

马家塬 M21 出土一件料珠的成分和风化层的研究

王若苏¹, 孙 凤^{1, 2*}, 先怡衡¹

1. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710127

2. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710127

摘 要 为研究古代人造料珠的成分和风化状况, 对马家塬 M21 墓地内出土的一件料珠进行超景深显微镜观察, 扫描电镜能谱分析(SEM-EDS)与拉曼光谱分析(Raman), 观察了样品表面形态、获得了样品元素组成和物相组成。结果揭示料珠主要组成成分为混合 BaSO_4 , PbCO_3 , $\text{Pb}_5\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{10}$ 和 $\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$ 等杂质的中国蓝, 呈现为浅蓝色颗粒, 由固相烧结法制作, 外部黄色结壳成分为 $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ 。研究阐述了中国蓝工艺的发展及风化生成碱性铅化合物的原因, 该料珠的元素分析显示 Si 含量最高, Cu 和 Ba 的含量大略相等, 而 Pb 的含量较低, 可能代表当时硅酸铜钡料珠烧制已经开始有意控制原料的比例; 碱性铅化合物应是在埋藏过程中形成的, 高温烧结制备料珠时产生的氧化物未反应完全, 随后被埋入地下, 与碱性土壤水合形成碱性铅化合物。该研究为古代费昂斯制品和硅酸铜钡类制品的研究提供参考, 对中国古代科技史研究具有重要意义。

关键词 甘肃马家塬战国墓地; 料珠; 中国蓝; 铅钡玻璃; 科学分析

中图分类号: K876.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3193-05

引 言

甘肃马家塬战国墓地于 2006 年 8 月开始抢救性发掘, 此后持续进行跨年度发掘, 揭露有大量高等级墓葬和丰富的随葬品, 兼有秦文化、戎人文化的特征^[1], 较为典型的釉陶器、料器等显示出早期玻璃的特征, 其中包含有大量的小料珠, 如图 1。这些小料珠常出土于随葬车驾的车轮和侧板边缘、以及墓主身体, 初步推断为串联的珠帘或装饰物, 其成分中包含中国早期人造颜料中国紫和中国蓝, 作为着色颗粒, 混杂着烧制过程中形成的其他铅、钡化合物和硅酸盐等, 是中国战国时期铅钡玻璃的重要例证, 自从被发现以来一直是学界的重点研究对象。

目前对马家塬料珠的研究包括考古类型学、科技考古、成分和工艺分析以及模拟工艺制备。类型学研究里料珠通常被分为费昂斯制品的一类, 在整个费昂斯制品的发展和使用时被提及, 较少被单独研究; 而同时, 这种人造制品作为中国古代科技发展的重要佐证, 在科技考古、化学分析和模拟制备方面做了较多的研究。2015 年黄晓娟^[2]等对马家塬墓地

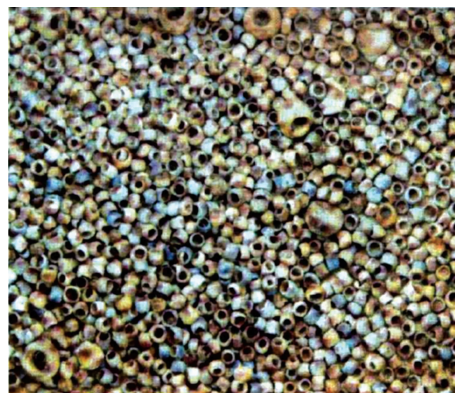


图 1 甘肃马家塬战国墓地出土的大量小料珠

Fig. 1 A lot of small silicate beads from the Warring States Cemetery in Majiayuan, Gansu

M4 出土的硅酸盐珠饰进行了科学分析, 在铅钡体系硅酸盐样品中检测到了人工合成的硅酸钡铜系中国蓝和中国紫, 表征了其基本组成成分和表面风化层成分; 2018 年林怡娴^[3]等对马家塬战国墓地出土玻璃与相关材料进行了研究, 其中对

