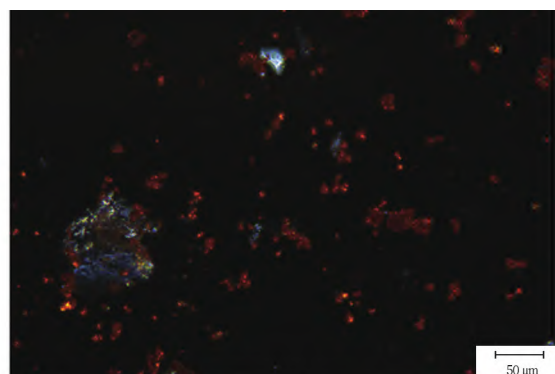
拉曼光谱分析结果(图 2)显示,绝大多数红色粉末样品的峰值为 252、345 cm⁻¹,如图 2a 所示,与文献中硫化汞的特征峰对应较好^[5],可判断为朱砂;SXD07-03、SXD07-06 两件红色样品的峰值在 217、639 cm⁻¹和 216、622 cm⁻¹,与文献中赤铜矿特征峰 220、423、639 cm⁻¹对应较好^[6],可判断为锈蚀产物;边缘

锐利的黑色样品的峰值为 $1\,349$ 、 $1\,592\text{ cm}^{-1}$, 如图 2c 所示; 小颗粒聚集状黑色样品的峰值为 $1\,372$ 、

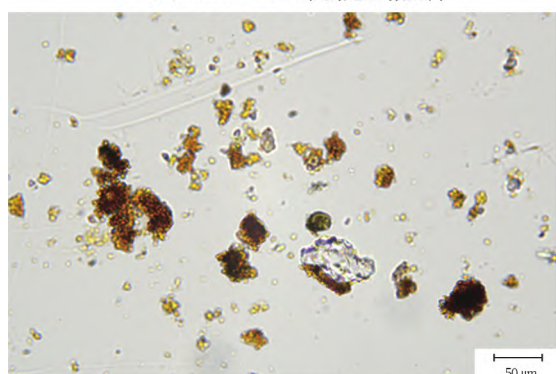
$1\,611\text{ cm}^{-1}$, 如图 2d 所示, 对照文献, 两种黑色样品均与石墨的拉曼特征峰对应较好^[7], 即炭黑。



(a) SXD01-02单偏光显微照片



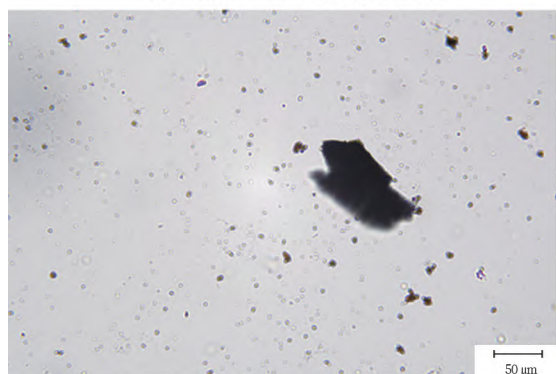
(b) SXD01-02正交偏光显微照片



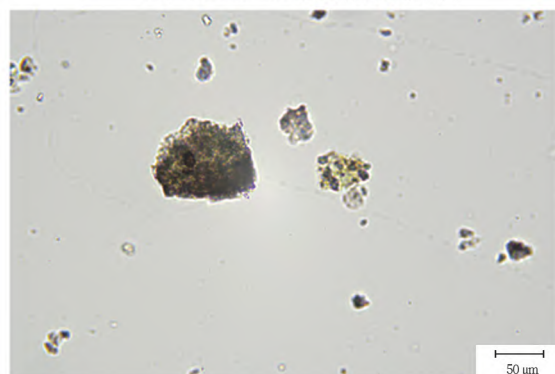
(c) SXD07-03单偏光显微照片



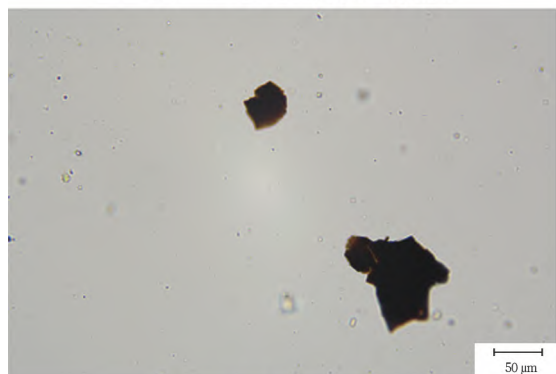
(d) SXD07-03正交偏光显微照片



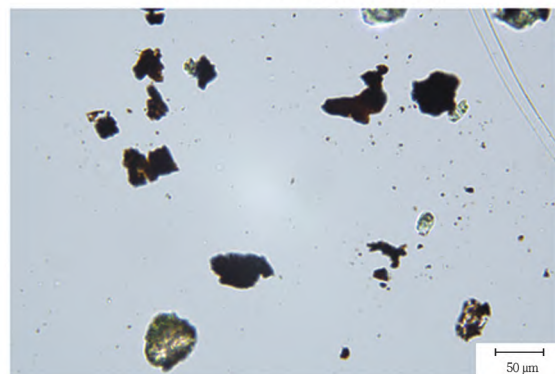
(e) SXD03-03单偏光显微照片



(f) SXD03-01单偏光显微照片



(g) SXD03-11单偏光显微照片



(h) SXD06-01单偏光显微照片

图 1 样品偏光显微照片

Fig. 1 Polarized light micrographs of the samples

表 2 黑色样品偏光显微观察结果

Table 2 Polarized light microscopic observation results of black samples

样品编号	样品形态	样品编号	样品形态	样品编号	样品形态
SXD03 - 08 ,SXD03 - 14	在单偏光下呈黑色小颗粒聚集状,在正交偏光下全消光。	SXD02 - 02	在单偏光下呈边缘锐利黑色块状,在正交偏光下全消光。	SXD03 - 07	在单偏光下呈边缘褐色的块状,在正交偏光下全消光。
SXD05 - 01 ,SXD07 - 04		SXD03 - 01		SXD03 - 11	
SXD08 - 01 ,SXD08 - 02		SXD03 - 02		SXD03 - 13	
SXD09 - 02 ,SXD09 - 03		SXD03 - 03		SXD06 - 01	
SXD10 - 05 ,SXD10 - 06		SXD03 - 06		SXD07 - 07	
SXD11 - 02 ,SXD11 - 03		SXD07 - 01		SXD07 - 09	
SXD11 - 04 ,SXD13 - 01		SXD10 - 02			
SXD10 - 02		SXD10 - 03			
		SXD11 - 01			

