

文章编号: 1005-1538(2024)01-0130-07  
DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20231103075

# 湖北随州枣树林墓地青铜器表面纹饰的填彩分析

高惠婷<sup>1,2</sup> 郭长江<sup>3</sup> 韩宾<sup>2</sup> 徐思雯<sup>1,2</sup> 杨益民<sup>2</sup>

[1. 中国科学院脊椎动物演化与人类起源重点实验室(中国科学院古脊椎动物与古人类研究所), 北京 100044;  
2. 中国科学院大学人文学院考古学与人类学系, 北京 100049; 3. 湖北省文物考古研究院, 湖北武汉 430062]

**摘要:** 春秋时期青铜器表面装饰技术发展迅速, 装饰方法多样, 纹样繁复, 纹饰中多有填彩现象以凸显其表面图案的装饰性, 但目前与此相关的科技分析较少——相关研究多围绕其艺术价值和文化含义展开, 尤其是白色填彩的分析仍处于空白。湖北随州枣树林墓地是春秋时期诸侯国曾国的一处高等级贵族墓地, 出土了大量的青铜器。本研究使用红外光谱、扫描电子显微镜-能谱、X射线衍射和热裂解气相色谱-质谱联用等手段, 对该墓地出土青铜器表面纹饰阴线中的白色填充物质进行分析, 结果表明其主要成分为石英和某种黏土矿物混合而成。该研究为东周时期青铜器表面纹饰的填彩工艺提供了新的证据, 可为相关研究提供借鉴。

**关键词:** 枣树林墓地; 曾国; 青铜器; 填白

**中图分类号:** K876.41 **文献标识码:** A

## 0 引言

春秋战国时期, 青铜器的使用已十分普遍, 其铸造技术趋于成熟, 而铸造后的装饰工艺技术更是发展迅速, 成为东周时期极具代表性的文化特征之一<sup>[1-3]</sup>。和器身本体一起铸出的铸纹是一种较为普遍的青铜器表面纹饰工艺, 除此以外, 镶嵌工艺在商周时期也十分常见<sup>[4]</sup>, 青铜器表面镶嵌红铜的技术自商代就开始出现<sup>[4]</sup>, 多见于春秋时代中晚期<sup>[5]</sup>。与此同时, 在春秋战国时期, 错金银的装饰工艺开始出现, 其主要利用金、银的良好可塑性, 在青铜器表面已铸好凹槽内镶嵌丝状或片状金银以组成图案进行装饰<sup>[6]</sup>。除上述装饰方法外, 也有以彩绘形式对青铜器表面进行装饰的现象, 比如在青铜器表面阴文内填充黑漆以增加纹饰色调<sup>[7]</sup>。此外, 也有直接在青铜器表面进行漆绘或用矿物颜料对青铜器进行施彩<sup>[7]</sup>。春秋战国时期青铜器装饰工艺复杂化逐渐升高, 纹饰变化多样, 对于其装饰技术的研究逐渐引起学界关注。由于装饰精美的青铜器多作为随葬品出土于商周时期的贵族墓葬中, 因此从春秋战国

时期贵族及王侯墓葬中发掘出的文物成为青铜器表面装饰工艺研究样品的主要来源。

枣树林墓地是春秋中晚期的一处高等级曾国贵族墓地, 位于湖北省随州市曾都区, 属于义地岗墓群的范围<sup>[8]</sup>。该墓地目前已发现82座车马坑和墓葬, 其中包括5座“甲”字形大型墓葬、19座中型墓葬和62座小型墓葬<sup>[9]</sup>。5座已发掘的“甲”字形大墓的墓主经考证, 分别属于曾国国君及其夫人——曾公求和其夫人(半)渔、曾侯宝和其夫人半加以及曾侯得<sup>[9]</sup>。枣树林墓地的发掘, 不仅弥补了关于东周诸侯国曾国传世史料的模糊, 解决了“曾随之谜”的问题, 还补全了曾侯的世系传承及其前后关系, 更出土了大量铸有铭文的青铜器, 对于东周葬俗的研究以及音乐、冶金等考古领域有着极其重要的学术价值<sup>[9]</sup>。在枣树林墓地出土的部分青铜器的表面铸造纹饰阴线中, 发现了不少残留的白色填充物(图1), 之前未见到类似的报道。本研究对枣树林墓地其中3座大墓随葬青铜器上的白色填彩, 开展红外光谱、扫描电子显微镜、X射线衍射以及热裂解气相色谱-质谱联用分析, 以判断纹饰中填彩的组成。

收稿日期: 2023-11-14; 修回日期: 2024-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(42202211)和中央高校基本科研业务费专项项目共同资助

