

宝鸡益门出土金柄铁剑镶嵌宝石 的化学与矿物学特性

白崇斌¹⁾ Guidi G F²⁾ 田仁孝³⁾

(1 西安文物保护修复中心, 西安 710061)

(2 意大利新技术能源环境研究中心)

(3 宝鸡市考古队, 宝鸡 721000)

摘要 用扫描电子显微镜(SEM)及所配备的能谱仪(EDS)、X-射线衍射仪(XRD)对出土的三块宝石的化学及矿物学性质进行了分析研究。结果表明,其中两块宝石为金柄铁剑镶嵌宝石,其化学组成为绿松石,另一块宝石并非来自铁剑镶嵌物,具有正长石和钙长石的衍射谱图特征;绿松石加工制作过程曾使用了青铜工具进行表面打磨处理,说明我国在春秋时期已经开始使用青铜打磨工具。

关键词 宝鸡益门,金柄铁剑,宝石,绿松石,SEM,XRD

中图分类号 K875.8 **文献标识码** A

1 前言

我国宝石及玉器以其精湛的艺术造型、高超的雕琢工艺、悠久的历史、丰富的种类和材料组成而闻名于世,首次出现于大约公元前 5000 年^[1]。1993 年宝鸡益门 2 号墓出土的金柄铁剑,其剑柄镶嵌的宝石雕琢细腻、翠绿鲜亮。当时经考古学家凭肉眼和经验判断为绿松石^[2]。由于绿松石在外观上常常与某些矿物如孔雀石、硅孔雀石、蛇纹岩等发生混淆,而以前也曾出现过将硅孔雀石误认为绿松石的判断错误^[3]。因此,为了正确判断这批镶嵌宝石的材料种类,研究其矿物的化学组成,了解其制作工艺,我们对从考古发掘现场筛出的三粒蓝色宝石样品进行了化学和矿物性质的研究,其中样品 M2-1、M2-3 可以根据其形态在剑柄上判断出其位置,从而确定为剑柄上脱落的宝石,而样品 M2-2 未能在剑柄上找到其相应的位置,样品形貌参见图 1(见彩版插图 2)。

2 分析方法

由于文物样品的稀有性以及其历史与经济价值,为了正确分析这批样品而又不损伤文物,我们采用了无损分析技术。通过扫描电子显微镜及

能谱分析仪、X 射线衍射仪对样品表面进行无损探测,获取样品表面的相关物质信息,从而最终确定这批样品的元素构成、化学成分及某些样品制造的工艺信息。分析工作在意大利新技术、能源、环境委员会研究中心的新技术部实验室完成。

扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)型号:英国 Cambridge 250 MK3,配备 Link-Isis 860 II 型能量散射 X 射线微分析系统。

X 射线衍射仪:意大利 Ital-Structures 3K5,铜管。配备有一个曲位激活 X 射线记数仪(CPS),在氩-乙烷流动气体下,衍射线超过 120°分布。

3 结果与讨论

3.1 扫描电镜及能谱分析结果

根据肉眼和光学显微镜观察,样品 M2-1 和 M2-3 无论表面打磨状态及色泽均有着近乎一致的表面,根据电镜和能谱元素分析(表 1)证实了这一判断。两个样品有着完全相同的组成元素。而样品 M2-2 无论是肉眼、光学显微镜以及电镜能谱分析结果都与 M2-1 和 M2-3 完全不同。因此,根据这一结果,我们只需将后续的分析局限于 M2-1 和 M2-2 上就足以解决我们所面临的问题。

第一作者信息:白崇斌,男,1957 年生,1982 年毕业于西北大学化学系,分析化学专业,研究员,西安市兴善寺东街 12 号,

E-mail:baichongbin@sohu.com

收稿日期:2002-01-08;修回日期:2002-04-02

表 1 SEM-EDS 结果
Table 1 SEM-EDS results

样品		Al	Si	P	Ca	K	Ti	Fe	Cu	Zn	Hg	Pb	Sn
M2-1	表面	+++		+++	+	+	+	++	++	+			
	沟槽内颗粒								+			+	+
M2-2	表面灰色相	+++	+++		++	+++		+					
	表面深灰色相	+++	+++		+	++		+					
	表面白色相				++	++		++	+		+++		
	剖面	+++	+++			+++							
M2-3	表面	+++		+++	+	+		++	++				

