

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202303062

www.dxhx.pku.edu.cn

神秘色彩与兵马俑

句晨男[†], 杨静*, 朱亚先*

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要: 借用拟人的手法, 介绍了兵马俑上所用部分颜料的基本性质, 着重介绍了颜料中国紫的身世、结构、性质与应用。同时, 本文介绍了兵马俑失去颜色的原因以及兵马俑的保护措施, 呼吁大众从自身做起, 共同保护身边的文物, 弘扬中华优秀传统文化。

关键词: 无机颜料; 中国紫; 兵马俑; 文物保护

中图分类号: G64; O6

Mysterious Colors and Terracotta Warriors

Chennan Ju [†], Jing Yang ^{*}, Yaxian Zhu ^{*}

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: This paper introduces the basic characteristics of some of the pigments used on the Terracotta Warriors, focusing on the origin, structure, properties and applications of the pigment Han Purple. At the same time, this paper introduces the reasons why the Terracotta Warriors lost their color and the measures taken to protect them, urging the public to start from themselves to protect the cultural relics and promote Chinese traditional culture.

Key Words: Inorganic pigments; Han purple; Terra Cotta; Preservation of cultural relics

兵马俑被誉为“世界第八大奇迹”, 是我国古代劳动人民智慧的伟大结晶, 也是人类文明的瑰宝。我们目前可以看到的兵马俑大都是陶土色, 也有一些兵马俑带着部分缤纷多彩的颜色, 这是为什么呢? 今天, 让我们一起走近兵马俑。

1 地下世界——色彩初醒

咚、咚、咚……持续不断的撞击声吵醒了沉睡许久的颜料们。小紫睁开了眼睛, 发现许多色彩早已聚在一起。它站起来活动了一下几千年都没有动过的筋骨, 向色彩群走去。

小紫凑近色彩群, 恭谨地问道: “请问你们是谁? 这又是在干什么呀?”

“我们正在讨论这源源不断的声音到底是什么。你是……? 来, 我们相互介绍一下吧。”一位红色男士回答道。

1.1 朱砂

“我是朱砂(图1(a)), 化学式为HgS。”领头的红色男士首先开口, 小紫看着它鲜艳无比的红色, 十分羡慕。

收稿: 2023-03-20; 录用: 2023-03-27; 网络发表: 2023-04-19

[†] 2020级本科生

*通讯作者, Emails: j.yang@xmu.edu.cn (杨静); yaxian@xmu.edu.cn (朱亚先)

基金资助: 化学类专业基础理论课程虚拟教研室



图1 红色颜料实物展示

(a) 朱砂; (b) 铅丹; (c) 铁红

电子版为彩图

“你现在看到我是红色的，但有时我是酷酷的黑色！因为我有两套‘衣服’，在暗的地方我穿上红色的衣服；当有光或者温度很高的时候，我就换上黑色的外套，这时大家习惯叫我‘黑辰砂’^[1]。”红色男士接着说道。

小紫拍手说道：“好神奇！”

朱砂接着补充道：“这是我的拿手好戏，通过在红色的 α 晶型和黑色的 β 晶型之间变化^[1]，我就可以轻松地改变我的外表。”

1.2 铅丹

“可是，我就不行了，我要是变成黑色的就很难再变回来了，呜呜……”一个红色小弟站出来说道，“我是铅丹(图1(b))，化学式为 $[2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2]$ 。这里常年没有阳光并且空气湿润，我可以保持红色；但是如果我长时间暴露在阳光下，就会被氧气姐姐抢走电子，变成黑色的 PbO_2 ，那就可就再也不能变回去了^[2]。”

1.3 铁红

紧挨着铅丹的另一位比较暗的红色男士说道：“我是铁红(图1(c))，化学式为 Fe_2O_3 。如你们所见，我的红色较它们二位会更深一点。但是，我不怕光，只有非常高的温度才可能伤害到我。”

