

# 马王堆汉墓锡涂陶制作工艺研究

王宜飞

(湖南省博物馆, 长沙 410005)

**摘要:** 马王堆汉墓出土的锡涂陶器是我国陶瓷史上一类非常特殊的存在, 其制作工艺特别是锡涂工艺目前尚存在诸多疑问。本文在整理前人研究成果的基础上, 利用扫描电镜能谱联用分析 (SEM/EDS)、X射线衍射分析 (XRD)、X射线荧光分析 (XRF)、傅里叶变换红外光谱分析 (FTIR) 等对其进行分析研究, 结合相关模拟试验的结果, 认为马王堆汉墓锡涂陶表面锡皮涂层是采用蛋白质类胶结材料在陶器表面粘接锡箔的方法制作的。

**关键词:** 马王堆汉墓 锡涂陶 锡涂工艺

## 1. 引言

马王堆汉墓出土的陶器中有一批很特别, 陶器表面有一层箔状装饰物质, 外表黝黑、局部有金属光泽, 马王堆汉墓出土遣策中将这些陶器称为“锡涂”。其完整器数量为十五件, 残片数十枚。

“锡涂陶”作为我国陶瓷发展史上一类特别的存在, 其产生原因和制作工艺都将为研究陶瓷史、锡器史及地域文化提供宝贵的参考资料, 具有重要价值。然而目前关于锡涂陶的制作工艺仍然存在诸多疑问, 本文拟在整理锡涂陶相关研究成果的基础上, 采取实验室模拟试验和针对性的分析测试相结合的方法, 以明确其制作工艺尤其是陶器表面的锡涂工艺。

## 2. 前人对锡涂陶制作工艺的研究

《长沙马王堆一号汉墓发掘报告》中认为该批锡涂陶器均为泥质灰陶, 其制作用陶土原料绝大部分未经精细淘洗, 也没有加入羼和料。而在烧造火候上, 陶鼎、陶甗、陶釜的火候较充足, 表里均为灰色。陶盒和陶壶的火候较低, 器表或灰或褐, 胎色红灰相杂, 质地也较软。同时这批锡涂陶器物都是轮制, 某些器物的附加部分如鼎、鼎耳等则是模制或手制<sup>[1]</sup>。《长沙马王堆二、三号汉墓发掘报告》中认为七件锡涂陶鼎都是泥质灰陶, 火候低, 且系泥条盘筑后再用轮修<sup>[2]</sup>。对照实物, 该批器物与上述发掘报告的描述基本相符。

通过对中国古代青铜镀锡工艺的考察, 李建毛先生认为马王堆汉墓锡涂陶是在传承楚国发达的镀锡工艺的基础上发展起来的, 其锡涂的工艺手法与铜器锡涂大体相似, 即采用沉浸法: 把烧制好

的陶器放入锡溶液之中，使其表面沾上一层锡，出炉后即与空气中的氧发生反应，形成银白色的二氧化锡保护膜<sup>[3]</sup>。

《长沙马王堆一号汉墓发掘报告》中则明确称“器表有锡箔”<sup>[4]</sup>。究其缘由，当时对马王堆一号汉墓出土遣策中相关记载（简二二一~简二二四）释读为“锡涂”，且器表覆盖物似箔片状，故称其为“锡箔”，而对于锡箔如何与陶器胎体结合则没有说明。

综上所述对于锡涂陶的锡涂工艺目前仅停留在推测阶段，尚未进行科学分析测试和试验证明。

### 3. 马王堆汉墓锡涂陶相关分析测试

#### 3.1 锡涂陶文物表面涂层的SEM/EDS分析

采用美国Edax公司生产的EDX-GENESIS-60S能谱仪。样品取自锡涂陶表面起翘或剥落的涂层残片，样品描述见表1，能谱分析数据见表2，SEM图片见图1。

表1 样品描述

编号	取样部位	文物号	描述
1 <sup>#</sup>	灯盘内部边缘	M3 : 6201	片状，黑色，局部有点状金属光泽
2 <sup>#</sup>	灯盘外侧腹部	M3 : 6201	片状，黑色，局部有点状棕色金属光泽
3 <sup>#</sup>	灯盘外侧柄部	M3 : 6201	片状，一面黑黄相间，一面浅灰色夹杂黄色
4 <sup>#</sup>	耳部近底处	M1 : 5309	片状卷曲，外侧面黑色光亮，内面黑灰色相间
5 <sup>#</sup>	脱落涂层残片	M1 : 5307	网洞状薄片，黑色光亮

表2 锡涂陶涂层样品SEM/EDS分析结果

(单位: wt%)