(+++)主要元素,(++)次要元素,(+)痕量元素

3.2 X 射线衍射分析

由于样品经过长期埋葬,出土后几乎原封未动,从而可为我们提供更多的样品制作过程的工艺信息,但也为分析判断 M2-2 样品时带来了诸多的干扰。由于样品表面沉积和形态改变,从而在分析判

断过程中和许多矿物发生混淆,因此单靠电镜能谱很难对其化学构成得出正确结论,为此对 M2-1 和 M2-2 样品分别进行了 XRD 分析,M2-1 分析结果见图 2。

图 2 表明,该样品化学构成 $[CuAl_6(PO_4)(OH)_8]$

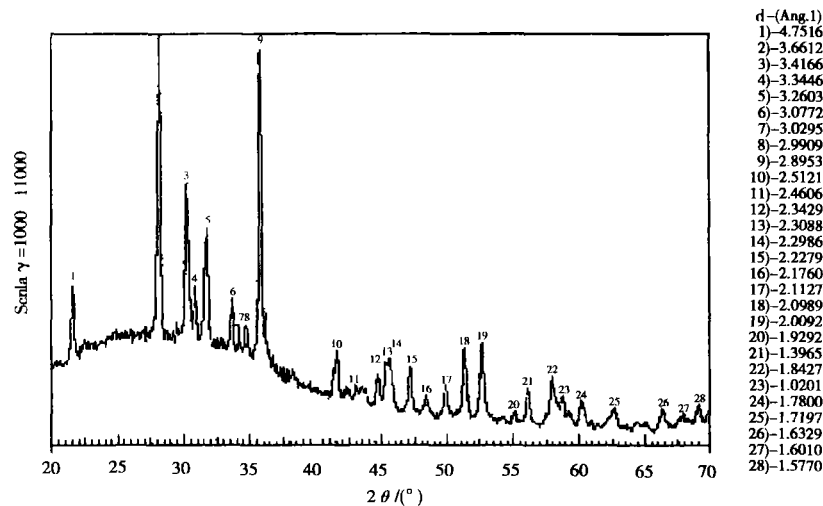


图 2 样品 M2-1 X 射线衍射图
Fig.2 XRD spectrum of sample M2-1

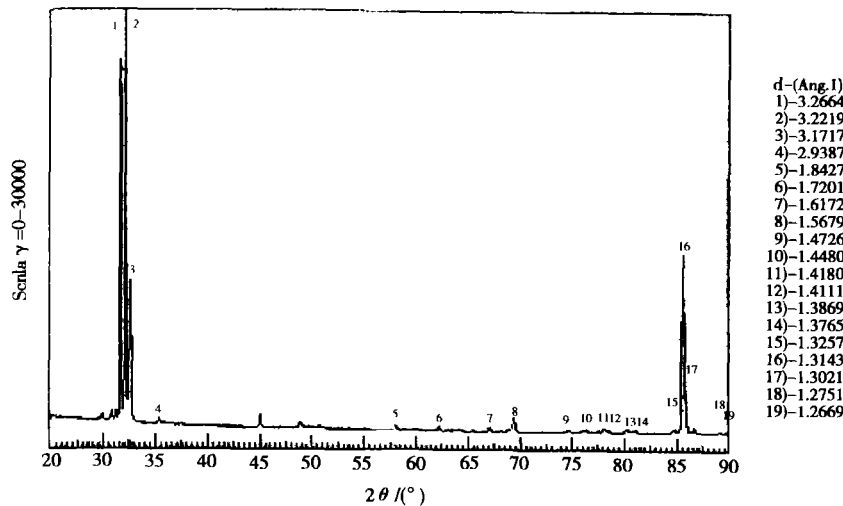


图 3 样品 M2-2 X 射线衍射图
Fig.3 XRD spectrum of sample M2-2

5H₂O]为绿松石, M2-2 样品 XRD 分析结果参见图 3。

图 3 出现了许多难以辨认的峰, 我们很清楚, 由于翡翠[NaAlSi₃O₆]常常同钙长石[CaAl₂Si₂O₈]、正长石(KAlSi₃O₈)发生混淆, 从而导致了分析结果难以判断, 由于电镜能谱分析结果显示 Al、Si、K 为主要元素, 为了确切判断该样品的化学组成, 我们截