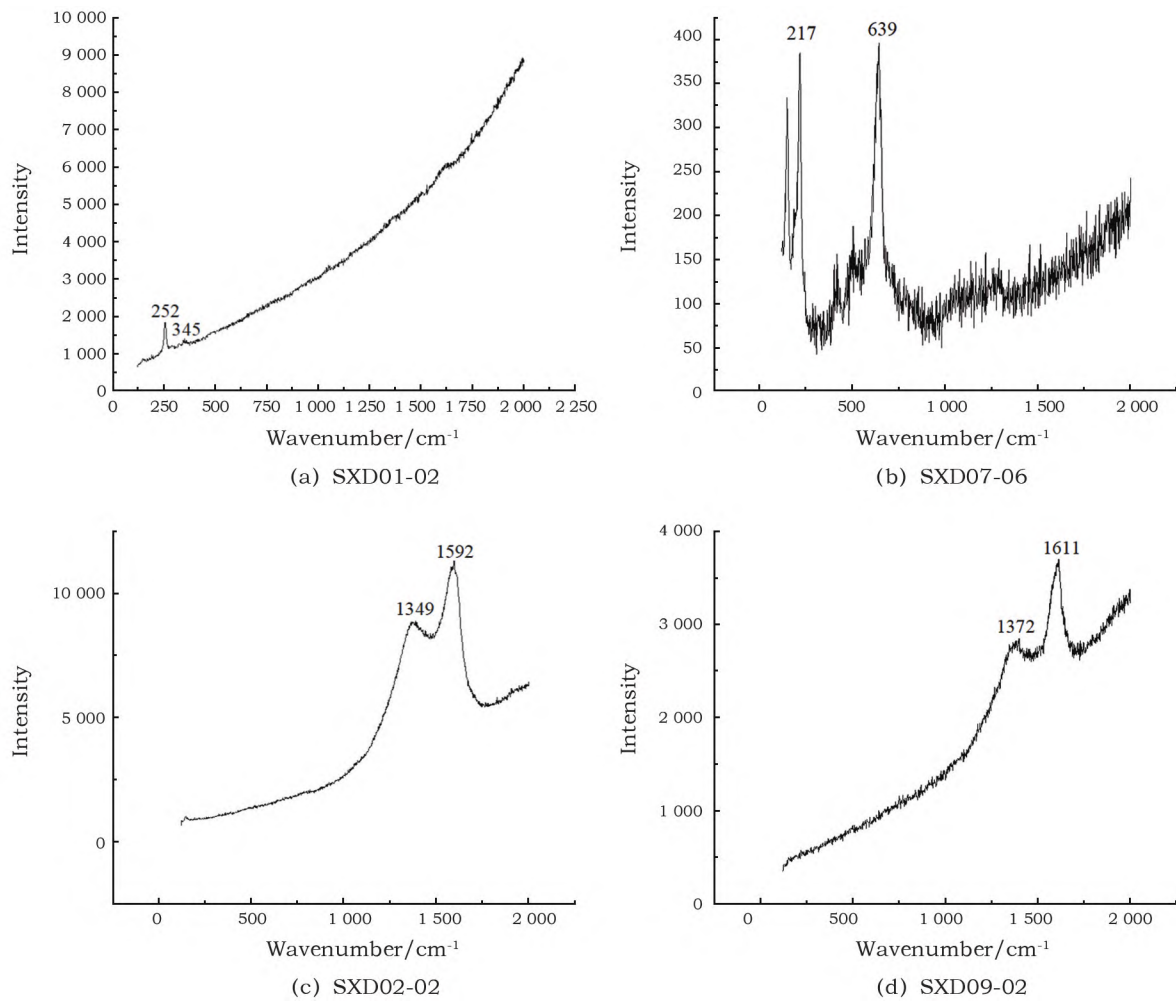


图 2 样品拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of the samples

2.3 扫描电镜及能谱分析

使用扫描电子显微镜观察颜料颗粒,图 3a 为红色样品颗粒的背散射照片,能谱分析结果如表 3 所示。分析结果显示,照片中亮度较高的颗粒为红色样品颗粒,粒径大小不一,其主要成分为 S 和 Hg 元

素,与拉曼光谱结果一致,可判断为朱砂;图 3b 为黑色样品颗粒的背散射照片,能谱分析结果如表 4 所示,主要成分为 C 元素,与拉曼光谱结果一致。图 3c、图 3d 为脱落的片状黑色彩绘二次电子像,可见大量微孔和明显的层状结构。

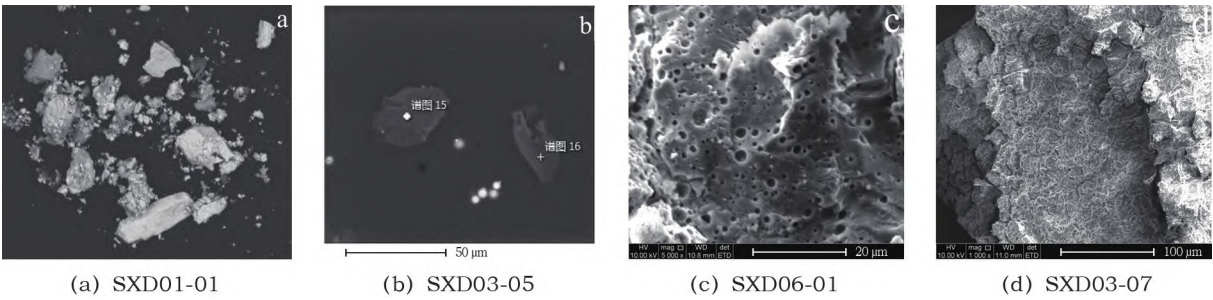


图 3 颜料颗粒扫描电子显微镜照片
Fig.3 SEM images of pigment samples

表 3 红色样品成分分析结果

样品编号	元素平均质量分数														(%)
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Ge	Hg	Tl	
SXD01 -01	4.49	0.99	—	0.26	0.25	10.99	—	—	0.05	0.17	0.16	—	74.09	8.55	
	7.07	6.16	0.04	0.64	0.86	10.03	0.07	0.03	0.58	0.35	—	0.19	68.44	5.54	
	15.29	3.09	—	0.23	0.39	9.40	—	—	—	1.16	—	—	63.88	6.89	

表 4 黑色样品成分分析结果

样品编号	元素平均质量分数							(%)
	C	O	Cu	Si	S	Cl	K	
SXD03 -05	84.94	—	8.92	1.41	3.11	1.61	—	
	80.93	12.02	2.55	1.12	1.28	1.07	1.02	