元素种类 编号	O	Al	Si	P	S	Sn	Ca	Fe	
1 <sup>#</sup>	1	01.45	01.25	03.27	02.27	11.01	72.57	03.26	04.92
	2	00.64	01.07	03.37	02.21	11.44	73.53	03.32	04.43
	3	00.85	01.03	02.84	01.91	11.78	73.46	03.42	04.73
2 <sup>#</sup>	1	01.40	00.96	02.07	01.59	12.38	76.29	03.22	02.10
	2	00.87	01.12	01.93	01.79	11.81	77.83	02.57	02.08
	3	00.81	01.11	02.10	01.35	12.37	77.00	02.78	02.50
3 <sup>#</sup>	1	00.59	01.67	01.72	01.38	10.56	79.56	02.32	02.20
	2	01.32	01.07	01.51	01.19	11.54	77.42	02.18	03.76
	3	01.60	01.15	01.59	01.09	11.25	77.58	02.23	03.52
4 <sup>#</sup>	1	01.10	01.07	01.91	03.59	07.29	80.02	03.55	01.47
	2	00.67	01.36	01.84	03.31	07.76	79.69	03.90	01.46
	3	00.52	00.99	01.44	01.12	04.00	87.86	02.86	01.21
5 <sup>#</sup>	1	00.77	01.28	02.51	01.29	09.18	80.99	02.82	01.17
	2	00.90	01.13	02.33	01.00	08.36	82.58	02.70	00.99
	3	00.81	01.41	02.51	01.25	08.47	82.12	02.54	00.88

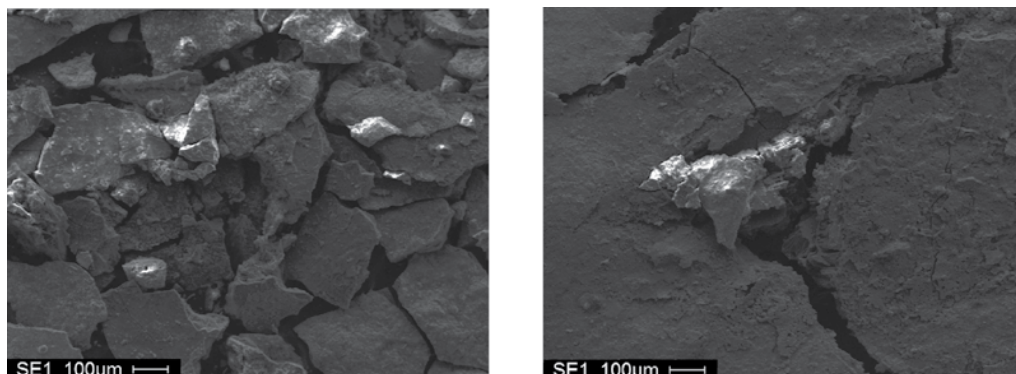


图1 锡涂陶部分涂层样品SEM照片

锡涂陶表面涂层样品的SEM/EDS分析结果显示，该涂层含有大量锡元素，最高可达87.86% (Wt%)。其表面存在大量微小裂隙，呈龟裂状。

### 3.2 锡涂陶文物表面涂层的XRD分析

采用日本理学D/MAX-2550-18KW转靶X射线衍射仪。分析样品为马王堆一号汉墓出土陶鼎(5307)上脱落的涂层残片，分析结果见图2和表3。

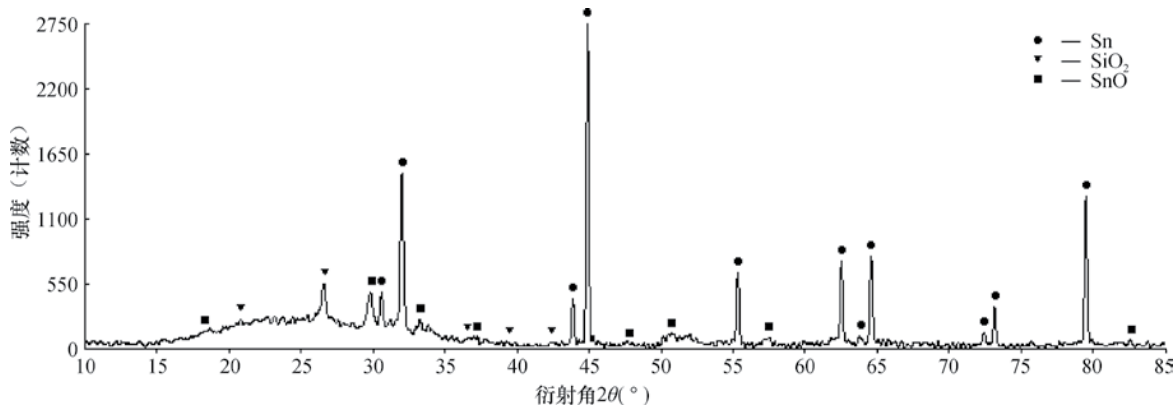


图2 X射线衍射物相定量匹配结果

表3 锡涂陶涂层样品XRD定量分析结果

物相阈值 / %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	平均
用于定量匹配的衍射线数												
1 ● Sn	11	8	6	3	3	1						
2 ▼ SiO <sub>2</sub>	5	2	1	1	1	1						
3 ■ SnO	8	7	5	3	2	1						
各物相的含量%: (用于定量匹配的衍射线强度是——峰高值)												
1 ● Sn	55.7	70.8	74.1	72.6	72.9	79.2						70.9
2 ▼ SiO <sub>2</sub>	33.9	19.4	19.7	21.5	21.6	17.5						22.3
3 ■ SnO	10.4	9.8	6.2	5.9	5.5	8.3						6.8