取了部分该样品, 捣碎研磨后做粉末法 XRD 分析, 分析条件同上, 但选用了钴管。图 4 给出了粉末样品分析结果, 从谱图判断具有钙长石和正长石的特征。

3.3 M2-1 样品的电镜及能谱分析

图 5 给出了样品 M2-1 的电镜(图 5a)(见彩版插页 2)及能谱图(图 5b)。

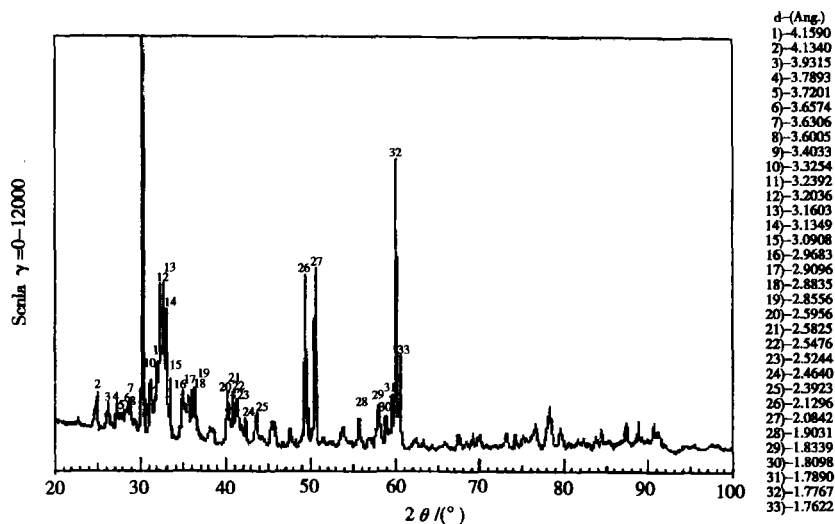


图 4 样品 M2-2 粉末 X 射线衍射图

Fig.4 XRD spectrum of powder from sample M2-2

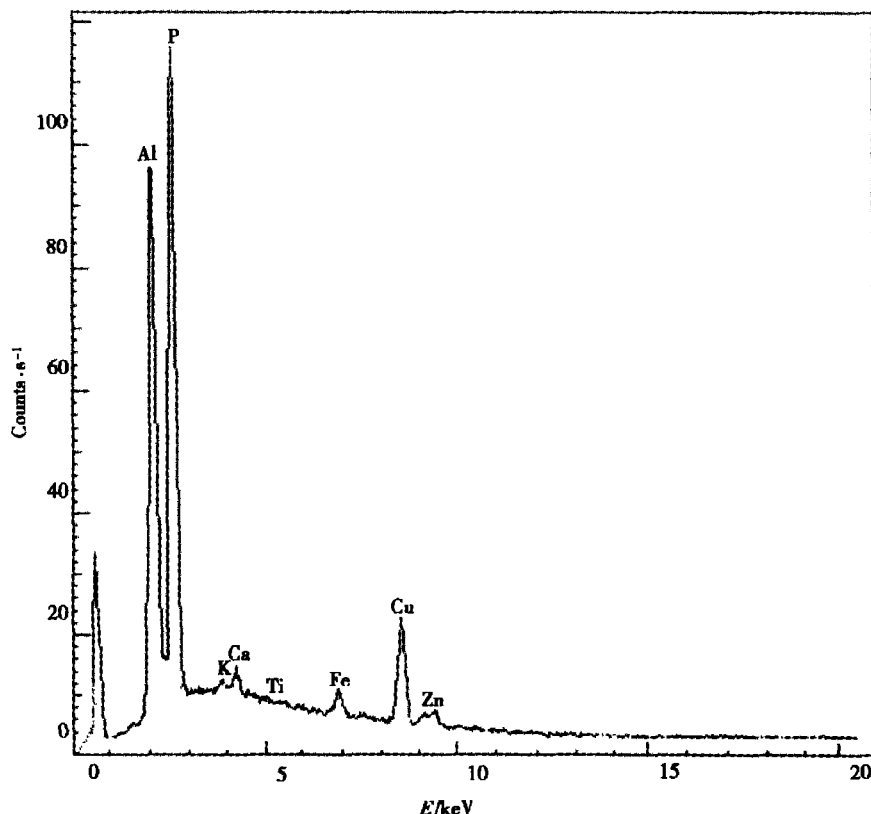


图 5b 样品 M2-1 能谱图

Fig.5b EDS spectrum of sample M2-1

从电镜图(图 5a)观察,样品表面结构紧密,均匀一致。但出现了规则的水平与垂直线条(根据电镜图所给放大倍率表尺估计,其宽度大约 $2 \sim 10\mu\text{m}$),而线条的沟槽中出现了白色颗粒。这些线条的出现,为我们提供了绿松石雕琢过程中的信息,极有可能为表面打磨过程所留的痕迹。说明古代人们在宝石的制作过程中,可能已经使用了某种组成颗粒很小(估计其直径约为 $1 \sim 2\mu\text{m}$)的打磨工具,同时他们也已经掌握了关于绿松石晶体化学与矿物学性质的某些知识。从电镜能谱(图 5b)显示 Al、P、Cu 为主要构成元素,印证了图 2 的结果。