2.4 热裂解气相色谱 – 质谱连用分析

使用热裂解气相色谱 – 质谱连用仪对偏光显微镜观察中在单偏光下黑色呈块状、边缘呈褐色的 3 件文物的黑色样品成分进行更进一步分析研究。分析结果显示:三件黑色颜料样品的大多数裂解产物为直链烷烃、烯烃、芳香烃,推测来自于烟炱或炭黑^[8]。此外还检测到含量较高的脂肪酸,但与干性油^[9-10]、动物胶、鸡蛋等蛋白质胶结材料^[11-13]、生漆^[14]等常见有机胶粘剂的脂肪酸图谱均不相符,具体结果如图 4 和表 5 所示。结合上述分析结果可判断,本次分析检测的黑色样品均为炭黑,其中使用的胶结材料仍有待进一步分析研究。

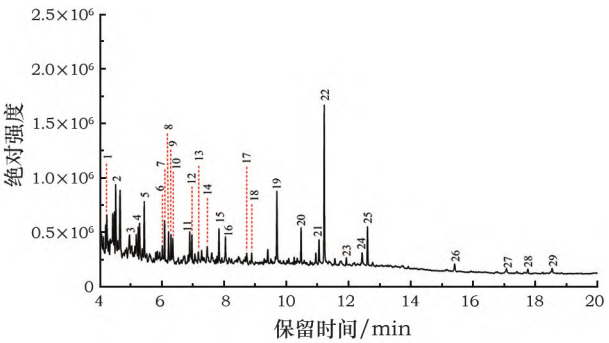


图 4 样品 SXD03 -07 的热裂解气相色谱 – 质谱总离子流图

Fig.4 Py – GC/MS total ion chromatogram of Sample SXD03 – 07

表 5 三星堆出土带彩青铜器黑色样品的主要裂解产物

峰	保留时间/min	峰面积/%	化合物
1	4.228	4.94	[(2 – 丙烯氧基) 甲基] – 苯
2	4.515	7.99	苯甲酸甲酯
3	4.958	2.61	3 – 甲基 – 1H – 茚

(续表 5)

峰	保留时间/min	峰面积/%	化合物
4	5.283	4.36	萘
5	5.430	6.17	壬酸甲酯
6	6.018	1.36	1-十三烯
7	6.085	4.17	十三烷
8	6.213	3.42	2-甲基萘
9	6.290	2.82	癸酸甲酯
10	6.350	1.95	1-甲基萘
11	6.896	2.51	1-十四烯
12	6.963	2.53	十四烷
13	7.173	1.22	十一烷酸甲酯
14	7.460	1.98	邻苯二甲酸二甲酯
15	7.835	3.49	十五烷
16	8.040	2.05	十二烷酸甲酯
17	8.725	1.42	芴
18	8.885	1.30	十三烷酸甲酯
19	9.696	8.20	十四烷酸甲酯
20	10.475	3.87	十五烷酸甲酯
21	11.051	2.76	十六碳-9-烯酸甲酯
22	11.219	18.66	十六烷酸甲酯
23	11.930	0.94	十七烷酸甲酯
24	12.437	1.53	(E)-9-十八烯酸甲酯
25	12.610	4.61	十八烷酸甲酯
26	15.412	1.26	3,5,5-三甲基己酸十六酯
27	17.082	0.53	3,5,5-三甲基己酸十八酯
28	17.769	0.64	角鲨烯
29	18.548	0.71	胆甾-3,5-二烯

2.5 讨论

2.5.1 红色颜料 根据上述分析结果可知,三星堆祭祀坑出土的带彩铜器上使用的红色颜料为朱砂。据古籍记载^[15],朱砂作为颜料使用,需经过矿料开采、碾磨至粉碎、浸洗沉淀后再分出粗细利用。对三星堆祭祀坑中出土器物上的朱砂进行颗粒度分析,共收集有效朱砂颗粒数据 707 个,分析结果如表 6 及图 5 所示。其中最长粒径为 90.45 μm,最短粒径为 1.55 μm,平均粒径 10.99 μm;在 30 μm 的粒径累积为 95.76%,即绝大多数朱砂颗粒小于 30 μm。朱砂颗粒相对较大,无伴生矿,应为经过磨制筛洗后的天然矿物颜料。

与年代更早或更晚的已发表遗物遗迹上朱砂粒径数据进行对比,如表 7 所示:郑州仰韶文化中晚期石器表面朱砂粒径最长粒径小于 30 μm,绝大多数小于 3 μm^[16];北京平谷刘家河商代墓葬出土朱砂粒径多数小于 3 μm^[17];马王堆汉墓出土 N-17 朱染织物粒径小于 2 μm 占 76%^[18];现代模拟水飞

工艺制备朱砂粒径分布在 1~20 μm,平均粒径为 5 μm。可见,无论是新石器时代晚期或汉代,都已出现可获取平均粒径小于 5 μm 的朱砂颜料。换言之,三星堆祭祀坑出土带彩青铜器表面朱砂从粒径大小来看,研磨制作工艺尚未达到水飞工艺制取朱砂的要求。

表 6 朱砂颗粒度分析结果

Table 6 Analysis results of cinnabar granularity (%)

粒径大小	粒径累积
<3 μm	4.53
<5 μm	21.50
<8 μm	49.93
<10 μm	61.81
<15 μm	78.50
<30 μm	95.76
<100 μm	100.00
平均粒径 10.99 μm	

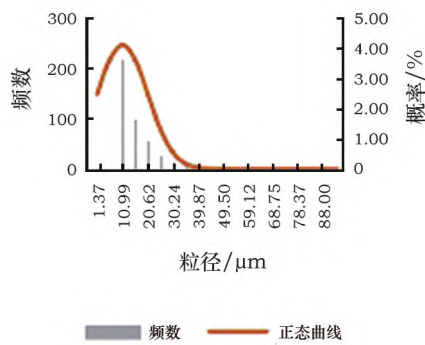


图 5 三星堆出土青铜器表面朱砂颗粒度分布示意图
Fig. 5 Particle size distribution of cinnabar on painted bronzes from Sanxingdui

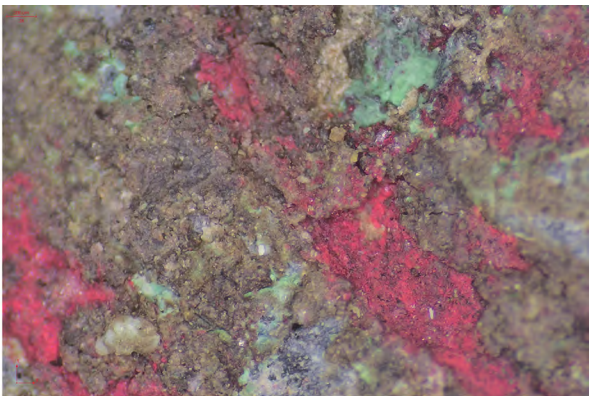
商周时期铸造青铜器多为金色、浅黄至橙黄,在铜器表面填纹可有效凸显纹饰^[19]。朱砂作为矿物本身不具有附着在器物表面的能力,颗粒越大,越难附着在器物表面,需将朱砂研磨至极细,再加入胶结材料才能保存于器物之上。第一轮发掘报告中提到大部分容器表面均有红色颜料^[1],但出土时保存情况较差,现可见红色颜料保存较少,带有朱砂的器物在保护修复过程中彩绘也极易脱落。故推测,当器物表面仅使用朱砂作为彩绘装饰时,工匠有意识地将其施于阴刻纹饰(图 6)内,使颜料尽可能多地附着于器物表面,随着时间推移,胶结材料老化,朱砂附着于土壤,难以稳定附于器物表面。