作者简介: 高惠婷(1999—), 女, 中国科学院古脊椎动物与古人类研究所硕士研究生, 研究方向为科技考古, E-mail: gaohuiting22@mails.ucas.ac.cn

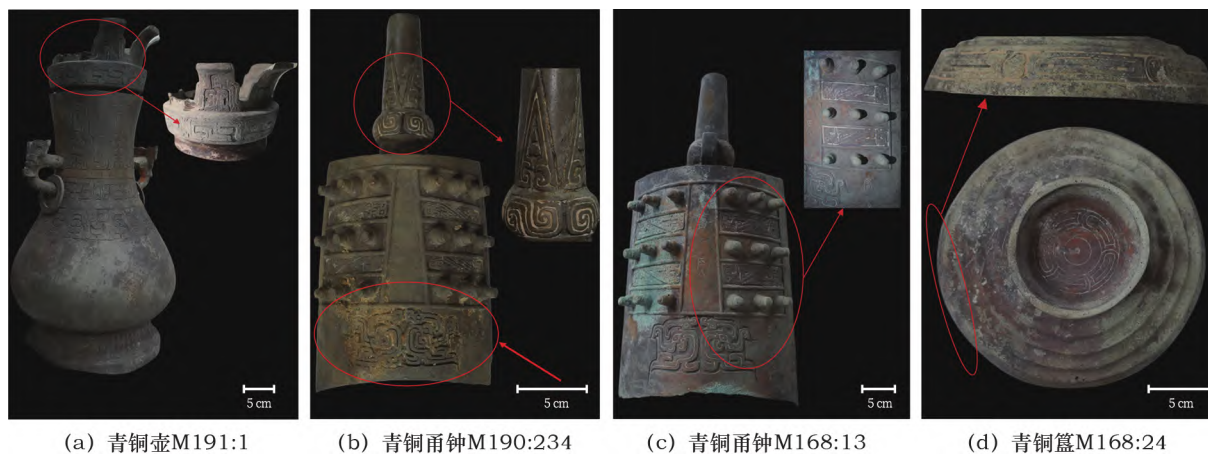
通信作者: 杨益民, 男, 中国科学院大学考古学与人类学系教授, 研究方向为科技考古, E-mail: yiminyang@ucas.ac.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 样品

本研究分析的 5 个样品分别来自曾公求夫人( 半) 渔墓的青铜壶( M191: 1)、曾公求墓的青铜甬

钟( M190: 234)、曾侯宝墓的青铜甬钟( M168: 13) 和青铜簋( M168: 24) ( 图 1)。其中 3 个样品是从青铜器表面纹饰阴线处凹槽中刮取的白色残留物( 填白) 2 个样品是青铜器表面未清理干净的墓葬填土。取样位置和样品描述见图 1 和表 1。



(a) 青铜壶M191:1

(b) 青铜甬钟M190:234

(c) 青铜甬钟M168:13

(d) 青铜簋M168:24

图 1 枣树林墓地青铜器上的样品取样位置( 红色圆圈) 及其局部放大

Fig. 1 Sampling locations of the bronzes from Zaoshulin Cemetery ( red circles) and their zoom - in images

表 1 枣树林墓地青铜器表面纹饰残留物的取样信息

Table 1 Information of the samples taken from the surface decorations of the bronzes from Zaoshulin Cemetery

| 实验室编号 | 来源青铜器 | 青铜器发掘编号   | 墓主人         | 样品描述      | 取样位置      |
|-------|-------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| ZSL1  | 壶     | M191: 1   | 曾公求夫人( 半) 渔 | 填白        | 壶盖纹饰处     |
| ZSL2  | 甬钟    | M190: 234 | 曾公求         | 填白        | 钟柄处       |
| ZSL3  | 甬钟    | M190: 234 | 曾公求         | 黄色墓葬填土残留物 | 甬钟下部黄色部位  |
| ZSL4  | 甬钟    | M168: 13  | 曾侯宝         | 填白        | 甬钟右侧表面纹饰处 |
| ZSL5  | 簋     | M168: 24  | 曾侯宝         | 黄色墓葬填土残留物 | 簋盖侧面处     |

### 1.2 方法

为检测样品的成分以确定样品性质,对枣树林墓地的 5 个样品分别进行了科技分析。先对微量残留物样品粉末 ZSL1、ZSL2、ZSL3、ZSL4 和 ZSL5 进行衰减全反射 - 傅里叶变换红外光谱分析( ATR - FTIR)。测试设备为 Agilent 4300 手持式 FTIR 光谱仪。样品和背景的扫描次数为 64 次,波数范围 4000 ~ 650  $\text{cm}^{-1}$ 。

对其中 4 个样品进行 X 射线衍射分析( XRD)。使用日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪 SmartLab 对样品 ZSL2、ZSL3、ZSL4 和 ZSL5 进行无损分析( ZSL1 由于样品量过少而未做检测)。

