

天然矿物合成“中国紫”过程中的变温 XRD 分析

陈茜¹, 秦颖^{1*}, 李小莉²

1. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026
2. 中国科学技术大学苏州研究院, 江苏 苏州 215123

摘要 以天然矿物为原料, 结合中国紫的分子式及多数考古样品的分析结果进行配料(如或多或少都含有铅), 对配制并加工好的试样进行热重-差热及变温 XRD 分析, 以探讨古代烧制中国紫颜料时的原料选用及烧制条件等问题, 为揭示诸如中国紫产生在中国的原因等问题提供依据。结果表明利用毒重石(BaCO_3)配料, 能够较容易地烧制出中国紫, 这意味着中国紫的出现可能与这种独特的含钡矿物资源有关。

关键词 中国紫; 毒重石; 变温 XRD; 热重-差热分析

中图分类号: O657.3; TQ622.2 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-1111-03

引言

作为世界科技史中独树一帜的文明成就, 自“中国紫(汉紫)”被揭示以来^[1], 尤其秦俑彩绘上这种神秘紫色颜料的使用, 引起人们的广泛兴趣^[2-4], 春秋战国时期的费昂斯珠等硅酸盐烧体或玻璃涂层中也不断发现早期中国紫或中国蓝的身影。国外一些学者对“中国紫(汉紫)”晶体结构做了大量研究, 部分学者也采用化学剂进行了模拟合成的实验^[5-7]。然而, 对于为什么只有古代中国产生中国紫, 以及烧制中国紫(包括中国蓝)采用的是何种矿物原料等问题还没有学者深入研究。

钡以硫酸钡(BaSO_4)形式存在的重晶石矿产资源分布很普遍, 几乎遍布世界各地。然而, 以碳酸钡(BaCO_3)形式存在的毒重石矿床资源分布却十分有限。国外仅有英国 Setlingstones(20世纪60年代发现, 但规模小, 已开采枯竭)、土库曼斯坦 Karakala 等地有毒重石资源。而在中国南秦岭—大巴山一带有丰富的毒重石的矿产资源。目前, 在该成矿带中已发现毒重石及毒重石与重晶石矿共生矿(点)40余处, 是现今世界上唯一的大型毒重石成矿带, 且就分布在地表^[8,9]。

经反复试验表明, 在古代的技术条件下, 直接利用重晶石(BaSO_4)几乎不能烧制出中国紫。本工作以中国独特的毒重石矿为基本原料, 根据中国紫组成, 并参考考古样品实际分析结果(多数样品都或多或少含铅), 探讨合成中国紫的原

料配方及烧制条件, 为揭示中国紫为什么产生在中国等问题提供依据。

1 实验部分

1.1 材料

中国紫的分子式为 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, 也可以写作 $\text{BaO} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 以此为依据, 首先将毒重石(BaCO_3)矿在 950 °C 下煅烧 12 h, 取所得产物, 与黑铜矿(CuO)、石英砂(SiO_2)按大致摩尔比 1:1:2 的配方, 研磨混合均匀(编号 t_1)。取部分 t_1 样品加入 10%(重量百分比)的铅黄(PbO)研磨混合均匀(编号 t_2)。

1.2 热重-差热分析

实验在中国科技大学理化中心进行, 仪器采用日本岛津公司的 DTG-60H 型同步热重-差热分析仪, 氮气保护气氛, 流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围从 25~1400 °C。所得 t_1 和 t_2 的热重-差热分析曲线, 如图 1 和图 2。

1.3 变温 XRD 分析

为了了解在高温加热情况下热重-差热分析过程中的物相转变情况, 我们对 t_1 进行加热, 同时进行 XRD 跟踪观察。该分析过程在中国科技大学理化中心进行, 实验所用仪器为 PHILIPS 公司生产的配备高温装置, 可在常温至 1000 °C 温度范围内, 对样品进行边加热边检测的 θ - θ 扫描(立式测角仪)密封陶瓷 X 射线管全自动衍射仪, X 光源为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,

收稿日期: 2011-09-16, 修订日期: 2011-12-08

基金项目: 国家文物局 2011 年文化遗产保护科学和技术研究课题(20110108)资助

作者简介: 陈茜, 女, 1986 年生, 中国科学技术大学科技考古与文物保护硕士研究生 e-mail: chenxi86@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: yingqin@ustc.edu.cn

工作管压和管流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描角度范围(2θ)为 $10^\circ\sim 55^\circ$, 升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

取适量的 t_1 置于 X 射线管全自动衍射仪高温装置中(即加热炉), 分别于 25, 700, 800 和 900 $^\circ\text{C}$ 各个温度点恒温控制, 并进行物相的测定, XRD 谱图如图 3—图 6。