表 7 古代朱砂粒径分布
Table 7 Ancient cinnabar grain sizes

出土地	时代	粒径分布
郑州	仰韶文化中晚期	多数小于 3 μm
北京平谷刘家河	商	多数小于 3 μm
马王堆汉墓	汉	多数小于 2 μm
模拟水飞工艺	—	平均 5 μm
三星堆祭祀坑	商代晚期	多数小于 30 μm,平均粒径 10.99 μm



(a) K8⑨-115铜罍



(b) K3QW:157铜铃

图 6 阴刻纹饰内填朱砂照片
Fig. 6 Filling the grooves with cinnabar

2.5.2 黑色颜料 除通体填充朱砂的铜罍外,多数带彩青铜器表面有使用黑色颜料的痕迹,经上述分析研究可知,三星堆祭祀坑使用的黑色颜料为炭黑。炭黑颜料多为燃烧稻草、麦秸、杂草或其他木材、动植物油收集浮烟而成^[15],颗粒较为细腻,《本草纲目》中记载“其质轻细,故谓霜”^[20],显微镜下呈现小颗粒聚集的形态;而坑内烧成的灰烬由于环境因素与焚烧不充分等原因,多呈现边界清晰有棱角的块状炭。因此,当器物上的炭黑与器物结合紧密,难以通过肉眼观察图案进行判断时,可取少量样品用

此方法将炭黑颜料与焚烧祭祀时产生的灰烬进行区分。通过分析研究可知,本次经检测的 30 件黑色样品中,21 件为炭黑颜料,9 件为焚烧产生的污染。古代炭黑作为颜料,炭黑的颜色与粒径和纯度有关。纯度越高、粒径越小,色泽越好^[21]。此次分析研究中使用炭黑颜料装饰的不同器物(图 7),黑色颜料与器物结合大多较为牢固,观察黑色纹饰有明显的明暗深浅差异和细腻度的差异,接笔处可见起点和转折,线条有粗细之分,显微镜下可见清晰颜料涂刷走势,颜料层有叠压,推测使用笔类工具绘制。

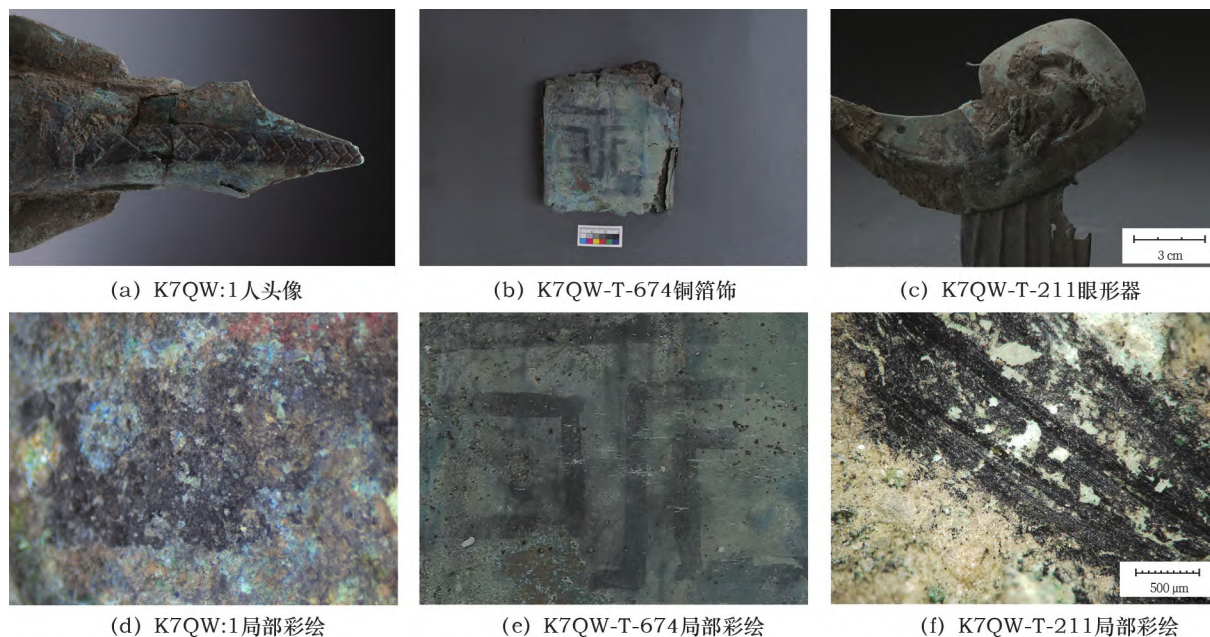


图7 绘黑彩文物及局部照片

Fig.7 Cultural relics with black paint and their partial paintings

2.5.3 施彩工艺 使用树脂将片状颜料样品进行包埋,在显微镜下观察剖面结构,图8为红色剖面样品。结果显示:SXD03-02剖面样品在显微镜下可见4层,最外层为少量朱砂颗粒,第二层为炭黑颜料层,第三层为朱砂颜料层,第四层为炭黑颜料层。其中,第二层为炭黑颜料层厚度为 $39.2 \sim 58 \mu\text{m}$,第三层朱砂颜料层厚度为 $83.7 \sim 125 \mu\text{m}$,第四层为炭黑颜料层厚度为 $5.3 \sim 16.4 \mu\text{m}$ 。为进一步探究彩绘绘制工艺,对彩绘层厚度进行模拟涂刷实验,以磨砂载玻片为彩绘载体,为尽可能还原现场出土文物脆弱彩绘状态,选择矿物颜料朱砂,并进行简单研磨,以骨胶作为胶黏剂(骨胶:颜料 = 1:50),配制朱砂颜料,使用锋宽约10 mm的平头排笔均匀涂刷于载玻片上,涂刷三层后,在超景深显微镜下观察并测量彩绘层厚度,如图9所示,朱砂层厚度约为 $60 \mu\text{m}$ 。青铜作为一种较为特殊的彩绘载体,表面致密且极为光滑,颜料中胶结材料较少或涂刷颜料层数较少时,极易流淌,无法覆盖器物底色,且较难牢固地存在于载体表面。三星堆祭祀坑出土带朱砂装饰的青铜器,朱砂颗粒较大,色泽浓郁,厚度可达 $100 \mu\text{m}$ 以上,推测在制作时应使用了大量胶结材料,并进行了反复上色。通过体式显微镜观察(图10)可见,朱砂除填充于阴刻纹饰内,也被应用于表面绘制,如K8⑨-520和K8⑨-122两件器物表面,以炭黑颜料做底色,再用朱砂进行涂绘如图10b、图10c所示;少数器物在红色