3.4 电子探针元素分析

对样品 M2-1 表面沟槽中出现的白色颗粒进行电子探针元素分析,分析过程发现共存在 3 种颗粒,分别为金、汞的化合物和青铜。很明显,金的来源必须与剑的金柄相联系,而汞化合物与墓内大量存在红色粉末有关^[4]。但青铜颗粒的存在有两种可能,其一是在绿松石制作过程中使用青铜工具进行打磨所留痕迹^[5];其二是铁剑处于青铜器鼎盛时期,在使用过程中与其它青铜器相互作用所留下的痕迹,但铁剑是否被使用过,尚未见其它证据。图 6 为青铜颗粒电子探测元素分析结果。

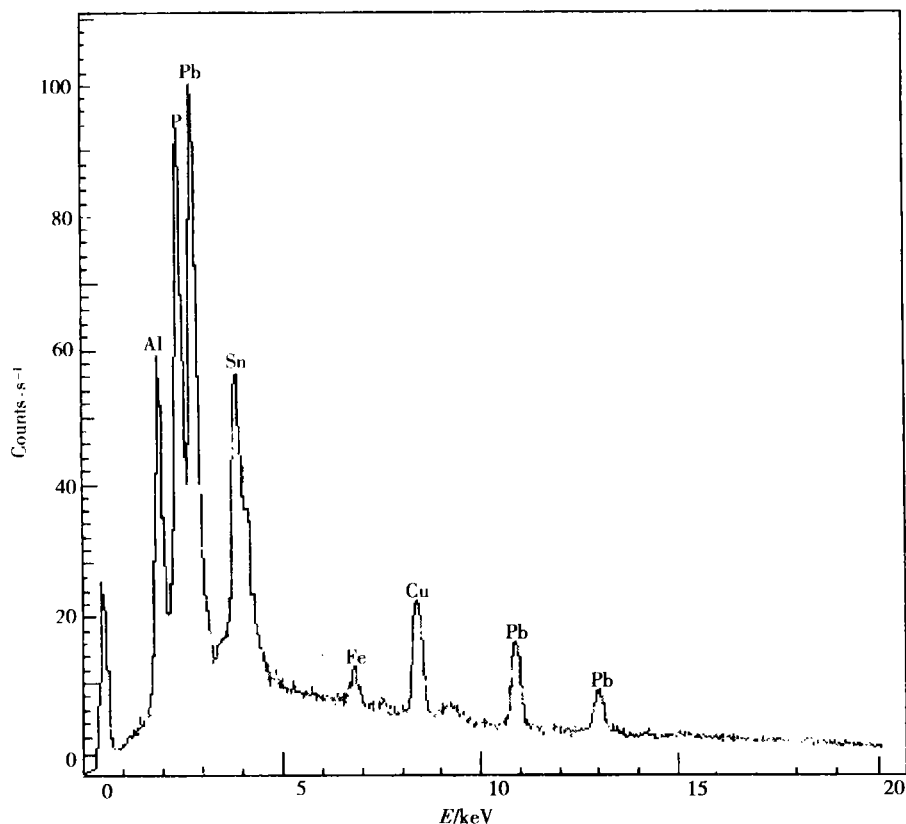


图 6 M2-1 表面沟槽中颗粒的电子探针能谱分析图

Fig.6 EDS spectrum of particles present in the lines of sample M2-1

3.5 M2-2 样品的扫描电镜分析

图 7A、7B 分别为 M2-2 样品表面的扫描电镜背散射图像和切割剖面的二次电子图像(见彩版插图 2)。

从图 7A 观察,其表面分别存在 3 种不同的相态,即灰色相、深灰色相及白色相,其中白色相经能谱分析表明为汞的化合物,涉及到墓内存在的大量红色粉末的污染,经对墓内其它样品的分析已经证明为朱砂^[4],而灰色和深灰色相经能谱分析具有相同组成,为样品本体成分,与图 7B 能谱分析结果相同,参见表 1 和图 3、图 4。