此外,还对全部 5 个样品进行了扫描电子显微镜 - 能谱分析( SEM - EDS)。仪器为 Thermo Scientific 的扫描电子显微镜 Phenom ProX,将样品粉末洒于导电胶表面,使用 15 kV 加速电压进行低真空模式分析。

热裂解气相色谱 - 质谱联用的检测条件为: 在约 1 mg 样品中加入 2  $\mu\text{L}$  质量分数为 25% 的四甲基氢氧化铵( TMAH) 溶液,热裂解器型号为 Frontier Lab PY - 3030D,气质联用仪为岛津 GCMS - QP2020NX,色谱柱型号为 Ultra Alloy - 5; 进样口温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ ,载气为高纯氦气,不分流进样,压力 49.7 kPa,总流量 24.0 mL/min,色谱柱流量 1.00 mL/min,线速 36.1 cm/s,吹扫流量 3.0 mL/min。色谱柱温度为 40.0 $^{\circ}\text{C}$ ,长度为 30.0 m,内径 0.25 mm ID,膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ,色谱柱最高温度为 360.0 $^{\circ}\text{C}$ ; 质谱离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ ,接口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ ; 升温程序为 40 $^{\circ}\text{C}$  保持 3 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 350 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱和热裂解气相色谱 - 质谱分析

样品的红外光谱图( 图 2) 显示 样品 ZSL1、ZSL2、

ZSL3、ZSL4 及 ZSL5 基本都在波数  $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 、 $775\text{ cm}^{-1}$  和  $693\text{ cm}^{-1}$  左右处有红外吸收峰。 $1\,000\text{ cm}^{-1}$  处应为 Si—O—Si 伸缩振动峰<sup>[3]</sup>， $1\,000\text{ cm}^{-1}$  附近的强峰一般由 Si—O—Si 键的平面内伸缩振动导致<sup>[10]</sup>；石英晶体在  $777\text{ cm}^{-1}$  和  $694\text{ cm}^{-1}$  处有明显的红外吸收<sup>[11]</sup>。因此，枣树林墓地样品以石英为主要成分。

热裂解气相色谱-质谱分析显示，除样品 ZSL4 外，在其他样品中未检测到常见黏合剂的特征生物标记物或裂解产物，如蛋白质、大漆、脂类、淀粉等。植物干性油裂解产物除十六酸、十八酸外，主要还含有壬二酸和辛二酸等，十六酸和十八酸的比值可以用来判断干性油具体种类，壬二酸和辛二酸的比值则通常用作判断该油脂是否经过热处理的重要指标<sup>[12]</sup>。而动物油脂经降解后十六酸和十八酸的含量较高<sup>[13-14]</sup>，其中反刍动物的油脂中还含有支链饱和脂肪酸和奇数碳链的直链脂肪酸<sup>[13, 15]</sup>。样品 ZSL4 中虽检测到含十六酸和十八酸在内的一部分饱和脂肪酸，但未检测到壬二酸和辛二酸，也未见支

链脂肪酸成分(图 3)，因而排除植物干性油和反刍动物油脂的可能，推测其含有非反刍动物油脂。

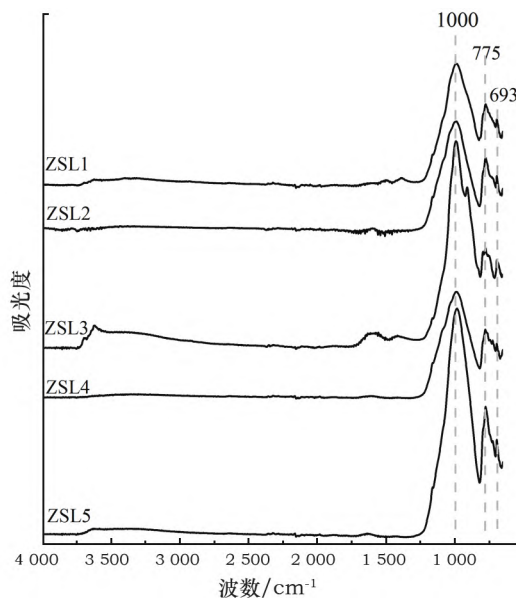
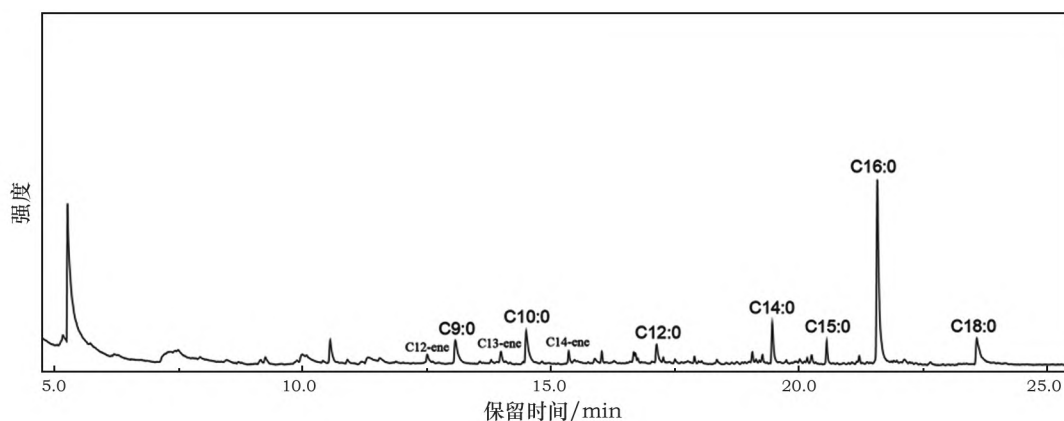