彩绘上又以黑色勾画出纹饰,形成黑-红-黑三层彩绘,如图10d所示。红黑撞色既形成了强烈色彩对比,以更为细腻的炭黑颜料做底,亦使得朱砂在器物表面更加牢固。

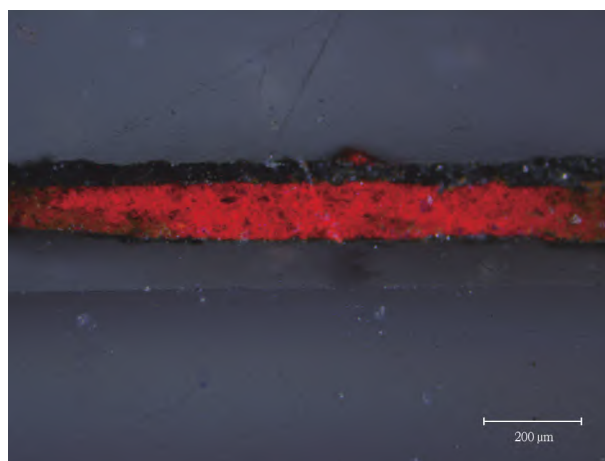


图8 SXD03-02 剖面显微照片

Fig.8 Cross-section micrograph of SXD03-02

仅带有炭黑颜料的片状样品在显微镜下的剖面结构如图11所示。结果显示:SXD07-04黑色样品剖面显微观察显示为2层,最外层为黄绿色锈蚀及污染物,内层为炭黑颜料层,颜料层厚度约为 $66.7 \sim 137.2 \mu\text{m}$;SXD06-01样品剖面显示为1层,颜料层厚度约为 $129.5 \sim 287.1 \mu\text{m}$,该样品虽然没有明显的分层,但在显微镜暗场照明下可观察到黑色深浅差异,且颜料层厚度远大于

SXD07-04 黑色样品。不同文物上黑色颜料的厚度差异在体式显微镜观察下尤为明显:如图 11c 所示 K8⑨-520 龙爪上的黑色彩绘层较薄;K8⑨-

121 顶尊按鼬踏鸟屈身人像上的黑色彩绘则较厚,在彩绘龟裂、脱落部位可见明显分层,如图 11d 所示。

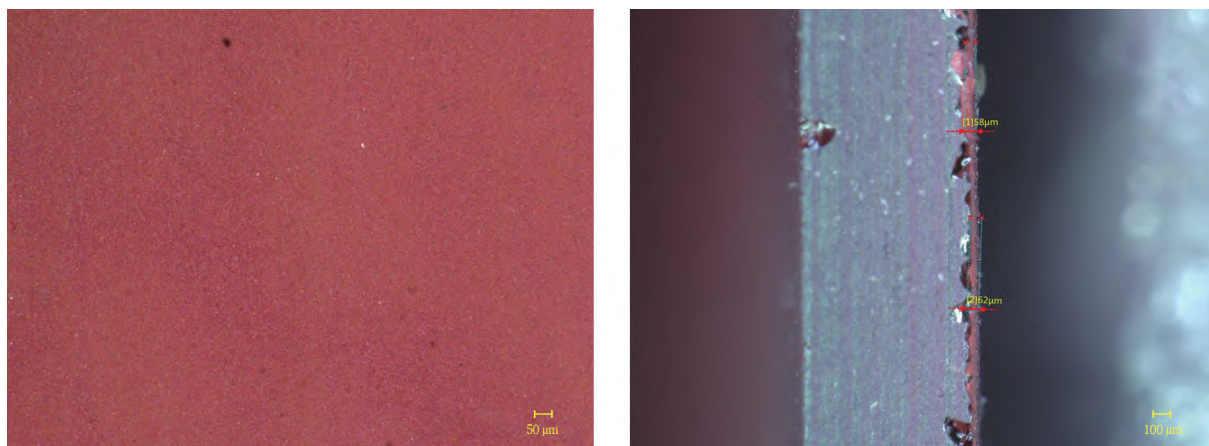
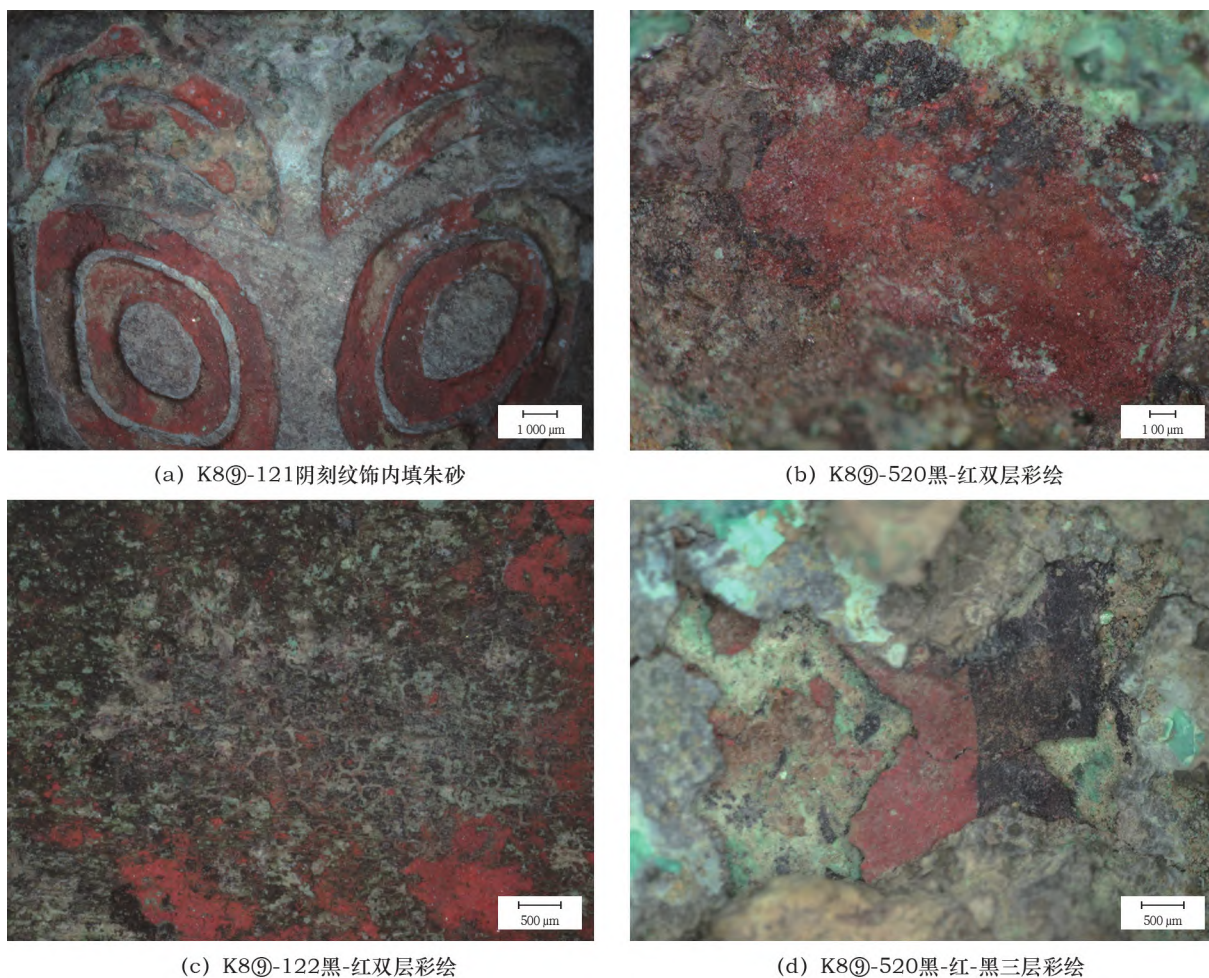