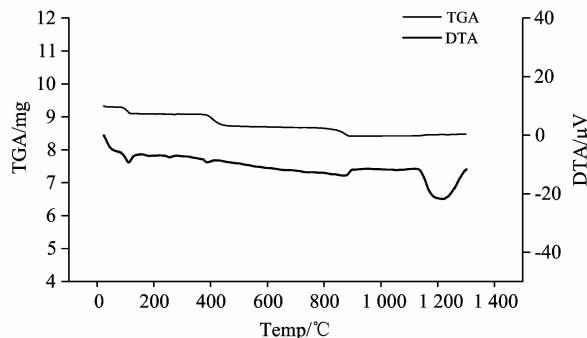


Fig. 1 TG-DTA curve of t_1

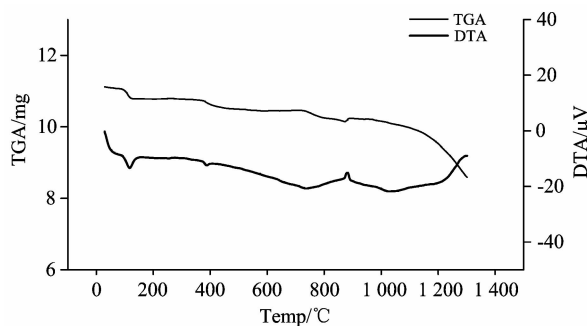


Fig. 2 TG-DTA curve of t_2

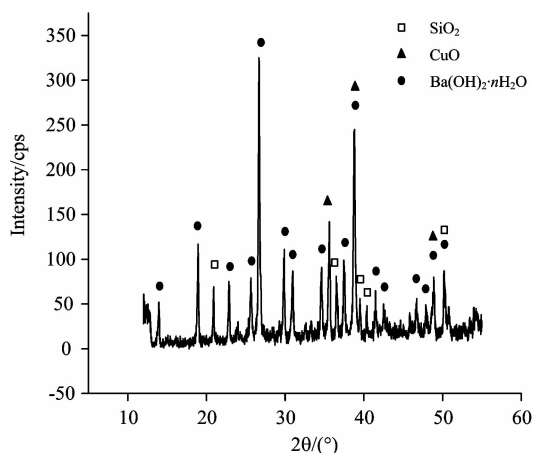


Fig. 3 XRD spectrum of t_1 at 25 $^\circ\text{C}$

2 结果讨论

(1) 毒重石煅烧产物中的氧化钡 (BaO) 易吸水形成 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。图 1、图 2 中差热曲线的吸热峰和热重曲线的失重过程是样品失去自由水和结晶水的过程, 400 $^\circ\text{C}$ 左右差热曲线的吸热峰和热重曲线的失重过程对应着氢氧化钡 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的分解过程, 与图 3 中的

$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 物相对应。

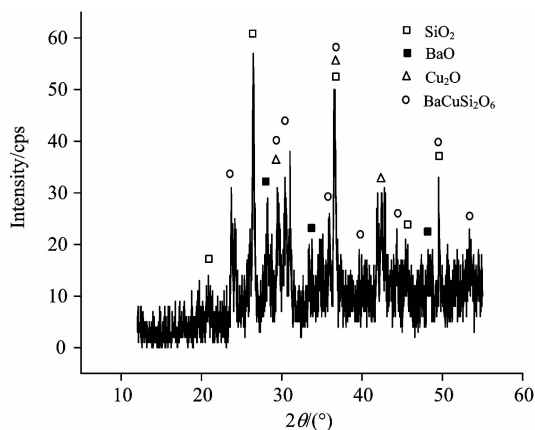


Fig. 4 XRD spectrum of t_1 at 700 $^\circ\text{C}$

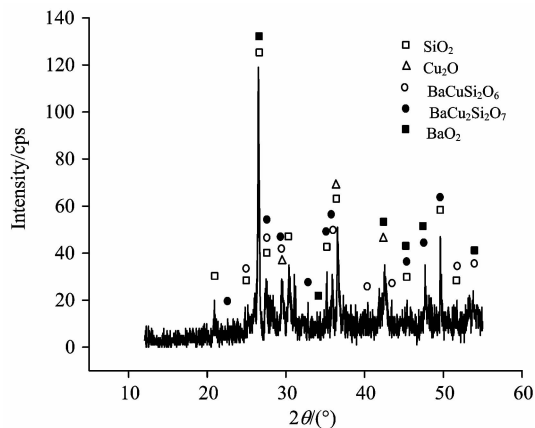


Fig. 5 XRD spectrum of t_1 at 800 $^\circ\text{C}$

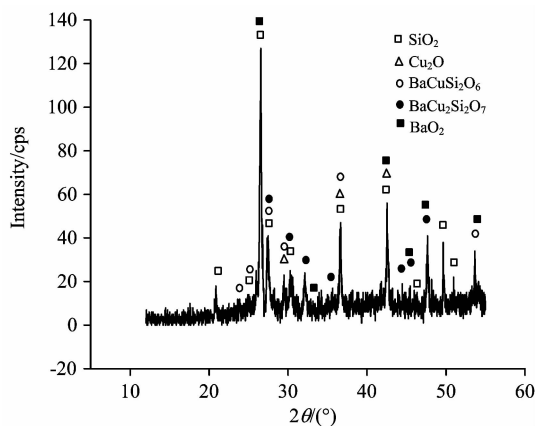


Fig. 6 XRD spectrum of t_1 at 900 $^\circ\text{C}$

(2) 由图 1 和图 2 可推断中国紫的生成过程约在 600~800 $^\circ\text{C}$, 700 $^\circ\text{C}$ 时的 XRD 谱(图 4)中国紫物相的出现论证了该推断。当然, 少量中国紫的生成只能说其具备作为染料的可能性, 足够的紫色物质的生成则需要较长的合成反应时间或提高反应温度。图 6 中过氧化钡的峰已不明显, 说明合成中国紫所需含钡物料已近耗尽, 而 SiO_2 和 CuO (或 Cu_2O) 尚有剩余。这也表明, 即便当时的工匠们不知道准确合成该颜料的配方, 也可以烧制出满足使用条件的紫色颜料。这也和