收稿日期: 2021-06-04, 修订日期: 2022-03-01

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(22101226), 教育部人文社会科学研究青年基金项目(18YJCZH154), 西北大学文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室开放课题(wsys201902)资助

作者简介: 王若苏, 1997 年生, 西北大学文化遗产学院硕士研究生 e-mail: 1148181712@qq.com

* 通讯作者 e-mail: sunfeng@nwu.edu.cn

中国蓝、中国紫料珠的分析显示,珠子都有风化导致的玻璃相不连续状况,其原料少则四元,多则五元,即:二氧化硅原料、铅和钡原料、铜原料及钠原料,且硅、钡过量,铜明显不足,并使用风干法施釉二次烧制工艺进行了复原烧制;2019年,王颖竹^[4]等研究了马家塬墓地 M4 出土的绿色料珠,显示料珠的釉层玻璃化程度很高,成分以 SiO_2 为主,以 Cu 作为着色剂。同时确定釉层中的一些高锡颗粒为 SnO_2 ,表明当时在釉层制作中加入锡石或锡粉末,制作工艺为直接施釉或包埋施釉工艺。

以一件马家塬 M21 墓地出土的料珠为研究对象,使用超景深显微镜进行形貌观察、扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)进行元素组成分析、显微激光拉曼光谱仪(mirco-Raman)进行显微物相分析,旨在确定该料珠及风化层的成分,探讨其制作工艺。研究揭示了料珠制造工艺和外部风化结壳的成分,发现了两种未被报告过的疑似风化产物,并且对形成原因进行了分析。本文为古代费昂斯制品和硅酸铜钡类制品的研究提供参考,对中国古代科技史研究具有重要意义。

1 实验部分

1.1 样品

样品出自马家塬 M21 墓地内随葬车的车毂轂端外露面清理出的蓝色、紫色料珠^[5],此料珠样品尺寸极小,残约一半,外径约 3 mm,穿孔内径约 2.8 mm。通体包裹黄色风化结壳,空隙间隐约可见蓝色,中间有一个贯通的穿孔,器壁很薄,显示出高超的古代技艺,如图 2 所示。



图 2 马家塬料珠样品
Fig. 2 The silicate bead sample

1.2 仪器及测试条件

1.2.1 超景深三维视频显微系统

KH-8700 超景深三维视频显微系统(日本浩视公司),采用金属卤素冷光源,放大倍数 0~7 000 倍,具有多种测量模式(2D, 3D 图像)。使用各种透镜和适配器,在 50 倍、100 倍、200 倍下观察样品表面细节。

1.2.2 扫描电子显微镜与能谱分析仪

VEGA3XM 钨灯丝型扫描电镜(捷克 TESCAN 公司),

结合 X-ACT 型 X 射线能谱仪(英国牛津公司),用于料珠粉末的元素定性、定量分析。实验时从料珠开孔的边缘刮取少量粉末,使用导电胶粘贴粉末样品,未进行金属膜喷镀直接进行观察和能谱分析。

1.2.3 显微激光拉曼光谱仪

INVIA 显微激光拉曼光谱仪(英国 RENISHAW 公司),可以进行空间分辨的原位无损检测。测试时将样品置于载玻片上,在刮过的截面做显微物相分析,实验条件:514.5 nm Ar 离子激光器,显微物镜放大倍率 10 倍,物镜放大倍率 50 倍,光栅狭缝 20 μm 。

2 结果与讨论

2.1 超景深显微观察结果与分析

使用超景深显微镜在 50 倍、200 倍下观察样品表面状况。50 倍下显微照片如图 3,表面风化严重,可见较厚的黄色风化结壳和空隙间的蓝色物质;对暴露的蓝色区域(如图 3 红色框所示)放大到 200 倍,如图 4,可见黄色风化结壳材质不均匀,颜色深浅不一,可能受埋藏环境的影响,其间呈现明显的浅蓝色物质,玻璃化程度较低,应是料珠本色,表面夹杂有白色颗粒和少量的蓝色颗粒,可能是烧制时形成的物质晶体。