图 2 样品 ZSL1 ~ ZSL5 的红外光谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of Samples ZSL1 ~ ZSL5



C<sub>n</sub>-ene 指烯烃；C<sub>n</sub>:0 指饱和脂肪酸；n 为化合物中所含碳原子数

图 3 样品 ZSL4 的热裂解气相色谱-质谱总离子流图

Fig. 3 Py-GC/MS results of Sample ZSL4

## 2.2 扫描电子显微镜-能谱分析

图 4 是样品的扫描电子显微镜图片，表 2 是用能谱仪对样品中的不同颗粒开展成分分析的结果。从中可以看出：在枣树林墓地 5 个样品的主要成分组成中，Si 元素一般占比最高，Al 元素次之；除 Cu、Sn 外，同时还含有 Fe 和少量的 K、Mg、Na、Ti 等元素。样品中所含的 Cu、Sn 等元素很有可能并非样品本身所固有的元素，应该是青铜器的成分流失。SEM 照片中浅色部分的颗粒大多 Cu 或 Sn 含量较高（ZSL2-2、ZSL-3-3、ZSL3-5）。其中灰色均匀的颗粒，皆以 Si 为主，不含有或含有

少量 Al 成分（ZSL1、ZSL2-1~2、ZSL2-4~5、ZSL3-2、ZSL3-4~5、ZSL4-1、ZSL3~6、ZSL5-4、ZSL5-6~7）。而其他颗粒，则也大多表现出以 Si、Al 和 K 或 Na 为主的成分特征。在样品 ZSL3 中，具有较高 Fe 含量的颗粒应是黄色呈现的原因。