1.4 石青

一位穿着蓝色长裙的女士向前走了一步说道：“我叫石青(图2(a))，化学式为 $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 。我最喜欢的就是这件蓝色的长裙。告诉你一个秘密，空气中的氧气姐姐也很喜欢，她试图抢走，但是未能如愿，哈哈！我的裙子长期阳光照射也不会褪色^[3]。”

1.5 石绿

“但是，高温会夺走你的水分子，把你变成黑色的氧化铜哦^[3]。”一个声音从石青背后传来，随之走出一位穿着绿色长裙的女士。小紫打量着这位女士，发现她和石青长得十分相似。小紫小小的眼睛里充满了大大的疑惑。

“我是石绿(图2(b))，化学式为 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 。我和双胞胎姐姐石青相伴相生^[3]，我们裙子的款式一样，只是布料成分的使用比例不同。”石绿看着小紫的眼睛笑着道，“当然，我也讨厌高温。”



图2 颜料实物展示

(a) 石青; (b) 石绿; (c) 骨白

电子版为彩图

1.6 骨白

在石青和石绿两姐妹旁站着的一位穿着白色连衣裙的少女说道：“我的名字是骨白(图2(c))，化学式为 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ 。”

小紫连忙拍手说道：“好漂亮的白色！”

骨白笑了笑说：“我裙子的原料主要来自高温烧制后的骨头，多亏了高温，这让白色变得十分纯正^[4]。”

1.7 炭黑

最后出场的是一位老者，他缓慢上前一步说道：“在下名为炭黑，是一个普普通通的单质，体内只有碳这一种元素。在下喜欢游山玩水，也曾随着文人墨客游遍大江南北。”

“阁下是？”炭黑对着小紫问道。

小紫兴冲冲地开口：“大家好！我叫……”还没等到它说完，咚咚的声音变成了巨响，一束光随之刺破了黑暗。众色彩一时无法适应如此刺眼的强光，便纷纷晕了过去。

小紫在失去意识之前隐隐约约听到一个洪亮的男声喊着：“额挖出瓦爷了^[5]！”

2 实验室内——小紫的介绍

再次醒来，小紫发现自己已经躺在一个透明的盒子中。它坐起来环顾四周，发现它所在的房子里摆满了各种瓶瓶罐罐，其他色彩也都躺在不同的透明盒子里。

这时，一大一小两位穿着白大褂、学生模样的人走进了这间房子。

年纪稍小一点的人手里拿着纸边走边看：“三维磁波变为二维磁波……大华，这个中国紫(图3)太神奇了！”



图3 兵马俑出土碎片中的中国紫

另一位年龄稍长的人接着说道：“是啊，小化。它也是一种美丽的颜料！自然界中本没有它的身影，是我国先民在2000多年前利用自然矿物人工合成出来的！而且它具有超导性能，作为材料，在温度低的时候它分子的集体行为会从‘三维’变为‘二维’，导电能力大大提升^[6]。”

2.1 小紫的身世

小紫心想：“中国紫？莫非他们说的是我？”色彩们也都醒过来了，揉揉眼睛认真听着二人的对话。

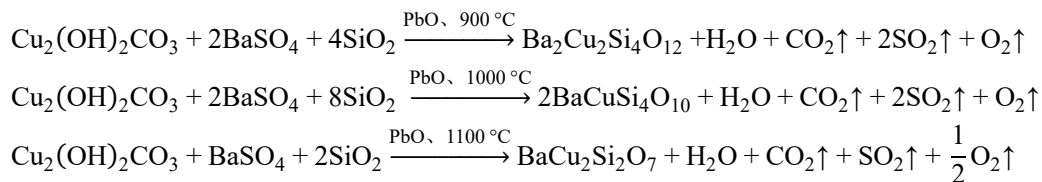
大华解释道：“这种紫色颜料的化学成分为硅酸铜钡($\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$)，1992年人们第一次从汉朝的俑器上发现了它，之后又发现其在秦兵马俑身上被大量使用，人们称之为‘中国紫’。”