古代中国紫样品中都伴有杂质(包括出现与毒重石伴生的重晶石)现象相吻合。

(3)随着反应温度的增加,出现了 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (如图5、图6),应该是从中国紫到中国蓝($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$)生成过程中的中间产物,夏寅等在山东危山西汉墓出土陶器彩绘颜料中也发现了该种蓝色晶体^[10]。

(4)和图1相比,图2中吸热峰向低温方向的移动推断为氧化铅所产生的影响(催化作用和助熔作用):中国紫的合成温度下降;后一宽吸热峰可能与中国蓝的生成以及氧化铅的助熔作用有关;1200℃后TGA曲线的显著下降应与氧化

铅的蒸发有关。

3 结 论

(1)在当时的技术条件下,利用中国独特的毒重石钡矿资源,完全可以烧制出作为颜料使用的“中国紫”,且工艺简单。也就是说,唯独古代中国出现“中国紫”颜料可能与中国独特的钡矿资源有关。

(2)氧化铅(PbO)在中国紫的合成过程中起到降低反应温度(即催化作用)和助熔的作用。

References

- [1] Fitz Hugh E W, Zyeherman L A. *Studies in Conservation*, 1992, 37(3): 145.
- [2] Ma Q L, Portmann A, Wild F, et al. *Studies in Conservation*, 2006, 51(2): 81.
- [3] Zhou Tie. The Polychrom of Antique Sculptures and the Terracotta Army of the Firs Chinese Emperor. *Studies on Materials, Painting Techniques and Conservation*, International Conference in Xi'an, Shaanxi History Museum, March 22-28, 1999, Lintong, ICOMOS Munich, Germany, 2001.
- [4] Shaanxi Archaeological Institute, The Museum on Qin Shihuang Terra Cotta Warriors and Horses(陕西省考古研究所,秦始皇兵马俑博物馆). *Archaeological Report of Qin Shihuang Mausoleum 1999(秦始皇帝陵园考古报告 1999)*. Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2000. 219.
- [5] Bouherour S, Berke H, Wiedemann H G. Ancient Man-Made Copper Silicate Pigments Studied by Raman Microscopy(古代人造硅酸铜盐颜料的显微拉曼光谱研究). Translated by SHEN Da-wa(沈大嫻,译). *Scientific and Technological Research on Cultural Relics*. Vol. 4(文物科技研究·第四辑). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2006. 81.
- [6] Berke Heinz. The Invention of Blue and Purple Pigments in Ancient Times(古代蓝色和紫色颜料的发明). Translated by XIA Yin, SONG Yan(夏寅,宋燕,译). *Scientific and Technological Research on Cultural Relics*. Vol. 4(文物科技研究·第四辑). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2006. 97.
- [7] Wiedemann H G, Bayer G. *Proceedings of International Conference on the Conservation of Grotto Sites; Conservation of Ancient on the Silk Road*. Dunhuang, China. 1993. 379.
- [8] LÜ Zhi-cheng, LIU Cong-qiang, LIU Jia-jun, et al(吕志成,刘丛强,刘家军,等). *Geochemistry(地球化学)*, 2005, 34(6): 557.
- [9] LIU Jia-jun, WU Sheng-hua, LIU Zhen-jiang, et al(刘家军,吴胜华,柳振江,等). *Earth Sci Frontiers(地学前缘)*, 2010, 17(2): 222.
- [10] XIA Yin, et al(夏寅,等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2008, 20(2): 13.

Analysis of the Process of Chinese Purple Pigment Synthesis Using X-Ray Diffraction and Thermal Analysis Methods

CHEN Xi¹, QIN Ying^{1*}, LI Xiao-li²

1. Department of History of Science and Technology and Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Suzhou Institute for Advanced Study, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China

Abstract In the present article, according to the molecule formula of the Chinese purple and the result of most samples analysed in archaeology (PbO was contained more or less), the raw material of Chinese purple was prepared with the natural mineral resources, then the preparation was analyzed by thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction and thermal analysis methods for discussing which materials and what condition were used to produce Chinese purple in ancient China, in an attempt to explore the reason why the Chinese purple was invented in ancient China. The result showed that the use of witherite makes the synthetic condition facile, implying that the emergence of Chinese purple in ancient China is concerned with the use of this unique mineral containing barium.

Keywords Chinese purple; Witherite; X-ray diffraction and thermal analysis; Thermogravimetry-differential thermal analysis

* Corresponding author

(Received Sep. 16, 2011; accepted Dec. 8, 2011)