图 9 朱砂涂刷模拟实验显微照片

Fig. 9 Micrographs of simulated coating experiments with cinnabar



(a) K8⑨-121 阴刻纹饰内填朱砂

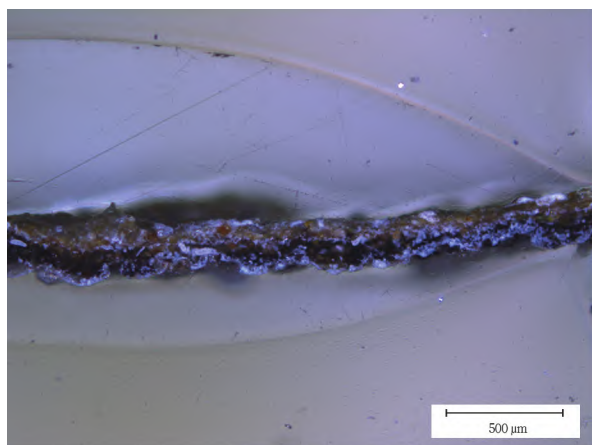
(b) K8⑨-520 黑-红双层彩绘

(c) K8⑨-122 黑-红双层彩绘

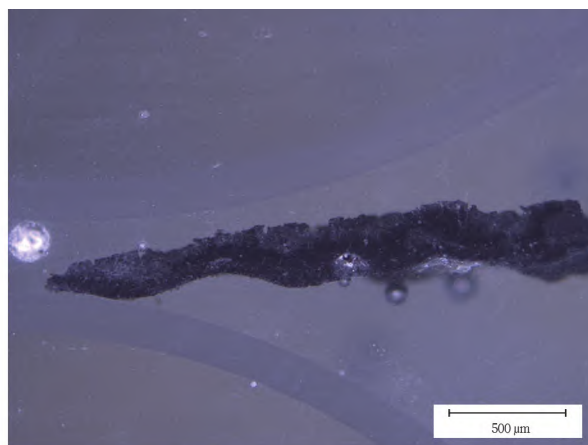
(d) K8⑨-520 黑-红-黑三层彩绘

图 10 三星堆出土带彩青铜器红色彩绘显微照片

Fig. 10 Micrographs of the red paintings of painted bronzes unearthed from Sanxingdui



(a) SXD07-04剖面显微照片



(b) SXD06-01剖面显微照片



(c) K8⑨-520龙身处黑色单层彩绘



(d) K8⑨-121人像右肩处多层黑色彩绘

图 11 三星堆出土带彩青铜器黑色彩绘显微镜照片

Fig. 11 Micrographs of the black paintings of painted bronzes unearthed from Sanxingdui

据《韩非子·十过》中记载:“尧禅天下,虞舜受之,作为食器,斩山木而财之,削锯修之迹,流漆墨其上,输之于宫以为食器。诸侯以为益侈,国之不服者十三。舜禅天下而传之于禹,禹作为祭器,墨染其外,而朱画书其内。”早前对第一轮发掘出土的带彩青铜器研究表明:三星堆祭祀坑出土铜器中的中原风格容器普遍采用红彩填充,本地风格器物红、黑两色均有使用,装饰技法以墨线勾绘为主^[2]。但仍有众多本地风格的器物如铜铃、铜挂饰等未见施彩现象。结合本次分析研究的出土带彩铜器来看,对比第一轮发掘出土带彩文物发现:挂饰、铜铃等器物亦有彩绘,使用颜料有红、黑两种,且同时存在填彩和绘彩两种装饰技法,其中绘彩又可分为单层彩绘、双层彩绘和多层彩绘。

据目前对考古发掘出土带彩青铜器研究可知,青铜器饰彩现象于商代晚期出现,东周时期迅速发展,春秋战国时期施彩工艺逐渐复杂,至秦汉时期达到鼎盛^[22-25],其中填彩工艺占据了绝大多数。贾文

熙等^[24]研究人员在对首都博物馆部分馆藏青铜器进行保护修复工作中发现,北京、陕西、山西、河南等多地出土的商周时期青铜器中,均有以红、黑填充物装饰阴刻纹的现象,填饰颜料与器物纹饰高度保持一致,即填彩青铜器;绘彩青铜器发现数量则较为稀少,以秦始皇帝陵出土的46件青铜水禽和彩绘铜车马最具代表性,青铜水禽的发现也是此前国内发现时代最早、数量最多的一批彩绘圆雕青铜器^[26]。其表面以胶料调和矿物颜料绘制成精美图案,装饰图案具有一定厚度,有立体花纹的视觉效果,与三星堆祭祀坑出土的彩绘青铜器绘彩具有相似之处。而此类绘彩青铜器在商周时期极为罕见,仅为个例:如金沙遗址梅苑东北部地点曾出土2件眼形器;湖北随县叶家山西周墓地第二大墓葬中曾出土1件绘红色漆彩的青铜壶^[22]。三星堆祭祀坑出土的带彩青铜器,年代较早且数量大,既有填彩工艺又有彩绘纹饰,对研究中国古代青铜器装饰工艺的过渡与发展具有重要意义。