“这种颜料在秦朝很常见吗？那时候的合成工艺已经很成熟了吗？”小化问道。

“早在战国时期，道士们便已将重晶石(BaSO_4)、沙子(SiO_2)和蓝铜矿放在一起烧制琉璃；后来又加入了用来降低熔点的助溶剂黄丹(PbO)，神奇的是，它还能催化钡矿在较低的温度下分解^[7]，中国紫便在这个过程中诞生了^[8]！”

众色彩纷纷看向小紫，眼睛里透露出别样的光芒，小紫也没有想到自己居然有如此神奇的身世。

“在制作过程中，控制温度和投料比还可以生成不同颜色的硅酸铜钡。在更高温度下，会生成中国蓝($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$)和中国深蓝($\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)^[7]。”大华挥手写下了方程式。



2.2 小紫的结构

大华继续说道：“它们可以说是三姐妹！但是，中国紫晶胞(图4)内含有独特的 $[\text{Cu}_2]$ 结构单元，这是两个‘手牵着手’的铜离子，其间存在的化学作用被称为金属-金属键。这种键需要一定的条件下才能生成，温度太高时会被破坏，这就是为什么超过1000 °C时，烧制得到的是中国蓝或中国深蓝^[9]。”

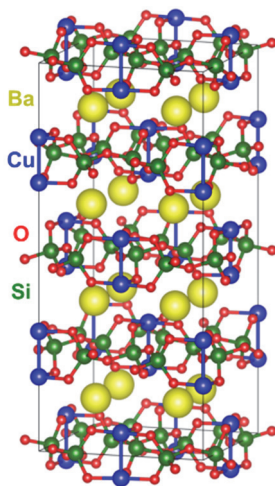


图4 中国紫($\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$)晶体结构示意图

大华看向小化接着说道：“可想而知，在2000多年前工匠们要在合适的条件下得到中国紫是多么的不容易！”听着大华的讲解，色彩们不约而同地为中国古代工匠们竖起了大拇指。

大华继续说道：“不过，很可惜！道教的没落使中国紫的制作工艺失传了，汉代以后的文物就没有见到这种紫色了^[8]。直到现代，科学家才在实验室中重新合成出来。”

2.3 小紫的颜色之谜

小化若有所思地点了点头：“三姐妹的化学成分均为硅酸铜钡，不溶于强酸和强碱，应该是硅氧四面体形成的网状结构吧？可是颜色却不一样，其中有什么奥秘呢？”

大华耐心地说道：“三姐妹的颜色都是由于铜离子的电子跃迁带来的。在她们体内，铜离子电子所居住的 d 轨道会在周围原子的作用下分裂出不同‘高度’的能级(图5(a))。电子很调皮哦，当有可见光照射时，住在‘低海拔’能级的电子会捕获可见光中的光子，一跃而起前往‘高海拔’能级。这样，某种颜色的光被电子吸收，剩余的互补色便被呈现了出来^[10]。”

小化说：“可是三姐妹体内的铜离子周围都是氧啊！”

大华边说边用手比划着：“没错！但是三者结构不同，那么氧周围的环境就不同，对 d 轨道分裂的影响就不完全一样^[11]，而且中国紫体内存在 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 键，这些导致了铜离子 d 轨道的分裂能增大……”

