

## 彩绘材料的分析

显微镜检查表明:秦俑陶质表面覆有一层或两层棕色底(0.01-0.20 mm 厚),其上大多为—层颜料层。<sup>1</sup>对这些材料的化学成份进行研究,不仅能深化我们对它们的损坏机理的了解,而且有助于保护这些陶俑。这份报告总结了初步的微量化学实验以及彩绘层颜料分析的结果。

### 粘合材料

首先进行了溶解性试验,以便判定粘合材料,尤其是底层。接着做了下列微量化学反应试验,目的是确定底色层的粘合材料。<sup>2</sup>

“泡沫试验”:用以检出油脂类化合物。特别是油脂与过氧化氢(30%)和氨(25%)的溶液反应会形成结实的泡沫。

碳水化合物(糖类)试验,试样和草酸一起加热,其产物通过气体反应会使乙酸苯胺变色。

动物胶试验,试样加热的产物和对2-甲氨基苯甲醛/乙酸发生分解反应,而使后者变色。

泡沫试验对所有样品(底层、生漆对照试验以及颜料层)都是阴性(-)。在碳水化合物(糖类)试验中,底层试样比生漆对照样显示出更强的阳性反应。动物胶试验结果表明,底层和生漆对照样均为阳性。按照SCHRAMM/HERING<sup>2</sup>的方法,综合上述试验结果,也不能得出明确的结论。但若采用REICHLIN-MINORETTI<sup>3</sup>的方法,就可推断出底层中可能含有树胶和淀粉。由于底层在水中不溶解,因此,可以断定淀粉不是底层的主要物质成份。需要指出的是,普通的微量分析的粘合剂试验结果只用欧洲的常规粘合材料,而未用东亚的各种粘合剂来验证过。溶解试验表明:原始底层材料不仅在水中,而且在各种试过的溶剂中(乙醚、甲醇、丙酮、乙酸、乙腈、石油醚、二甲苯及四氯化碳等)都不溶解。仅仅在“泡沫试验”的强碱和还原条件下,才会发生溶解而显出弱的阳性反应。根据底层的这种高稳定特征,再考虑一下地域因素,即在这一地区曾发现过用生漆给陶俑打底的情况,便不难想到秦俑彩绘底层很可能也是用东亚漆做成的。固化

了的日本漆仅在浓硝酸中可溶。<sup>4</sup>所有颜料层的试样对微量化学测试反应均为阴性,这可能是由于其中粘合材料含量太少的缘故。

### 颜料

颜料层和一些底层样品中无机化合物的含量,系用Siemens D500 测角计与计算机化的评估程序(DIFFRAC-AT)结合的X-射线粉末衍射法(XRD)来测定的。一些彩绘层样品的形态和组成的显微结构,是通过Cambridge Stereoscan MK3 扫描电镜与Link LZ5-分析器的结合,靠扫描电镜微区分析和X射线荧光元素分析(REM/EDX)法来测量的。<sup>5</sup>

1 THIEME 1993.  
2 SCHRAMM/HERING 1988.  
3 REICHLIN-MINORETTI 1983, S. 90 ff.  
4 WESTMORELAND 1988.

\*

1 THIEME 1993.  
2 SCHRAMM/HERING 1988.  
3 REICHLIN-MINORETTI 1983, p. 90 ff.  
4 WESTMORELAND 1988.

\*

1 THIEME 1993 .  
2 SCHRAMM/HERING 1988 .  
3 REICHLIN-MINORETTI 1983, 自 90 页起。  
4 WESTMORELAND 1988 .  
5 扫描电镜微区分析和 X 射线荧光元素分析 (REM/EDX) 由彼得·斯特里夫思基工程师在巴伐利亚州文物保护局中央实验室进行。



## Analyse der Malmaterialien *Analysis of Painting Materials*

Mikroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Terrakottaoberfläche mit einer oder zwei braunen Grundierungsschichten überzogen ist (Dicke 0,01-0,20 mm), meist bedeckt von einer pigmentierten Malschicht.<sup>1</sup> Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung dieser Materialien sollte sowohl die Kenntnis über die Zerfallsursachen der Malschichten erweitern als auch die Konservierung der Terrakottafiguren unterstützen. Dieser Bericht faßt die Ergebnisse erster mikroanalytischer Untersuchungen und Pigmentanalysen an den Malschichten zusammen.

### Bindemittel

Zuerst wurden Löslichkeitstests zur Charakterisierung der Bindemittel, vor allem der Grundierung, vorgenommen. Anschließend wurden folgende mikrochemische Testreaktionen zur Bestimmung der Bindemittelgruppe der Grundierungsschicht durchgeführt:<sup>2</sup>

„Schaumtest“: Vor allem fette Öle bilden ein stabiles Schaumölster mit einem Gemisch aus wässrigen Lösungen von Wasserstoffperoxid (30 %) und Ammoniak (25 %).

Kohlehydrattest: Farbreaktion der Reaktionsprodukte der mit Oxalsäure erhitzten Substanz mit Anilinacetat.

Leimtest: Farbreaktion der thermischen Zersetzungsprodukte mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Essigsäure.