续表

物相/阈值 / %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	平均
各物相的含量/%: (用与定量匹配的衍射线强度是——峰面值)												
1●Sn	39.1	56.4	60.4	56.7	58	60						55.1
2▼SiO <sub>2</sub>	50.3	31.7	31.6	33.8	34.7	33.5						35.9
3■SnO	10.7	11.9	8	9.5	7.2	6.4						9

锡涂陶表面涂层样品的XRD分析结果显示,该涂层的主要化学成分为单质锡,同时存在锡的氧化物如氧化锡、氧化亚锡。同时在对马王堆一号汉墓出土其他锡涂陶采样进行XRD分析时发现也有锡的硫化物存在如硫化亚锡;而且部分样品的单质锡成分中含有灰锡,亦即“锡疫”现象的产物。

通过对该批锡涂陶表面锡皮样品的XRD分析,也可以在峰值101晶面上有明显的择优取向,可以证明该锡皮样品经过类似捶打工艺处理。

### 3.3 锡涂陶文物表面涂层的EDXRF分析

EDXRF分析的样品描述见表4,样品照片见图3和图4,样品的主次量化学元素组成见表5。

表4 样品描述

编号	取样部位	描述
1 <sup>#</sup>	残片	两面有黑衣,表面覆盖棕色泥土,断面灰色
2 <sup>#</sup>	残片	外侧黑色,内侧灰黑色,表面覆盖棕色泥土,断面浅灰色

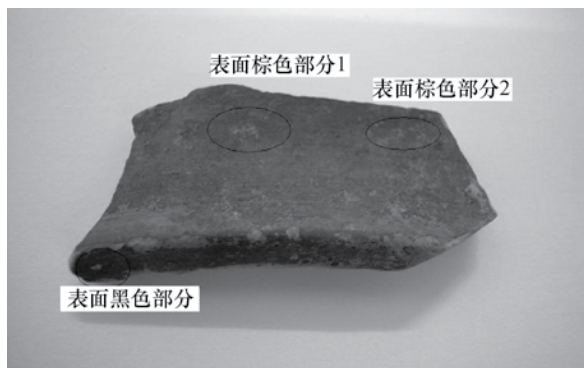


图3 锡涂陶涂层XRF分析1<sup>#</sup>样品照片

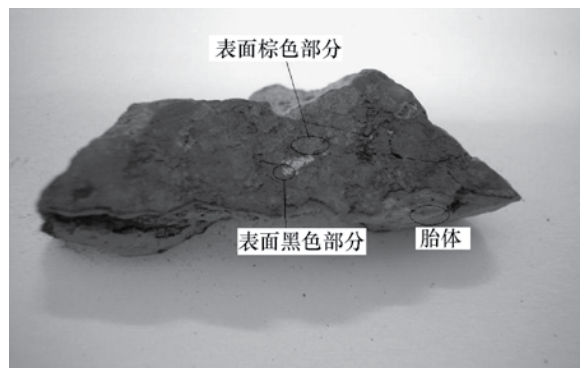


图4 锡涂陶涂层 XRF分析2<sup>#</sup>样品照片

表5 样品的主次量化学元素组成 (EDXRF半定量分析) (单位: wt%)

氧化物	1 <sup>#</sup> 表面棕色部分①	1 <sup>#</sup> 表面棕色部分②	2 <sup>#</sup> 表面黑色部分	2 <sup>#</sup> 表面棕色部分
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.68	24.43	19.29	19.03
SiO <sub>2</sub>	31.35	49.44	53.51	7.34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.55	7.48	3.73	10.71
SO <sub>3</sub>	5.62	1.75	0.32	2.41
K <sub>2</sub> O	3.91	5.04	2.34	0.45
SnO <sub>2</sub>	12.7	2.97	12.6	45.84

续表

氧化物	1 <sup>#</sup> 表面棕色部分①	1 <sup>#</sup> 表面棕色部分②	2 <sup>#</sup> 表面黑色部分	2 <sup>#</sup> 表面棕色部分
CaO	1.26	0.51	0.81	3.22
TiO <sub>2</sub>	1.96	1.7	1.81	1.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.23	6.09	5.33	9.12
CuO	0.23	0.06	0.06	0.25
HgO <sub>2</sub>	0.63			
PbO <sub>2</sub>	0.58	0.34		0.28
ZrO <sub>2</sub>	0.31	0.2	0.2	0.29