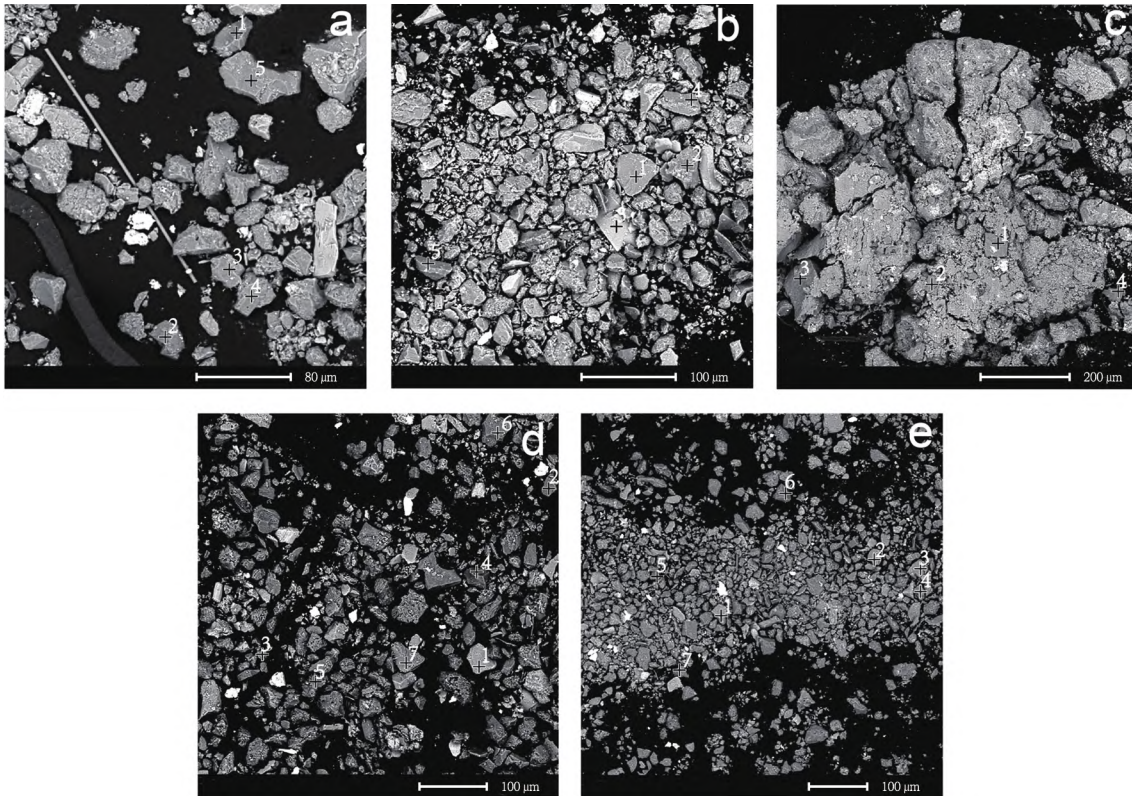
## 2.3 X 射线衍射分析

样品 ZSL2 ~ ZSL5 的 XRD 图谱与石英标准样的 XRD 图谱中大部分主峰相吻合（图 5），即这些样品微观结构中的主要物相为石英，该结果与红外光谱和扫描电子显微镜-能谱的检测结果吻合。因



此 枣树林墓地青铜器填白样品的主要成分为石英。在 ZSL4 样品中, 衍射角度  $2\theta$  在  $31.062^\circ$  和  $34.924^\circ$

处有两个较强的 X 射线衍射峰, 结合样品的成分分析, 应该是某种黏土矿物。



( a ) ZSL1; ( b ) ZSL2; ( c ) ZSL3; ( d ) ZSL4; ( e ) ZSL5; 图中白色数字为不同的检测位置

图 4 样品 ZSL1 ~ ZSL5 的扫描电子显微镜照片

Fig. 4 SEM images of Samples ZSL1 ~ ZSL5

表 2 样品 ZSL1 ~ ZSL5 的能谱分析结果

Table 2 EDS results of Samples ZSL1 ~ ZSL5

( % )

| 编号       | 质量分数             |                                |      |                                |                  |      |                   |                  |                  |
|----------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------|------|-------------------|------------------|------------------|
|          | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CuO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO  | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | SnO <sub>2</sub> |
| ZSL1 - 1 | 94.61            | 5.39                           | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL1 - 2 | 97.88            | 2.12                           | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL1 - 3 | 97.10            | 2.90                           | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL1 - 4 | 95.26            | 4.74                           | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL1 - 5 | 98.45            | 1.55                           | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL2 - 1 | 100.00           | —                              | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL2 - 2 | 84.34            | 10.50                          | —    | —                              | 3.79             | —    | —                 | —                | 1.37             |
| ZSL2 - 3 | 52.32            | 35.27                          | —    | —                              | 8.22             | 4.19 | —                 | —                | —                |
| ZSL2 - 4 | 96.10            | 3.90                           | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL2 - 5 | 94.52            | 5.48                           | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL3 - 1 | 66.31            | 24.13                          | —    | —                              | —                | —    | 9.56              | —                | —                |
| ZSL3 - 2 | 94.35            | 5.65                           | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL3 - 3 | 47.71            | 34.19                          | 5.16 | 9.96                           | 2.99             | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL3 - 4 | 100.00           | —                              | —    | —                              | —                | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL3 - 5 | 76.42            | 9.88                           | 7.82 | 4.77                           | 1.10             | —    | —                 | —                | —                |
| ZSL4 - 1 | 49.82            | 42.13                          | —    | —                              | 8.05             | —    | —                 | —                | —                |

(续表 2)

| 编号     | 质量分数             |                                |     |                                |                  |       |                   |                  |                  |
|--------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|-------|-------------------|------------------|------------------|
|        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CuO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO   | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | SnO <sub>2</sub> |
| ZSL4-2 | 56.74            | —                              | —   | —                              | —                | 43.26 | —                 | —                | —                |
| ZSL4-3 | 96.25            | 3.75                           | —   | —                              | —                | —     | —                 | —                | —                |
| ZSL4-4 | 91.79            | 8.21                           | —   | —                              | —                | —     | —                 | —                | —                |
| ZSL4-5 | 87.35            | 10.85                          | —   | —                              | 1.80             | —     | —                 | —                | —                |
| ZSL4-6 | 97.79            | 2.21                           | —   | —                              | —                | —     | —                 | —                | —                |
| ZSL4-7 | 58.90            | 24.92                          | —   | —                              | —                | —     | 16.17             | —                | —                |
| ZSL5-1 | 61.86            | 21.05                          | —   | —                              | 15.34            | —     | 1.75              | —                | —                |
| ZSL5-2 | 49.85            | 39.02                          | —   | —                              | 7.23             | 3.90  | —                 | —                | —                |
| ZSL5-3 | 47.56            | 39.34                          | —   | —                              | 8.29             | —     | —                 | 4.81             | —                |
| ZSL5-4 | 93.61            | 6.39                           | —   | —                              | —                | —     | —                 | —                | —                |
| ZSL5-5 | 61.60            | 23.22                          | —   | —                              | —                | —     | 15.19             | —                | —                |
| ZSL5-6 | 89.25            | 10.75                          | —   | —                              | —                | —     | —                 | —                | —                |
| ZSL5-7 | 97.73            | 2.27                           | —   | —                              | —                | —     | —                 | —                | —                |