图 3 显微照片($\times 50$)
Fig. 3 The micrograph ($\times 50$)

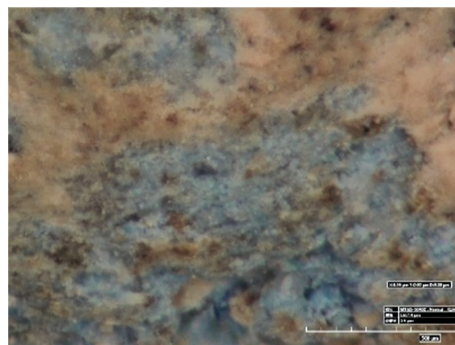


图 4 显微照片($\times 200$)
Fig. 4 The micrograph ($\times 200$)

2.2 扫描电镜能谱

实验中总共测试了扫描电镜视野内的 3 个颗粒,元素分

析结果如表 1，以原子百分比(at%)表示。

根据 3 个颗粒的元素分析结果，可以看出料珠的主要元素是 Si, Cu, Ba 和 Pb，符合硅酸铜钡的特征，铅可能作为添加剂起到助熔和催化反应的作用^[6]。其中编号 3 颗粒的组成成分较纯(O, Si, Cu 和 Ba)，应是选中了烧制过程中生成的硅酸铜钡类晶体颗粒；编号 1 和 2 的颗粒可能是料珠烧制产

生的包括铅盐的混合成分，其中编号 2 颗粒中有着相当含量的 Na，这可能表示钠盐的少量添加。另外，从原子百分比表格的结果来看，料珠中 Si 的含量最高，Cu 和 Ba 的含量十分接近，Pb 的含量较低，这可能表示在烧制时原料是按中国蓝物质分子式(BaCuSi₄O₁₀)的大致比例进行配料的，但本次得到的数据较少，统计学意义不足，尚待进一步研究。

表 1 料珠粉末的能谱分析结果(at%)

Table 1 The energy spectrum analysis results of the silicate bead powder(at%)

编号	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	Cu	Ba	Pb
1	22.90	52.08	—	—	1.44	11.57	0.53	0.14	0.49	0.35	4.02	5.06	1.42
2	29.69	53.14	1.30	0.19	1.53	7.41	1.63	0.29	0.96	0.20	0.36	0.61	2.69
3	—	76.28	—	—	—	15.60	—	—	—	—	3.05	5.07	—

2.3 显微激光拉曼光谱

在拉曼光谱仪的显微镜视野下，浅蓝色颗粒几乎铺满整个表面，兼有大量白色颗粒和少量的蓝色颗粒。选择蓝色颗粒、浅蓝颗粒、白色颗粒和黄色风化表面进行测试，得到的拉曼光谱解谱可知：蓝色颗粒的成分为纯净的中国蓝(BaCuSi₄O₁₀)，拉曼谱峰能够完全对应，几乎没有杂质，如图 5(a)；相比之下，浅蓝色颗粒在保留中国蓝光谱图大致形状的基础上，受混合杂质的影响较大，解析出 BaCuSi₄O₁₀ 和 Pb₅Si₄O₈(OH)₁₀ 两种物相，如图 5(b)，其中 Pb₅Si₄O₈(OH)₁₀ 的矿物样品呈现浅蓝色。由此可知，中国蓝是料珠的

呈色物质，在烧制过程中，反应生成少量纯净中国蓝晶体，但大部分中国蓝都和杂质形成混合物，而呈现较浅的蓝色。

不同的白色颗粒出现了两种光谱图，第一种被解析为 BaSO₄ 和 PbCO₃ 的混合物，如图 6(a)；第二种被解析为 Cu₂Pb₅(SO₄)₃(CO₃)(OH)₆，如图 6(b)。