从以上两个样品的EDXRF半定量分析结果发现1<sup>#</sup>样品表面棕色部位、2<sup>#</sup>样品表面棕色和黑色部位的SnO<sub>2</sub>含量非常高,可以确定该批陶器残片是《长沙马王堆二、三号汉墓》中记载二号墓“器表涂黑衣”的锡涂陶鼎残片。而1<sup>#</sup>样品表面黑色部位未发现有含锡化合物的存在,经对比检测部位照片发现其位于一口沿边缘,该黑色物质疑似其他附着物。

### 3.4 锡涂陶胎体表面及表面涂层的FTIR分析

锡涂陶涂层已经脱落的表面,局部有明显不同与胎体本身颜色的深褐色或黑色物质。刮取极少量该物质粉末,进行红外光谱分析,样品描述见表6,分析谱图见图5。

表6 样品描述

编号	取样部位	文物号	描述
1 <sup>#</sup>	陶盒腹部下侧	M1 : 5313	褐色粉末
2 <sup>#</sup>	陶盒表面涂层残片	M1 : 5313	片状, 黑色
3 <sup>#</sup>	陶盒腹部下侧	M1 : 5314	褐色粉末

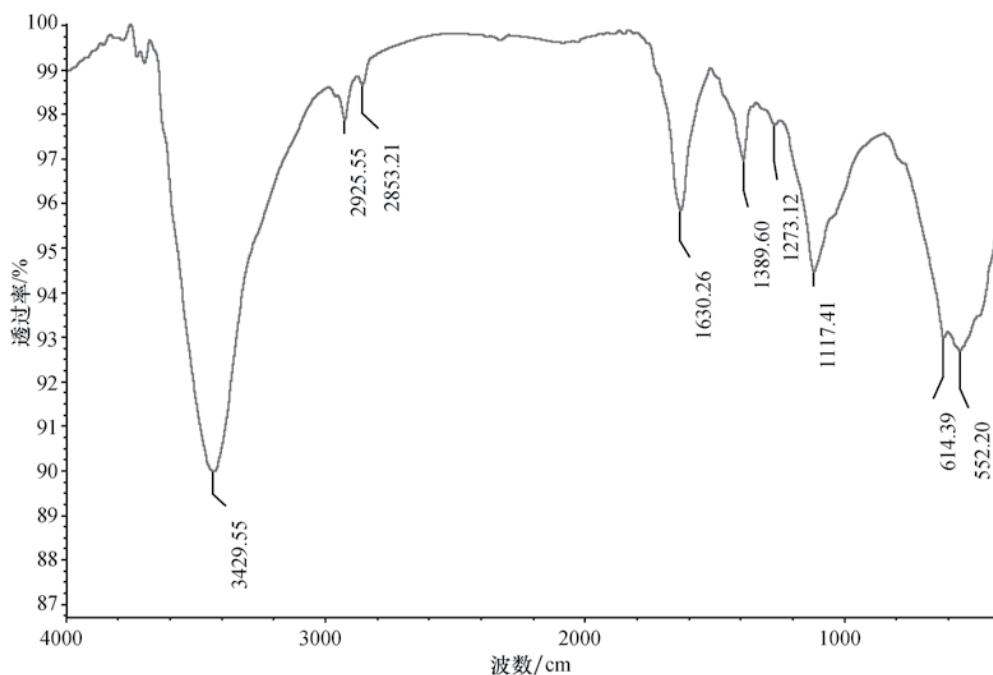


图5 陶盒(M1: 5313)表面涂层层胶结材料红外谱图

三个样品的红外谱峰非常接近, 谱峰识别如下: ① $3429.55\text{cm}^{-1}$ ,  $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动; ② $2925.55$ ,  $2853.21$ ,  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动; ③ $1630.26$ ,  $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲或 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动; ④ $1389.60$ ,  $-\text{CH}_3$ 面内弯曲对称, 或 $\text{C}-\text{CH}_2$ 伸缩振动, 或 $-\text{COOR}$ 对称伸缩振动;  $1117.41$ , ⑤ $\text{C}-\text{OH}$ 或 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动。

从红外光谱分析结果来看, 在粉末样品中存在有机胶结材料, 胶结材料中含有氨基酸的可能性较大, 属蛋白质类胶结材料, 推测可能为动物胶、酪素或鸡蛋, 但无法确定是哪一类。初步排除植物胶。

### 3.5 小结

从上述分析结果可以确定, 锡涂陶表面涂层的主要成分为金属锡, 并且有部分被氧化、硫化; 该涂层分层结构明显, 与陶体结合力不强, 易分离剥落, 似锡箔或锡片之属 (XRD分析中晶体结构的择优取向表明锡皮样品经过捶打工艺处理, 可进一步证明其使用了经过捶打制作的锡箔或锡皮), 其厚度约 $13\mu\text{m}$ ; 同时该涂层表面分布大量微小裂隙, 与其易碎且成粉末状的宏观表面相符, 这也与部分锡皮中存在单质锡在低温下发生晶格变化从而产生灰锡出现“锡疫”现象有关。该涂层与陶体接触面有胶结材料存在, 故推测其可能是通过胶结材料将锡箔或锡片粘接于陶器胎体表面。为进一步确定, 在古代陶片上进行古代锡饰工艺模拟试验。