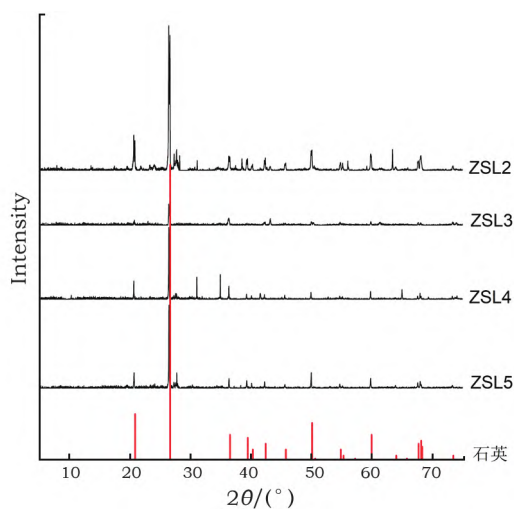


图 5 样品 ZSL2 ~ ZSL5 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of Samples ZSL2 ~ ZSL5

## 2.4 讨论

根据 FTIR、SEM-EDS 和 XRD 结果推测,湖北随州枣树林墓地出土青铜器表面纹饰阴线中的填白残留物样品很能是砂子与黏土的混合物。由于石英本身不具备黏性,为防止其脱落,因此古人在其中加入适量的黏土,以便使其更好地附着在青铜器表面纹饰阴线的凹槽中。其中在样品 ZSL4 中检测到可能含有非反刍动物油脂——在填白中添加动物油脂或为古代先民用来增加其黏性的一种方式,但由于仅在 ZSL4 中有所体现,不能排除动物油脂为器物在装饰过程中偶然混入、非有意添加的可能。

青铜器表面纹饰填白可能有两种功能。第一种可能是作为黏合剂用来镶嵌装饰品,如孔雀石片、绿松石片等。春秋中期的青铜容器表面纹饰开始出现

镶嵌红铜的现象,在青铜容器表面镶嵌玉石的现象则在春秋晚期出现<sup>[16]</sup>,例如东周王城遗址出土的战国晚期的青铜罍和陕县后川墓地出土的战国早期青铜匜等<sup>[16]</sup>。但是,在青铜器表面没看到残留的镶嵌物,并且墓葬中青铜器周围也并没有发现脱落的大小合适的装饰物。

另一种可能是作为颜料填充到其纹饰阴线中。枣树林墓地样品呈白色或者淡黄色(米白色),作为天然白色涂料填充青铜器纹饰,原料又易于获取。并且填白样品中含有一定量的黏土,因而填充后不易脱落。山西太原的晋国赵卿墓出土青铜器高柄方壶的器表纹饰凹处使用黑褐色涂料填充,经检测其主要元素组成为 Si、Al、Ca、Mg 等,可辨别的矿物成分有石英、白铅矿、锡石、褐铁矿、孔雀石、蓝铜矿等,推测可能为尚未完成的错金银器物<sup>[17]</sup>。枣树林墓地样品虽为白色填充物,但同样含有石英矿物,因而也不排除取样的青铜器可能是错金银器物的半成品。

到目前为止发现的中国青铜时期的彩色颜料主要有红、黄、黑、白 4 种,商周时期出土的青铜器填彩多以红、黑两种颜色为主<sup>[18]</sup>,青铜器纹饰阴线中的白色填彩所见甚少。目前已知的白色填料出处仅为湖北江陵望山 2 号楚墓中出土的青铜樽——纹饰细微,嵌错部分呈灰白色,其填料成分为粉剂加漆,根据出土随葬器物形制推测,该墓应属战国中晚期阶段<sup>[19]</sup>。该青铜樽所填充粉剂的具体种类未明确说明,因而其主要成分是否与湖北枣树林墓地填白样品相同则不得而知,但江陵望山 2 号楚墓和枣树林墓地同处湖北省长江流域地区,同为东周时期贵族