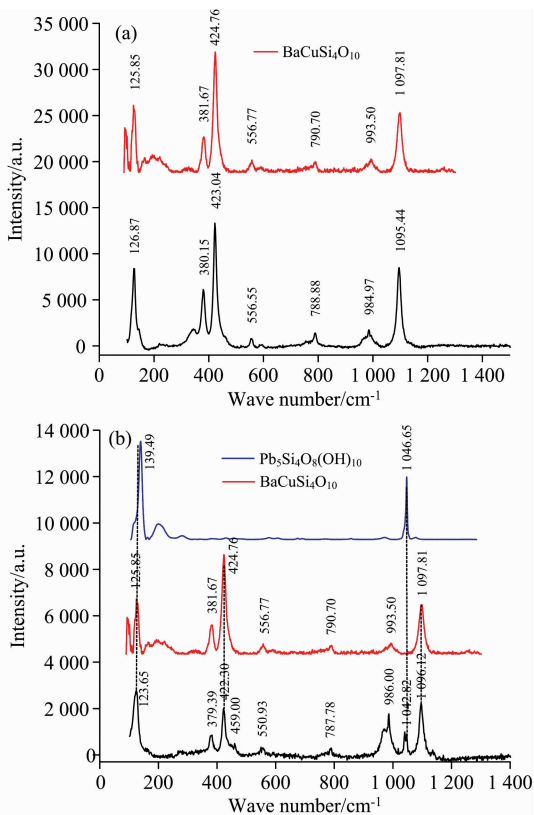


图 5 蓝色(a)、浅蓝(b)色颗粒的拉曼光谱图
Fig. 5 The Raman spectra of blue (a) and light blue (b) particles

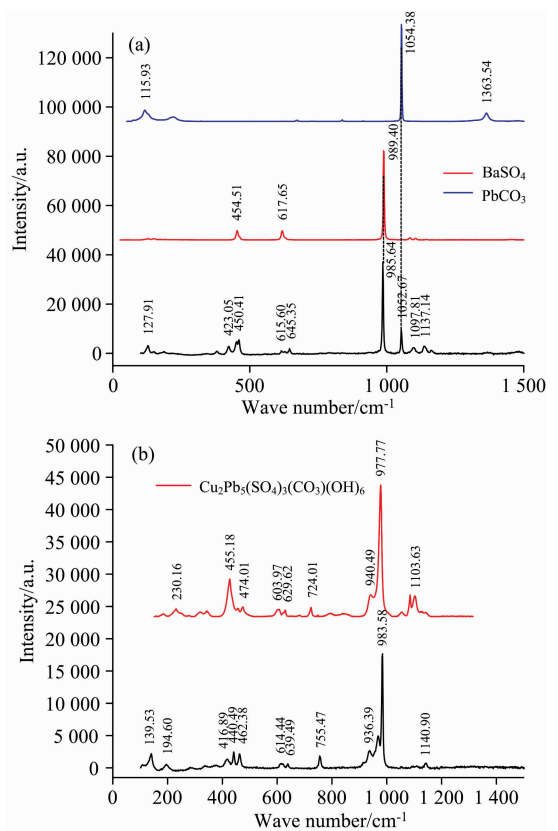


图 6 两种白色颗粒的拉曼光谱图
Fig. 6 The Raman spectra of two white particles

黄色风化结壳被解析为 Pb₈O₅(OH)₂Cl₄，如图 7。在前人对西汉铅钡硅酸盐玻璃风化层的研究中，玻璃及腐蚀层均含有 Cl 离子^[7]，内部铅风化析出后在碱性环境下可与 Cl 离子生成 Pb₈O₅(OH)₂Cl₄。