## 4. 锡涂陶锡涂工艺的模拟试验

对于锡涂陶的锡涂工艺, 结合我国古代镀锡工艺以及上述研究成果, 初步按照沉浸法热镀锡、锡汞齐镀锡以及锡箔粘接三种方式进行模拟试验。主要试验材料及工具: 陶器残片 (长沙风蓬岭汉墓出土、多种陶质)、锡块 (含锡量99.9%)、锡箔 (含锡量99.98%, 厚度约 $15\mu\text{m}$ )、石墨坩埚、电炉、汞 (分析纯) 等。陶器残片经超声波清洗后烘干备用。

### 4.1 沉浸法热镀锡试验

将锡块放入石墨坩埚中, 利用电炉加热至融化。然后将陶器残片直接浸入锡液中, 片刻后取出, 发现陶器残片表面没有留下任何金属锡; 将陶器残片加热至一定温度后浸入锡液中取出, 陶片表面仍然没有金属锡的痕迹; 将锡箔放置于陶片表面加热至锡箔融化, 发现锡液没有依附于陶片表面而是汇聚成液团; 利用焊锡膏处理陶片表面后重复上述步骤, 结果一致。由此可见由于锡液和陶器表面无法浸润, 采用沉浸法直接在陶器表面热镀锡是无法实现的。

### 4.2 锡汞齐镀锡试验

将水银盛放在陶瓷坩埚中, 加入适量锡块, 电炉加热, 使其均匀融合。然后利用蒸馏水淘洗后备用。将锡汞齐均匀涂抹于陶片表面, 利用电炉缓慢加热, 并利用金属药匙平滑部位轻轻拍压陶片表面, 待水银挥发后停止加热, 自然冷却后, 金属锡附着于陶片表面, 呈层状、银白色 (图6、图7)。

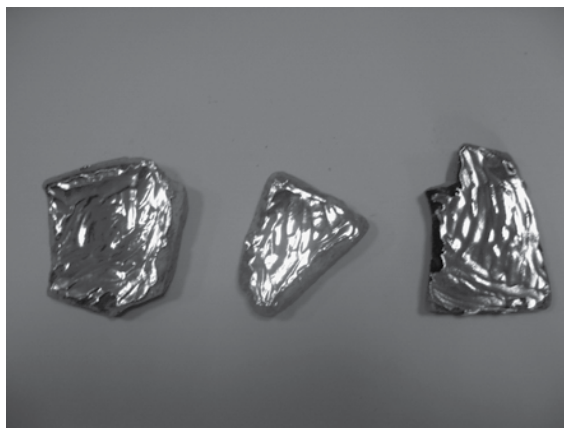


图6 锡汞齐涂抹在陶片表面的照片

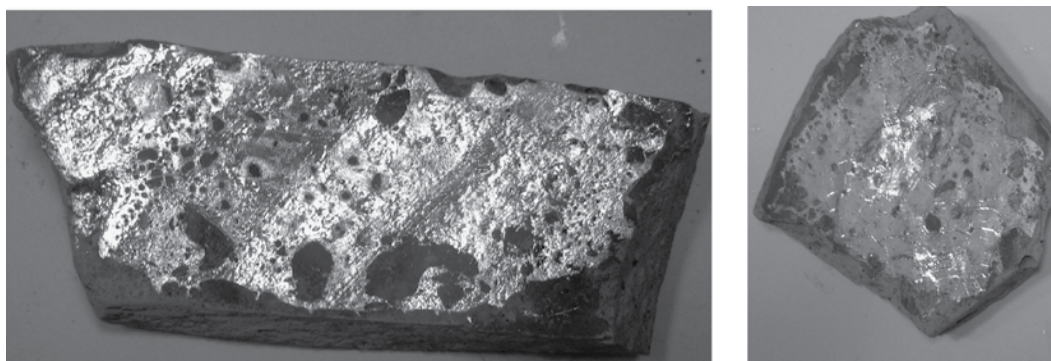


图7 锡汞齐一次镀锡后陶片样品照片

#### 4.2.1 锡汞齐模拟试验样品的SEM/EDS分析

对锡汞齐一次镀锡后陶片样品表面涂层进行SEM/EDS和XRD分析，结果如表7。

表7 锡汞齐镀锡陶片样品表面涂层的SEM/EDS分析结果

元素种类 编号	Hg		Sn	
	Wt%	At%	Wt%	At%
1	86.50	79.13	13.50	20.87
2	77.82	67.49	22.18	32.51
3	77.56	67.16	22.44	32.84
4	89.86	83.99	10.14	16.01
5	79.01	69.02	20.99	30.98
6	73.49	62.13	26.51	37.87
7	73.89	62.61	26.11	37.39
8	74.71	63.61	25.29	36.39