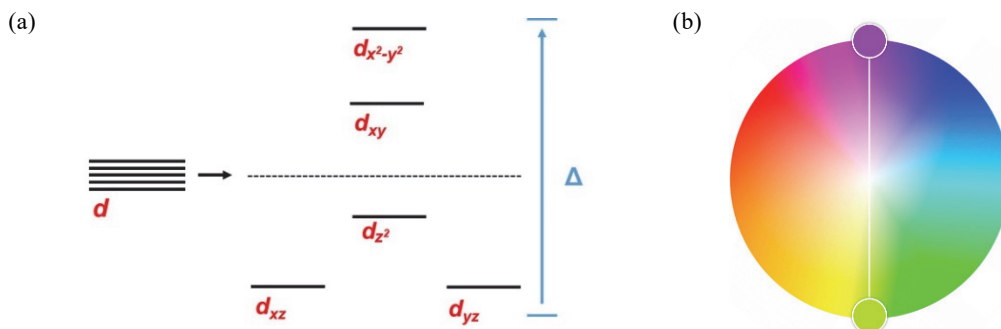


图5 (a) 铜离子 d 轨道在平面正方形晶体场中能级分裂示意图; (b) 光谱中互补色示意图

电子版为彩图

小化恍然大悟：“所以，中国紫电子跃迁需要吸收的能量比中国蓝、中国深蓝更高！”小化边说边拉着互补光图上的线锤，继续说道：“吸收光向短波移动……蓝移……也就是吸收了黄绿色的光，互补光是紫色(图5(b))……哈哈！这就是中国紫靓丽的颜色了！”

大华微笑着点点头。

听完大华和小化详尽的介绍，众色彩纷纷鼓起掌来；小紫也成为其余色彩目光的焦点，她不由地抬起头、挺起胸说：“他们所说的，便是我的自我介绍！”

3 博物馆内——失踪的色彩

小化环顾四周，看着各样美丽的颜料，感叹道：“唉，我还没有实地去看过兵马俑。”

大华摸了摸小化的头说：“最近正是旅行淡季，等我忙完手头的工作就陪你去吧。”

几天后，大华与小化来到了秦始皇兵马俑博物馆。他们兴致满满地进入到“一号坑”展厅(图6)，便被宏伟壮观的兵马俑群所深深震撼，陶俑千姿百态、形态各异。



图6 兵马俑一号坑内的场景

但是，小化环绕了一圈，并没有在这里看到彩色的兵马俑，便好奇地问大华。

大华解释道：“在制作兵马俑的时候，工匠们为了防腐采用了生漆工艺，也就是在陶土层表面涂抹漆树的汁液之后，才进行上色。由于生漆的结合力有限，经历几千年的变迁，再加上雨水冲刷、土层塌陷等因素，彩绘涂层不可避免地老化，一部分就自然脱落了。”

小化点了点头，大华继续说道：“还有一个重要原因，兵马俑被掩埋在骊山之下，它们吸收了地下润湿土壤的水分。当地宫被打开，原有的湿度平衡被打破，生漆里的水分争先恐后地向外界跑去，蒸发作用致使其附着力下降，颜色也随着生漆剥落而快速消失^[8]。”

听到这里，小化有些失落。大华见状说：“早期由于我们的技术不够成熟，考古学家们只能眼睁睁地看着颜色消失；但是我国文物保护工作在近年来有了较大的进步，目前已经可以对这些宝贵

的颜色进行一定程度上的保护，我们去前边看一看吧。”

4 彩色展厅——共绘未来

两人继续游览，来到彩色兵马俑展馆，他们俩眼前一亮！这里展示了经过人工色彩保护的彩俑，也有经电脑复原色彩后的彩俑(图7)。



图7 电脑复原色彩的彩俑

小化眼中闪烁起了光芒，感叹道：“哇！太神奇了！”

4.1 化学保护

展厅的工作人员向他们介绍：“目前，保护彩绘的化学手段主要有两种。第一种方法依赖于水溶性小分子物质，它可以透过颜料，依靠其极性基团与陶土表面牢固结合。之后再经过电子束辐射的引发，液态的单体小分子就会变成长链固体状态(图8)，进而起到加固作用^[12]。这种方法的保护效果好，目前主要用于实验室中。”