3 结 论

本次分析研究的13件带彩器物上共有两种颜料:红色颜料为朱砂,黑色颜料为炭黑;施彩工艺以阴刻填纹和表面涂绘为主。朱砂多均匀填充于阴刻纹内,具有一定厚度,部分用于平面纹饰绘制,平涂朱砂处多以炭黑为第一层彩绘,再在其上进行绘制;炭黑颜料多平涂在器物表面,部分可见接笔痕迹,推测可能使用了毛笔一类的工具。选择施彩的器物种类繁多,无特别规律,不同器物表面色彩使用多变,小型器物上的色彩较为单一,大型器物上则呈现单层彩绘、双层彩绘和三层彩绘等不同装饰,最多处可见三层双色彩绘。与第一轮发掘出土带彩文物对比统计发现:施彩器物种类和施彩工艺灵活多变,挂饰、铜铃等器物亦有彩绘,同时存在填彩和绘彩两种装饰技法。不同线条和图案纹饰与当时当地的艺术审美和绘画技术水平密切相关,朱砂颗粒较大,反映出朱砂的研磨筛洗工艺尚有较大发展空间;炭黑描绘的线条流畅程度与图案精美程度则较大地依赖制作者个人审美和绘画技巧,尚未形成统一化、标准化的生产加工工艺。因此在未来工作中,仍需进一步关注带彩青铜器的数量及种类统计与施彩技法研究。除三星堆祭祀坑出土大量带彩铜器外,同时期其他墓地遗址出土的带彩青铜器少之又少,施彩动机和文化延续还有待发掘,后续将对此展开深入研究,进一步揭示古巴蜀青铜文化与中原和长江流域青铜文明之间的贸易交换和文化交流。

参考文献:

- [1] 四川省文物考古研究所. 三星堆祭祀坑[M]. 北京:文物出版社,1999:4.
Sichuan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Excavation of the sacrificial pits at Sanxingdui [M]. Beijing: Cultural Relics Press,1999:4.
- [2] 朱丹丹. 三星堆器物坑施彩铜器的初步研究[J]. 四川文物,2018(2):74-79.
ZHU D D. A preliminary study on color-coated copper ware from the Sanxingdui pits[J]. Sichuan Cultural Relics,2018(2):74-79.
- [3] 董逸岩,苏荣誉. 商周青铜器呈色新探:三星堆青铜尊纹饰填朱复原例[J]. 南方文物,2021(3):235-242.
DONG Y Y, SU R Y. A new exploration of the coloring of Shang and Zhou bronzes: an example of the restoration of Sanxingdui bronze Zun with cinnabar decoration[J]. Cultural Relics in Southern China,2021(3):235-242.
- [4] 陈德安,陈显丹. 广汉三星堆遗址一号祭祀坑发掘简报[J]. 文物,1987(10):1-15,97-101.
CHEN D A, CHEN X D. Brief report on the excavation of the No. 1 sacrificial pit at the Sanxingdui Site in Guanghan [J]. Cultural Relics,1987(10):1-15,97-101.
- [5] BURGIO L, CLARK R J H. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation [J]. Spectrochimica Acta Part A,2001,57(7):1491-1521.
- [6] MCCANN L I, TRENTMAN K, POSSLEY T, et al. Corrosion of ancient Chinese bronze money trees studied by Raman microscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy,1999,30(2):121-132.
- [7] BELL I M, CLARK R J H, GIBBS P J. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-~1850 AD) [J]. Spectrochimica Acta Part A,1997,53:2159-2179.
- [8] WEI S Y, FANG X Y, CAO X J, et al. Characterization of the materials used in Chinese ink sticks by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2011,91(1):147-153.
- [9] REEVES T, POPELKA-FILCOFF R S, LENEHAN C E. Towards identification of traditional European and indigenous Australian paint binders using pyrolysis gas chromatography mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta,2013,803:194-203.
- [10] 和玲,聂麦茜,Giuseppe Chiavari. 热裂解气相色谱应用于古代壁画中油类黏合剂的分析[J]. 西安交通大学学报,2006(10):1134-1138.
HE L, NIE M Q, CHIAVARI G. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry applied to identification of oils in ancient paintings [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University,2006(10):1134-1138.
- [11] 王娜,谷岸,闵俊嵘,等. 文物中常用蛋白质类胶结材料的热裂解-气相色谱/质谱识别[J]. 分析化学,2020,48(1):90-96.
WANG N, GU A, MIN J R, et al. Identification of protein binding media used in Chinese cultural relics by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2020,48(1):90-96.
- [12] 马珍珍. 中国古代彩绘文物蛋白胶料气质联用鉴定技术的优化研究[D]. 西安:西北大学,2018.
MA Z Z. The optimization of the GC-MS analysis in proteinaceous binding medium of the Chinese ancient polychromy relics [D]. Xi'an: Northwest University,2018.
- [13] 付迎春,黄亚珍,宗树,等. 应用热裂解气相色谱质谱技术对六种蛋白质类胶结材料的分析与鉴别[J]. 文物保护与考古科学,2022,34(5):22-31.
FU Y C, HUANG Y Z, ZONG S, et al. Identification and classification of six kinds of proteinaceous binding media by THM-Py-GC/MS [J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2022,34(5):22-31.
- [14] 付迎春. 东周秦汉时期髹漆材料和工艺研究[D]. 北京:北京科技大学,2023.
FU Y C. Study of the lacquering materials and techniques in the Eastern Zhou, Qin and Han Dynasties [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing,2023.
- [15] 宋应星. 天工开物[M]. 北京:中华书局,1978:410-411.
SONG Y X. Tiangong Kaiwu [M]. Beijing: Zhonghua Book