锡汞齐镀锡陶片样品表面涂层的SEM/EDS分析结果显示，该涂层含有大量汞元素，最高可达89.86%（wt%）。与锡涂陶文物表面涂层的SEM/EDS分析结果（表2）对照，其区别显而易见，文物样品表面没有发现汞元素的存在。

#### 4.2.2 锡汞齐模拟试验样品的XRD分析 (图8、图9)

采用锡汞齐鍍锡的模拟试验样品中有汞元素和锡元素组成的汞锡化合物存在,同时出现氧化汞,而锡涂陶文物样品中则没有发现任何含汞化合物(图8)。上述样品中二氧化硅的存在是由于陶片样品酥粉严重,在刮取锡皮层时混入样品中所致。

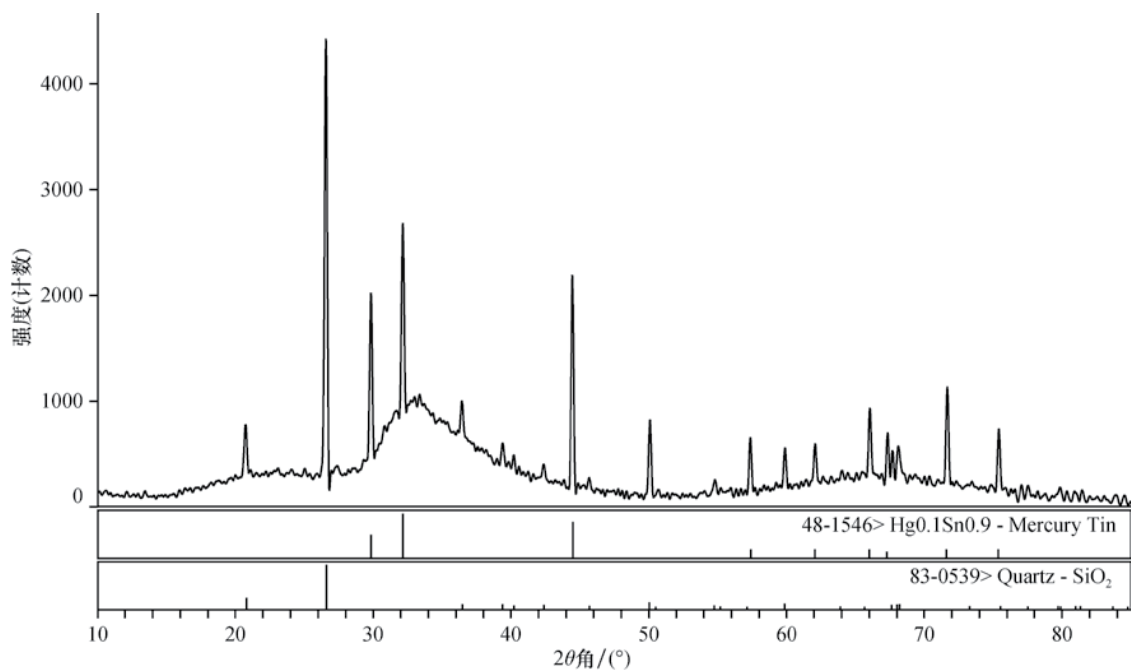


图8 锡汞齐鍍锡模拟试验1#样品XRD分析结果

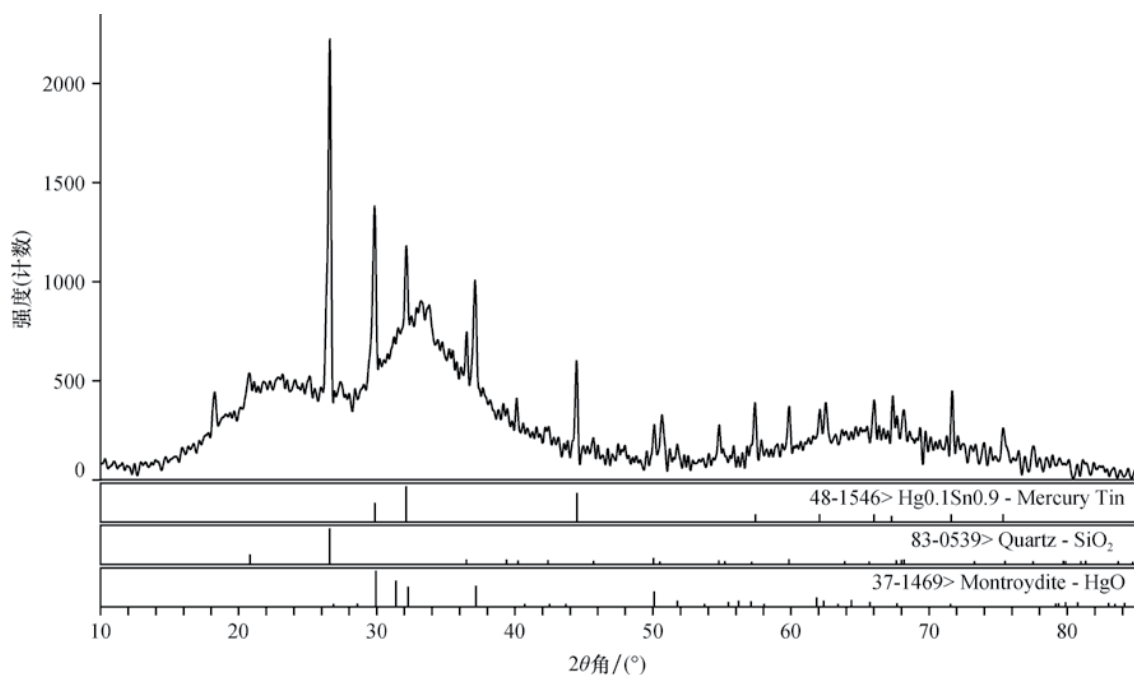


图9 锡汞齐鍍锡模拟试验2#样品XRD分析结果



中国文化遗产研究院马清林先生对出土于甘肃天水地区的西汉中晚期的鎏金鎏银青铜马镫进行分析,在X射线荧光分析(XRF)结果中发现汞元素的存在,在X射线衍射分析(XRD)中发现经金汞、银汞、金银铜汞化合物的存在<sup>[5]</sup>。湖北鄂州博物馆董亚巍先生曾大量进行高锡青铜镜的各种比例锡汞齐镀锡试验,在其研究成果中汇集了中国科学院自然科学研究所何堂坤先生、北京科技大学冶金史研究所周忠福博士、上海博物馆谭德睿先生等对锡汞齐镀锡铜镜复制品和相关古代青铜文物的分析测试数据,虽然被分析的样品的时代各不相同,出土地点亦不相同,但有一条却是相同的,即凡鎏锡器表面都含有汞元素<sup>[6]</sup>。