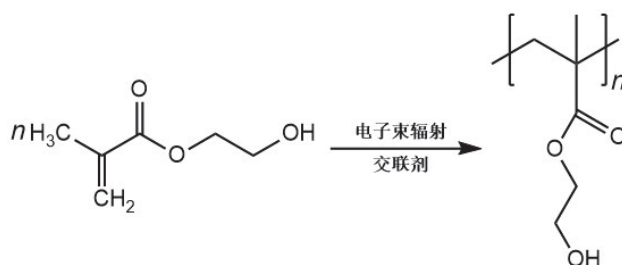


图8 水溶性分子(甲基丙烯酸羟乙酯)单体聚合方程式

工作人员继续讲解：“另一种更为简便的方法是使用抗皱缩剂和加固剂联合处理保护^[13]。在兵马俑出土时就涂上聚乙二醇，它作为抗皱缩剂可以从周围环境吸收水分，缓慢交换兵马俑中的水分，使生漆层保持湿润而不易脱落；一段时间后它会慢慢失去水分，这时候再用聚氨酯乳液作为加固剂来对颜料进行加固。这种方法应用更为广泛，但效果可能会稍差一些。”

“是高分子在起作用！”小化开心地说道。

4.2 携手保护

“我也想要出点力！”小化兴致勃勃，但是转念一想又有点失落，“可是作为游客能做点什么呢？”

“别沮丧！我们也可以为兵马俑的保护做贡献的。你看，一些颜料害怕强烈的灯光^[1]，手机里的闪光灯照射它们可能会使其变色，失去原来鲜艳的色彩。”大华笑着说道，“此外，已经出土了的兵马俑对空气的湿度、温度甚至是空气中污染物的颗粒数都会有十分严格的要求^[13]，如果短时间内

有大量的游客前来参观，那么博物馆内湿度、温度或者气体成分的变化是难以估量的。”

“有道理！”小化拍了一下手，“我们错峰出行，在旅行淡季参观秦始皇兵马俑博物馆，而且我们在拍照留念的时候都没有使用闪光灯，这也是在为文物的保护做贡献哦！”

两人相视一笑，互相击掌：“保护文物，传承文化，从你我做起！”

参 考 文 献

- [1] 任肖旭, 沈灵, 张晖. 文物保护与考古科学, **2022**, 34 (2), 9.
- [2] 李最雄, Stefan, M. 敦煌研究, **1989**, 14 (3), 80.
- [3] 张志军. 秦文化论丛, **2001**, No. 00, 678.
- [4] 张尚欣, 方晓阳, 付倩丽, 马宇, 张卫星. 文物保护与考古科学, **2019**, 31 (3), 115.
- [5] 赵清, 丁晓萍. 文史精华, **1997**, No. 1, 4.
- [6] Sebastian, S. E.; Harrison, N.; Batista, C. D.; Balicas, L.; Jaime, M.; Sharma, P. A.; Kawashima, N.; Fisher, I. R. *Nature* **2006**, 441, 617.
- [7] 张治国, 马清林, 梅建军, Heinz, B. 中国国家博物馆馆刊, **2012**, 103 (2), 128.
- [8] Liu, Z.; Mehta, A.; Tamura, N.; Pickard, D.; Rong, B.; Zhou, T.; Pianetta, P. *J. Archaeol. Sci.* **2007**, 34 (11), 1878.
- [9] Heinz, B., Tristan, C., Armin, P., Eva, F., Ferdinand, W., Juerg, H., 潘璐, 夏寅, 马清林, 张治国. 文博, **2009**, 153 (06), 251.
- [10] 宋天佑. 无机化学教程. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [11] Pablo, G. F.; Miguel, M.; José, A. A. *J. Chem. Educ.* **2016**, 93, 111.
- [12] Langhals, H.; Bathelt, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42–46, 5676.
- [13] 秦俑彩绘保护技术研究课题组. 中国生漆, **2006**, 25 (1), 21.