4 结 论

1) 调查分析了 3 块宝石样品,其中样品 M2-1、M2-3 属同类矿物,经电镜能谱和 XRD 综合分析确定为绿松石,确系铁剑剑柄镶嵌之物。

2) 对 M2-1 样品表面电镜分析表明,绿松石表面存在打磨痕迹,宽度约为 $2 \sim 10\mu\text{m}$,沟槽内存在 3 种颗粒,直径约 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 。我们认为其中的青铜颗粒,很可能为绿松石加工过程中使用青铜工具打磨表面所留的痕迹,这一点有待将来考古学对青铜打磨工具发现的进一步证实。

3) 样品 M2-2, 无论从其表面形态、形貌, 或是其化学组成均与 M2-1、M2-3 不同, 同时由于无法确定其在剑柄上的位置, 可能并非属于剑柄镶嵌之物, 而极有可能为墓中其它随葬物品的饰物, 另外在一把剑柄上不太可能镶嵌两种不同的宝石。经综合分析, 我们未能对此矿物的化学组成给出一个肯定的结果, 但 XRD 分析显示该宝石存在钙长石和正长石两种矿物的谱图特征。

致谢 意大利新技术能源环境研究中心的 Pierdominici F. 博士作了电镜分析, 在此表示感谢!

参 考 文 献

1 Tom Lear. Qing Dynasty Jade. China & World Cultural Exchange, 1994, (6): 32

- 2 宝鸡市考古工作队. 宝鸡市益门村二号春秋墓发掘简报. 文物, 1993, (10): 5
Archaeological team of Baoji city. Bulletin of excavation for Yimen village MZ. Cultural Relics, 1993, (10): 5
- 3 苏荣誉等. 上古金属技术. 济南: 山东科技出版社, 1989. 28
SU Rongyu *et al.* Metal technology on ancient China. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1989. 28
- 4 Guidi C F, Pierdominici F, BAI Chongbin. Chemical and mineralogical characterization of some red powders excavated in a tomb of Yimen village, Baoji, China, ENEA, 1998. RT 98/012
- 5 白崇斌等. 宝鸡益门出土两件包铁器物的技术分析研究. 考古与文物丛刊, 2001, (5): 12
BAI Chongbin *et al.* Technological analytical research for two wares of wrapping iron excavated in a tomb of Yimen Baoji. Archaeology and Cultural Relics, 2001, (5): 12

Chemical and mineralogical characterization of some precious stone set in the golden handle of an iron sword excavated in a tomb of Yimen village, Baoji, China

BAI Chongbin

(Center of Conservation and Restoration for Cultural Heritage, Xi'an 710061)

Guidi G F

(Safeguard of Cultural Heritage Branch, Innovation Department, ENEA, Rome, Italy)

TIAN Renxiao

(Archaeology Team of Baoji city, Baoji 721000)

Abstract

Three pieces of precious stones set in the gold handle of an iron sword, excavated in a tomb of Yimen village, Baoji, China, were studied by using a scanning electron microscope with an equipped analytical system, and an X-ray diffractometer, in order to define the chemical and mineralogical composition. The results show that two pieces of stones is clearly set in the iron sword of golden handle, of which the composition is turquoise. The other one is not from the iron sword of golden handle, which have the chart feature of orthoclase and anorthite. The bronze tools were used to make the surface of turquoise smooth. It is stated that the bronze tools used in polishing process for the jade surface were probably started during the Spring and Autumn period in China.

Key words Tomb Yimen village, Iron sword of gold handle, Gemstones, Jade and turquoise, SEM-EDS, XRD

· 通 讯 ·

《文物保护与考古科学》第四届编委会介绍

由上海博物馆遴选聘任的《文物保护与考古科学》期刊第四届编委会, 于 2002 年 12 月 10 日正式成立。本届编委会共 16 人, 其中顾问 2 名, 设主编 1 名, 副主编 3 人, 委员 14 名, 名单如下:

顾 问: 马承源 汪庆正

主 编: 陈燮君