亚利山大·科索拉波茨和约翰·特维利对中国古代巴蜀式青铜剑上的虎斑纹装饰进行研究时发现其表面存在一定含量的汞元素,认为是中国古代使用锡汞齐的证据<sup>[7]</sup>。

综合上述研究成果和锡汞齐镀锡模拟试验的结果,可以发现汞元素的存在与否是判断是否使用锡汞齐镀锡的一条重要参考证据。所以根据锡涂陶文物表面涂层的SEM/EDS以及XRD分析结果,我们可以认为马王堆汉墓出土锡涂陶文物表面的锡涂层不是采用锡汞齐镀锡方法制作的。

### 4.3 锡箔粘接试验

通过观察锡涂陶表面,发现锡皮层存在大量褶皱,同时口沿部位锡箔保存较好的器物,其口沿部位锡箔边缘平滑,如图10和图11所示。



图10 锡涂陶表面锡皮层褶皱照片

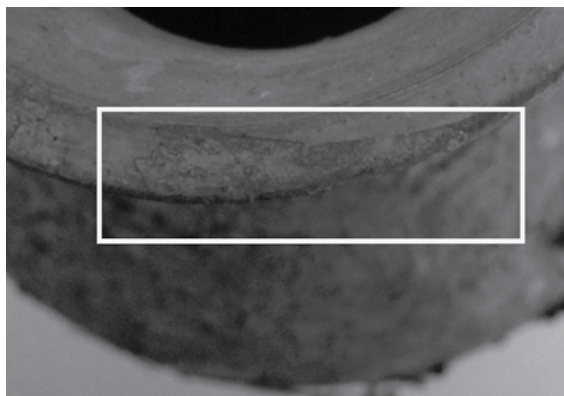


图11 锡涂陶口沿部位锡箔的平滑边缘照片

锡箔延展性好,可以做出一定的弧度,但这种弧度很有限。当物体弧度非常大时,锡箔不能平整的包袱住整个平面,这时就会沿施力的方向产生褶皱。图10中,锡皮层的褶皱现象就应是在粘接锡箔时产生的。沉浸法镀锡和锡汞齐镀锡法则不会产生向固定方向的褶皱现象。图11白色方框区域中可以清晰地看到三角形的平滑边缘,同样是沉浸法镀锡或者锡汞齐镀锡无法实现的,也可以作为锡箔粘接的进一步证明。

取马王堆汉墓锡涂陶表面锡皮样品,采用日本Kencs公司生产的VHX-1000系列三维视频显微镜观察测量,锡箔厚度约为 $13\mu\text{m}$ (图12)。