墓地,两者可能有相互交流。

枣树林墓地填白样品来自曾公求及其夫人墓和曾侯宝墓,其中曾侯宝的在位时间约在公元前 667 年至公元前 648 年间<sup>[20]</sup>。而曾公求则是紧邻曾侯宝之前在位的一位国君<sup>[21]</sup>,其在位年代应略早于公元前 667 年。根据《左传》记载,在鲁桓公八年的时候,“楚子伐随,……。秋,随及楚平。……。乃盟而还”<sup>[22]</sup>。据枣树林墓地出土青铜器铭文考证,文献中所记载的随国即春秋时期的曾国<sup>[9]</sup>。鲁桓公八年为公元前 704 年,《左传》中记载在此时的楚随之战中,随国国君被称为“随侯”<sup>[22]</sup>。根据年代推测,这场战争应发生在曾公求在位之前或者曾公求在位初期。而在曾楚联盟之后,楚国势力日益强大,楚文化的辐射范围也越来越广。曾国社会各方面发展则很有可能与楚文化联系愈发紧密,在艺术和葬制方面与楚文化或存在交流。而且,曾公求夫人(半)渔的姓也透露出曾国与楚国千丝万缕的联系。因此,在青铜器表面阴文中填白的装饰风格很有可能与楚文化因素有密切关联,但目前楚墓的考古发现中对于该结论的证据仅见于湖北江陵望山 2 号楚墓青铜樽一例,该装饰传统的具体起源有待以后更多的考古资料进行验证。

### 3 结 论

对湖北随州枣树林墓地两座国君墓及一座国君夫人墓出土青铜器表面纹饰的填白样品开展科技分析,结果表明其主要成分应为石英矿物混合少量黏土,并添加少量非反刍动物油脂。这些填白样品可能是作为天然白色颜料对青铜器纹饰进行装饰性填充的,该装饰的技术细节和工艺来源仍有待进一步研究。曾国青铜器的这种装饰风格,很有可能与春秋早中期楚文化的密切交流相关,但需要今后更多的考古学证据来证实。

#### 参考文献:

- [1] 刘东明. 从客观到主观——艺术意志视角下的先秦青铜器纹饰风格演变[J]. 美术教育研究, 2022(17): 54-56.  
LIU Dongming. From objective to subjective: the evolution of pre-Qin bronze decoration style from the perspective of artistic will[J]. Art Education Research, 2022(17): 54-56.
- [2] 喻晓辉. 商周青铜器纹饰分析[J]. 文化产业, 2023(1): 67-69.  
YU Xiaohui. Analysis of bronzes' decoration in Shang and Zhou Dynasties[J]. Cultural Industry, 2023(1): 67-69.
- [3] 杨欢, 杨戩. 商周青铜器铸后制铭工艺考证[J]. 江汉考古, 2020(3): 100-106.  
YANG Huan, YANG Jian. Examining the inscribing techniques applied on cast bronze of the Shang and Zhou Dynasties [J]. Jiangnan Archaeology, 2020(3): 100-106.
- [4] 贾云福, 胡才彬. 对古代青铜器红铜嵌镶的研究[J]. 武汉工程学院学报, 1980(1): 27-34.  
JIA Yunfu, HU Caibin. Study on copper inlaid in ancient bronzes [J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 1980(1): 27-34.
- [5] 胡钢, 王丽华. 春秋时期红铜纹饰青铜器透镶铸造工艺探讨[J]. 铸造技术, 2018, 39(10): 2231-2234.  
HU Gang, WANG Lihua. Study on the casting technique logic of copper inlaid bronze during the Spring and Autumn Period [J]. Foundry Technology, 2018, 39(10): 2231-2234.
- [6] 邵安定. 关于考古出土错金银青铜器保护问题的思考[J]. 中国文物科学研究, 2010(1): 58-60.  
SHAO Anding. Consideration on the conservation of gold and silver incrustation on bronze artifacts from archeological excavations [J]. China Cultural Heritage Scientific Research, 2010(1): 58-60.
- [7] 杨晓波. 青铜器装饰工艺中彩绘工艺的鉴赏研究[J]. 艺术评鉴, 2017(22): 181-182.  
YANG Xiaobo. Research on the appreciation of the painting technology from the decoration technology of bronze ware [J]. Art Evaluation, 2017(22): 181-182.
- [8] 郭长江, 陈虎, 李晓杨, 等. 湖北随州枣树林墓地 2019 年发掘收获[J]. 江汉考古, 2019(3): 3-8 2.  
GUO Changjiang, CHEN Hu, LI Xiaoyang, et al. 2019 excavation harvest of Zaoshulin Cemetery in Suizhou, Hubei [J]. Jiangnan Archaeology, 2019(3): 3-8 2.
- [9] 郭长江, 陈虎, 李晓杨, 等. 湖北随州市枣树林春秋曾国贵族墓地[J]. 考古, 2020(7): 75-89.  
GUO Changjiang, CHEN Hu, LI Xiaoyang, et al. The noble cemetery of vassal state Zeng from the Spring and Autumn Period in Zaoshulin of Suizhou, Hubei [J]. Archaeology, 2020(7): 75-89.
- [10] FARMER V C. The layer silicates [M] // FARMER V C. The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1974.
- [11] VAHUR S, TEEARU A, PEETS P, et al. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4 000-80 cm<sup>-1</sup> [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408: 3373-3379.
- [12] VAN DEN BERG J D, VAN DEN BERG K J, BOON J J. Identification of non-cross-linked compounds in methanolic extracts of cured and aged linseed oil-based paint films using gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 950(1/2): 195-211.
- [13] EVERSHERD R P, DUDD S N, COPLEY M S, et al. Chemistry of archaeological animal fats [J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(8): 660-668.
- [14] EVERSHERD R P, MOTTRAM H R, DUDD S N, et al. New criteria for the identification of animal fats preserved in archaeological pottery [J]. Naturwissenschaften, 1997, 84: 402-406.
- [15] DUDD S N, EVERSHERD R P. Direct demonstration of milk as an element of archaeological economies [J]. Science, 1998, 282(5393): 1478-1481.
- [16] 王静艺. 商周青铜器铸后工艺研究[D]. 南京: 南京艺术学院,