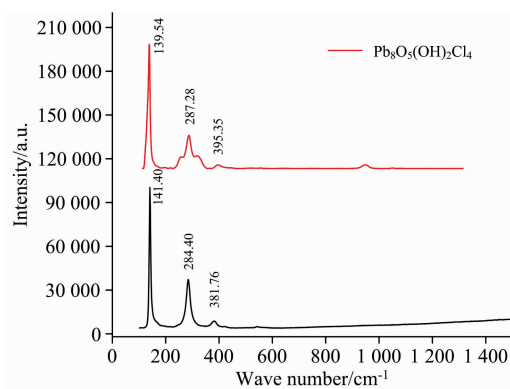


图 7 黄色颗粒的拉曼光谱图

Fig. 7 The Raman spectra of yellow particles

以中国蓝、中国紫为代表的硅酸铜钡料器、颜料在中国古代的起源与早期铅钡玻璃的发展息息相关^[8],目前学界常认为硅酸铜钡是从铅钡系费昂斯烧制中偶然得到并发展出来的。早期铅钡玻璃的成分通常为 PbO-BaO-SiO_2 ^[9], Cu 为呈色元素,但该料珠的玻璃化程度并不高,更接近后世的颜料。从元素分析的结果来看,料珠 Si 含量最高, Cu 和 Ba 的含量大略相等,而 Pb 的含量较低,这可能代表当时中国蓝料珠的烧制已经开始有意控制铜源和钡源的比例、降低铅源的比例,以获得更纯净的蓝色,但本次得到的数据较少,统计学意义不足,尚待进一步研究。

古代使用固相烧结法人工烧制硅酸铜钡类制品,产物中常常带有杂质,这是因为固相的混合和反应都没有液相充分,因此得到的产物中带有大量衍生物和未反应完全的原料,这也是硅酸铜钡由人工制造的证据^[10]。本研究中,料珠本身的成分混杂很严重,主要是浅蓝色颗粒,杂以大量的白色颗粒,从物相分析的结果来看,用于烧制该料珠的原料中,钡源可能为 BaSO_4 , 铅源、铜源暂不能确定。富含 BaSO_4 的矿物被称为重晶石,是钡的最常见矿物,储量大、分布广,在古代被作为原料的可能性很大; PbCO_3 的热分解温度低于中国蓝的烧制温度,可能是在后续埋藏过程中风化形成的,也可能是反应不完全的原料残余,代表料珠是由固相烧结法制成。

References

- [1] ZHOU Guang-ji, FANG Zhi-jun, XIE Yan, et al(周广济,方志军,谢言,等). Cultural Relics(文物), 2008, (9): 4.
- [2] HUANG Xiao-juan, YAN Jing, WANG Hui(黄晓娟,严静,王辉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(10): 2895.
- [3] LIN Yi-xian, ZHOU Guang-ji, Ian F, et al(林怡娴,周广济, Ian F, 等). Cultural Relics(文物), 2018, (3): 71.
- [4] WANG Ying-zhu, MA Hong-jiao, MA Qing-lin, et al(王颖竹,马泓蛟,马清林,等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2019, 31(4): 39.
- [5] XIE Yan, LIU Bing-bing(谢焱,刘兵兵). Cultural Relics(文物), 2012, (8): 4.
- [6] Zhao H X, Li Q H, Li S, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44: 643.
- [7] LI Jia-zhi, CHEN Xian-qiu(李家治,陈显求). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1986, 14(3): 293.
- [8] Berke H. Chemical Society Reviews, 2007, 36(1): 15.
- [9] ZHAO Kuang-hua(赵匡华). Natural Science History Research(自然科学史研究), 1991, (2): 145.
- [10] FitzHugh E W, Zycherman L A. Studies in Conservation, 1983, 28(1): 15.

分析得到的衍生物 $\text{Pb}_5\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{10}$ 和 $\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$ 都属于碱性铅化合物,这是一类相对罕见的化合物,包括 $\text{CuPb}_4\text{O}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}_4\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 等,已知自然矿点极少,常在各种人为影响环境(如火爆采矿法)中被发现。在方铅矿(PbS)的自然风化过程中,很少形成碱性铅矿物,此次发现的碱性铅化合物由原料引入的可能性不大。在火爆采矿法过程中生成碱性铅化合物需要三个条件:高温、中高 pH 环境、以及水的存在^[11],爆炸时的高温将矿物转化为氧化物,随后铅氧化物在雨水、土壤水等碱性水环境中进行水合。但是硅酸铜钡的古代制法为固相烧结法,没有水合的条件,这种衍生物应是在埋藏过程中形成的,高温烧结制备料珠时产生的氧化物未反应完全,随后被埋入地下,与碱性土壤水水合形成碱性铅化合物。甘肃马家塬地区土壤 pH 为 7.5~8.5^[12],且料珠中空,器壁很薄,与外界接触的面积大,具备充分的反应条件。