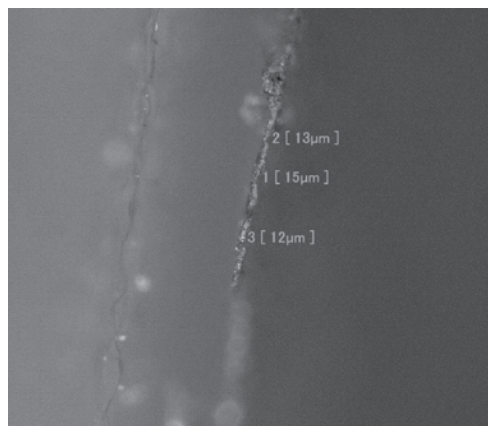


图12 锡涂陶表面涂层厚度测量照片

湖南省博物馆聂菲先生对我国古代的金属箔片进行考察,发现长沙杨家山西汉墓金箔漆盒上金箔厚度为 $9 \sim 17 \mu\text{m}$ ,与马王堆汉墓锡涂陶表面锡皮厚度较为接近<sup>[8]</sup>。

福建泉州博物馆李国清先生曾考察福州、泉州等地的传统锡箔制作作坊,其打制厚度可以达到 $0.07 \mu\text{m}$ <sup>[9]</sup>。

在陶器表面粘接锡箔与我国山东威海地区的锡镶工艺非常接近。威海锡镶工艺创始于清末,有近百年的历史,它是用宜兴紫砂陶为胎,将锡锻打、镂雕、镶嵌、粘接、抛光,经十几道工序,精制成工艺品<sup>[10]</sup>。

模拟贴锡工艺,在试验中使用骨胶热水溶液将厚度约 $15 \mu\text{m}$ 的锡箔贴敷于陶片表面。试验可以基本验证贴锡工艺操作的可行性。

#### 4.4 小结

从上述模拟试验结果来看,沉浸法热镀锡法在陶片表面不具有可操作性,而锡汞齐镀锡和锡箔粘接均可在陶器表面覆着锡皮层。综合分析结果,锡涂陶表面不含汞元素,且含有有机胶结材料,所以可以肯定马王堆锡涂陶使用的是贴锡工艺。

## 5. 结 论

- (1) 马王堆汉墓出土遣策所载锡涂陶,其表涂层主要成分是单质金属锡;
- (2) 马王堆二号汉墓部分陶器残片表面亦经锡涂,当为锡涂陶鼎残片;
- (3) 马王堆汉墓出土锡涂陶表面锡皮层不是采用沉浸法热镀锡制作;
- (4) 马王堆汉墓出土锡涂陶表面锡皮层不是采用锡汞齐镀锡制作;
- (5) 马王堆汉墓出土锡涂陶表面锡皮层极有可能是使用胶黏剂粘接锡箔而成;
- (6) 锡涂陶表面锡皮层被部分氧化、硫化,且表面存在大量微小裂隙,以及由于灰锡的存在,对锡皮层的长久保存造成极大影响。

附记:本文系2009年度国家文物局文物保护科学和技术研究课题“马王堆汉墓锡涂陶制作工艺及复原、保护研究”(20090103)阶段性成果。长沙市文物考古研究所肖静华先生为鑲锡模拟实验提供长沙风蓬岭汉墓出土陶器残片样品,部分样品分析测试由上海硅酸盐研究所赵静博士和中国文化遗产研究院张治国博士完成,中山大学人类学系朱铁权教授对本文的研究工作亦有较大帮助,在此一并表示感谢!

#### 参 考 文 献

- [1] 湖南省博物馆.长沙马王堆一号汉墓发掘报告.北京:文物出版社,1972.
- [2] 湖南省博物馆.长沙马王堆二号、三号汉墓发掘报告.北京:文物出版社,2004.
- [3] 李建毛.长沙楚汉墓出土锡涂陶的考察.考古,1998,(3).
- [4] 同文献[2].
- [5] 马清林.两件西汉时期鑲金与鑲银青铜器镀层中的金属化合物.文物保护与考古科学,2004,16(2):21-26.

- 
- [ 6 ] 董亚巍. “锡汞齐”与“水银沁”镜. 中国古代铜镜工艺技术研究, 1999.
- [ 7 ] 亚历山大·科索拉波茨、约翰·特威利. 曾中懋译. 中国古代巴蜀式青铜剑上的虎斑纹装饰——古代锡汞齐的证据. 四川文物, 1999, 12(5): 76-78.
- [ 8 ] 聂菲. 古代漆器文物修复“整旧如旧”及相关问题的讨论. 湖南省博物馆馆刊第七辑, 长沙: 岳麓书社, 2010: 81-90.
- [ 9 ] 李国清, 陈允敦. 中国历史上锡箔的特殊用途和传统制作工艺. 自然科学史研究, 1988, 1(7): 75-80.
- [ 10 ] 耿孝臣. 浅析威海锡镶工艺. 苏州大学学报(工科版), 2009, 29(5): 113-115.