2017.  
WANG Jingyi. Study on post – casting technology of bronzes from Shang and Zhou Dynasties [D]. Nanjing: Nanjing University of the Arts 2017.
- [17] 陶正刚, 侯毅, 渠川福. 太原晋国赵卿墓 [M]. 北京: 文物出版社, 1996.  
TAO Zhenggang, HOU Yi, QU Chuanfu. Tomb of Jin State Minister Zhao near Taiyuan [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 1996.
- [18] 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 Wenxi, LI Yanping. Study on the bronze of filling pigments in the Shang and Zhou Dynasties: based on the bronze in Capital Museum [J]. Human Cultural Heritage Preservation, 2016(1): 109 – 114.
- [19] 湖北省文物考古研究所. 江陵望山沙冢楚墓 [M]. 北京: 文物出版社, 1996.  
Hubei Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Chu tombs at Wangshan and Shazhong, Jiangling [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 1996.
- [20] 黄凤春. 曾侯世系编年的初步研究 [J]. 湖南省博物馆馆刊, 2018(1): 314 – 320.  
HUANG Fengchun. Preliminary study of the chronology of the Marquis of Zeng lineage [J]. Journal of Hunan Provincial Museum 2018: 314 – 320.
- [21] 王红星, 卢川, 孙建辉. 曾侯世系辨正 [J]. 长江大学学报(社会科学版), 2021, 44(3): 46 – 51.  
WANG Hongxing, LU Chuan, SUN Jianhui. Study on lineage of vassal state Zeng [J]. Journal of Yangtze University (Social Sciences Edition) 2021, 44(3): 46 – 51.
- [22] 左传: 上卷 [M]. 北京: 中华书局, 2016.  
Zuo Zhuan: volume 1 [M]. Beijing: Zhonghua Book Company, 2016.

## Analysis of filler – residues in the surface decoration of bronzes from Zaoshulin Cemetery in Suizhou, Hubei

GAO Huiting<sup>1,2</sup>, GUO Changjiang<sup>3</sup>, HAN Bin<sup>2</sup>, XU Siwen<sup>1,2</sup>, YANG Yimin<sup>2</sup>

[1. Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origins of Chinese Academy of Sciences

(Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences), Beijing 100044, China;

2. Department of Archaeology and Anthropology, School of Humanities, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Hubei Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Wuhan 430062, China]

**Abstract:** During the Spring and Autumn Period, the surface decoration technology for bronzes developed rapidly, with various decoration methods and complex patterns. Color fillers in order to highlight the decorative effects of surface patterns on bronzes are common. However, there are few scientific analyses on the color filler materials for bronzes—the relevant studies are mostly focused on their artistic value and cultural significance. The identification of white fillers is still rare. Zaoshulin Cemetery in Suizhou, Hubei Province is a high – level noble cemetery dating to the Spring and Autumn Period (770 BCE – 476 BCE), from which a large number of bronzes have been excavated. In this study, the white filling material in the decorated surface of bronzes from the cemetery was analyzed using FTIR, SEM – EDS, XRD and Py – GC/MS. It was concluded that the main component is a mixture of quartz and an unknown clay mineral. The study provides new evidence for the technique of filling colors on the surface decoration of bronzes in the Eastern Zhou Dynasty (770 BCE – 256 BCE). This investigation also serves as a reference for other related research.

**Key words:** Zaoshulin Cemetery; State of Zeng; Bronze ware; White filler

(责任编辑 潘小伦; 校对 谢 燕)