- Company, 1978; 410–411.
- [16] 金锐, 任文勋, 信应君, 等. 郑州地区仰韶文化中晚期石器表面红色彩绘的无损科技分析[J]. 南方文物, 2021(5): 227–235.
JIN R, REN W X, XIN Y J, *et al.* Non-destructive scientific and technological analysis of red color painting on the surface of stone tools of the middle and late Yangshao culture in Zhengzhou area[J]. Cultural Relics in Southern China, 2021(5): 227–235.
- [17] 苏荣誉. 凸显纹饰: 商周青铜器填纹工艺[J]. 青铜器与金文, 2019(1): 313–367.
SU R Y. Highlighting decoration: the process of filling in decoration on Shang and Zhou bronzes[J]. Bronzes and Inscriptions, 2019(1): 313–367.
- [18] 李时珍. 本草纲目: 卷七[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1957: 5587.
LI S Z. Bencao Gangmu: Volume 7[M]. Beijing: People's Health Press, 1957: 5587.
- [19] 北京有机化工厂北京化工学院理论小组. 我国古代的炭黑生产及法家科学家的贡献[J]. 化学通报, 1975(5): 46–47.
Theoretical Group of Beijing Organic Chemical Plant and Beijing Institute of Chemical Technology. Carbon black production in ancient China and contributions of Legalist scientists[J]. Chemistry, 1975(5): 46–47.
- [20] 王先慎. 韩非子集解: 卷三[M]. 北京: 中华书局, 2016: 59.
WANG X S. Collected annotations of *Han Feizi*: Volume 3[M]. Beijing: Zhonghua Book Company, 2016: 59.
- [21] 何媛盟. 早期中国彩绘青铜器研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2013.
HE Y M. Study of early Chinese painted bronzes[D]. Xi'an; Shaanxi Normal University, 2013.
- [22] 申茂盛. 秦陵铜车马彩绘装饰工艺源流探索研究[J]. 人类文化遗产保护, 2018(1): 128–134.
SHEN M S. Exploration and research on the source and flow of painting and decoration craft of bronze carriages and horses in Qinling Mausoleum[J]. Human Cultural Heritage Preservation, 2018(1): 128–134.
- [23] 贾文熙, 李彦平. 商周时期填彩青铜器初步研究: 以首都博物馆藏青铜器为例[J]. 人类文化遗产保护, 2016(1): 109–114.
JIA W X, LI Y P. Preliminary study of color-filled bronzes in the Shang and Zhou periods: taking bronzes in the collection of the Capital Museum as an example[J]. Human Cultural Heritage Preservation, 2016(1): 109–114.
- [24] 高惠婷, 郭长江, 韩宾, 等. 湖北随州枣树林墓地青铜器表面纹饰的填彩分析[J]. 文物保护与考古科学, 2024, 36(1): 130–136.
GAO H T, GUO C J, HAN B, *et al.* Analysis of filler-residues in the surface decoration of bronzes from Zaoshulin Cemetery in Suizhou, Hubei[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2024, 36(1): 130–136.
- [25] 邵安定, 梅建军, 杨军昌, 等. 秦始皇帝陵园出土彩绘青铜水禽表面彩绘工艺研究[J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26(3): 19–28.
SHAO A D, MEI J J, YANG J C, *et al.* Scientific study on painting techniques used on bronze waterfowls unearthed from Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2014, 26(3): 19–28.

Research on the pigments and craftsmanship of colored bronzes unearthed at Sanxingdui

LIU Jiangwei^{1,2}, ZHU Siying^{1,2}, ZHENG Lu³, XI Na^{1,2}, LI Xiaoxi^{1,2}, DU Weisha^{1,2},
HUANG Jianhua^{1,2}, XIA Yin^{1,2}, XIAO Qing³, ZHOU Ping^{1,2}

[1. Emperor Qin Shihuang's Mausoleum Site Museum, Xi'an 710600, China;

2. Key Scientific Research Base of Ancient Polychrome Pottery Conservation (Emperor Qin Shihuang's Mausoleum Site Museum),
Xi'an 710600, China;

3. Sichuan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Chengdu 610041, China]

Abstract: To achieve a comprehensive understanding of the coloring techniques used on bronzes unearthed at Sanxingdui, this study focuses on newly discovered bronzes with colored decorations from the No. 3, No. 7 and No. 8 sacrificial pits excavated during the second round of archaeological work at the Sanxingdui Site. Pigment fragments and powders that had detached and could not be reattached, as well as black substances on the bronze surface that could not be visually identified as pigments were collected and analyzed. Scientific methods—including stereo microscopy, polarized light microscopy, Raman spectrometry, scanning electron microscopy – energy dispersive spectrometry, pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry, among others—were employed to systematically investigate the surface coloring and decorative process of 13 painted bronzes. The objective of this

research is to provide comprehensive information on the pigments and technical characteristics of color application at the Sanxingdui Site.

Microscopic observation, elemental analysis and organic residue testing of different samples revealed that on the painted bronzes, cinnabar was used as the red pigment, while carbon black was used as the black pigment. The cinnabar particles were relatively larger and lacked associated minerals, indicating that they were natural mineral pigments produced through grinding and cleaning, though the grinding process had not yet reached refinement achieved by the later “water flying” technique. In contrast, the carbon black pigment particles were finer, and their adhesion to the bronze surface was generally stronger. It was observed that the black patterns exhibited clear variations in shade and fineness, with visible starting points, turns, and joints of brushstrokes, as well as lines of differing thickness. Under the microscope, the strokes were evident, and the pigment layers overlapped, suggesting that the design was applied with a brush – type tool.

Meanwhile, our findings indicate that the colored bronzes employed two distinct coloring techniques: filling and painting. The painting technique could be further divided into three sub – types: single – layer, double – layer and multi – layer painting. To better understand the painting process, simulated painting experiments were carried out using frosted glass sheets as carriers, focusing on paint thickness. For these experiments, cinnabar was simply ground to mimic the fragile state of the excavated artifacts. The cinnabar pigment was prepared with bone glue as a binder (ratio of glue to pigment being 1 : 50) and the pigment was applied uniformly with a flat – tip brush approximately 10 mm wide. After three layers, the thickness of the cinnabar layer measured approximately 60 μm under a super depth – of – field microscope. Bronze, as a dense and extremely smooth surface, poses challenges for pigment adhesion; insufficient binder or too few layers results in pigment flow, incomplete coverage, and weak attachment. These cinnabar – decorated bronzes unearthed from the sacrificial pits of Sanxingdui featured larger cinnabar particles, a rich color palette, and pigment layers exceeding 100 μm in thickness, indicating the use of substantial binder and multiple color applications. Furthermore, patterns were primarily created with cinnabar. In some instances, carbon black was used as the base color, with cinnabar subsequently applied thereon. Besides, for a few objects, the black pigment was applied again on the red painting to form a black – red – black three – layer painting, creating a striking contrast. The use of the finer carbon black pigment as the base ensured the particular firmness of cinnabar on the object surface.

To sum up, the colored bronzes unearthed from the sacrificial pits of Sanxingdui are numerous, have a long history, and were decorated with both filling and painting techniques. The types of decoration are diverse, and the coloring processes show considerable flexibility, with patterns closely reflecting the local aesthetics and painting skills of the time. The presence of larger cinnabar particles suggests that the grinding and sieving techniques for cinnabar were still in an early stage of development. The smoothness of lines and the intricacy of the patterns rendered in carbon black depended largely on the individual aesthetic and painting abilities of the artisans, indicating that a unified and standardized production and processing system had not yet been established. This research provides important insights into the evolution of decorative techniques in ancient Chinese bronzes.

Key words: Sanxingdui; Pigment; Bronze

(责任编辑 谢 燕;校对 潘小伦)