黄色或浅色风化结壳在古代玻璃和费昂斯类制品上经常出现。对洛阳战国墓出土八棱柱的截面研究中,发现内部风化区与中心相比其铅含量显著降低,判断风化为埋藏过程中铅盐流失的结果,这些流失的铅盐会在表面沉积成壳^[13]。

3 结论

结果显示该料珠的主要成分是由中国蓝混合杂质形成的浅蓝色颗粒,夹杂纯净中国蓝晶体和衍生物、原料颗粒。料珠的玻璃化程度较低,由固相烧结法制成,当时中国蓝料珠的烧制可能已经开始有意控制铜源、钡源、铅源的比例。对料珠内部的拉曼光谱分析结果除中国蓝($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$)外还得到了杂质 BaSO_4 , PbCO_3 , $\text{Pb}_5\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{10}$ 和 $\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$ 等,外部黄色结壳分析结果为 $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4$,判断为料珠烧制过程中生成铅氧化物,埋藏过程中内部 Pb 流失,在碱性土壤环境中生成一系列碱性铅化合物,表面形成黄色结壳。本文为古代费昂斯制品和硅酸铜钡类制品的研究提供参考,对中国古代科技史研究具有重要意义。

- [11] Keim M F, Gassmann B, Markl G. *American Mineralogist*, 2017, 102(7): 1482.
- [12] Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences(中国科学院南京土壤研究所). *The soil atlas of China(中国土壤图集)*. Beijing: Map Publishing House(地图出版社), 1986.
- [13] MA Qing-lin, ZHANG Zhi-guo, GAO Xi-sheng(马清林, 张治国, 高西省). *Cultural Relics(文物)*, 2008, (8): 83.

Study on the Composition and Weathered Layer of a Silicate Bead Excavated From Ma-Jia-Yuan Cemetery M21

WANG Ruo-su¹, SUN Feng^{1, 2*}, XIAN Yi-heng¹

1. School of Cultural Heritage (Northwest University), Xi'an 710127, China

2. Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation (Northwest University), Xi'an 710127, China

Abstract In order to study the composition and weathering of the ancient artificial silicate bead, the super depth of field microscopy, scanning electron microscopy and energy spectrum(SEM-EDS) and micro-Raman were carried out on a silicate bead unearthed from the M21 graveyard in Ma-Jia-Yuan to obtaining its apparent appearance, elemental composition and phase composition. The results revealed that its main component is Chinese Blue which mixed impurities like BaSO_4 , PbCO_3 , $\text{Pb}_5\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{10}$ and $\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$. So the silicate bead appears as light blue particles. It's produced by solid-phase sintering, and the weathering layer is composed of $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4$. The article expounds on the technological development of Chinese Blue and the cause of the formation of alkaline lead compounds by weathering. The element analysis of the silicate bead shows that the content of Si is the highest, the content of Cu and Ba is roughly the same, and the content of Pb is lower, which may indicate that the firing of the copper barium silicate bead has begun to control the proportion of raw materials deliberately. Alkaline lead compounds should be formed in the process of burial. The oxides produced in the process of firing silicate beads at high temperatures did not react completely, and then they were buried underground and hydrated with alkaline soil water to form alkaline lead compounds. This article provides references for the research of ancient Faience products and copper barium silicate products and promotes the in-depth study of the history of science and technology in ancient China.

Keywords The Warring States Cemetery in Ma-Jia-Yuan; Gansu; Silicate bead; Chinese blue; Lead barium glass; Scientific analysis

(Received Jun. 4, 2021; accepted Mar. 1, 2022)

* Corresponding author