Der Schaumtest war sowohl bei den originalen Grundierungs- und Pigmentschichten als auch einer Vergleichsprobe asiatischen Lacks negativ. Im Kohlehydrattest brachte die originale Grundierungsprobe ein deutlich positiveres Ergebnis als die Vergleichsprobe. Im Leimtest waren sowohl Grundierungsschicht als auch Referenz positiv. Die Kombination der genannten Ergebnisse führt nach Schramm und Hering<sup>2</sup> nicht zu einem schlüssigen Ergebnis; nach Reichlin-Minoretti<sup>3</sup> kann man auf Harz oder Stärke schließen. Letzteres kann jedoch als Hauptbestandteil ausgeschlossen werden, da die Grundierung wasserunlöslich ist. Es muß betont werden, daß die Ergebnisse aus den üblichen mikroanalytischen Bindemitteltests nur für klassische europäische Bindemittelgruppen, nicht jedoch für alle in Frage kommenden Bindemittel aus Ostasien überprüft sind.

Nicht nur in Wasser, sondern in allen erprobten Lösungsmitteln (Diethylether, Methanol, Aceton, Essigsäure, Acetonitril, Petrolether, Xylol, Tetrachlormethan) war das originale Grundierungsmaterial unlöslich. Lediglich unter den stark alkalischen und reduzierenden Bedingungen des „Schaumtests“ löste sich die Grundierung unter leichter Schaumbildung. Wegen dieser chemischen Beständigkeit und unter Berücksichtigung der Herkunftsregion der Proben wurde vorläufig auf asiatischen Lack geschlossen.<sup>4</sup> Ausgehärteter Japanlack löst sich nur in konzentrierter Salpetersäure. Alle untersuchten Pigmentschicht-

Microscopic examination showed that the terracotta surface was covered with one or with two layers of a brown primer (thickness 0.01-0.20 mm), followed in most cases by one pigmented paint layer.<sup>1</sup> The study of the chemical composition of these materials was supposed to serve as a basis for understanding the degradation of the painted layers and for developing an approach to the conservation of the terracotta sculptures. In this report the results of the initial microchemical investigations and pigment analyses on the paint layers are summarized.

### Binding Media

First, solubility and microchemical tests were employed to categorise the binding materials, especially those of the ground layers. Subsequently, the following microchemical test reactions were applied.<sup>2</sup>

‘Foam test’ for fatty oils: formation of a stable foam with a mixture of hydrogen peroxide (30 %) and ammonia (25 %) in water.

Carbohydrate test: colouring of aniline acetate by gaseous reaction products of a sample heated with oxalic acid.

Glue test: colouring of p-dimethylaminobenzaldehyde/acetic acid by decomposition products of a heated sample.

The foam test gave negative results in all cases (original ground and lacquer reference sample as well as pigmented layers). In the carbohydrate test the original ground sample showed a more distinct positive reaction than a pure lacquer reference sample. The glue test showed positive results both with the original ground layer and with the lacquer reference sample. The combination of the results found did not lead to a definitive conclusion after Schramm and Hering,<sup>2</sup> whereas after Reichlin-Minoretti<sup>3</sup> the presence of resin or starch could be concluded. The latter can be excluded as a main component because of the insolubility of the layer in water. It should be taken into consideration that these tests have been checked for the classical European binding media, but not for all binding media used in Eastern Asia.

The ground layer material proved to be insoluble in water as well as in different solvents (diethyl ether, methanol, acetone, acetic acid, acetonitrile, white spirit, xylene, tetrachloromethane). It dissolved with a slight positive reaction only under the strong basic and reducing conditions of the foam test. Given this high inertness and the source of the samples it seems likely that oriental lacquer had been used for grounding the terracotta figures. Hardened oriental lacquer is soluble only in concentrated nitric acid.<sup>4</sup>

All pigmented layers under investigation gave negative results in the microchemical test reactions, probably because the contents of binding media were very low.



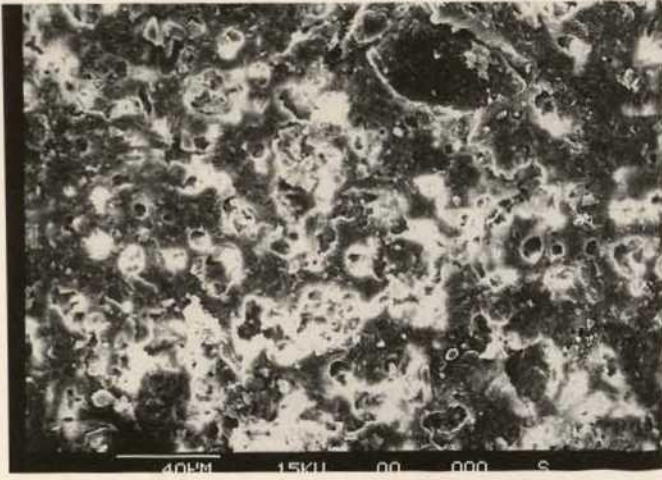


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopisches (REM-)Bild einer unteren Grundierungsschicht (Fragment 006/91)

Fig. 1. Scanning Electron Microscope (SEM) picture of lower ground layer (fragment 006/91)

图 1. 003/91 号碎块粉红颜料层的扫描电子显微镜照片 (球形磷灰石颗粒直径约 0.7 μm)

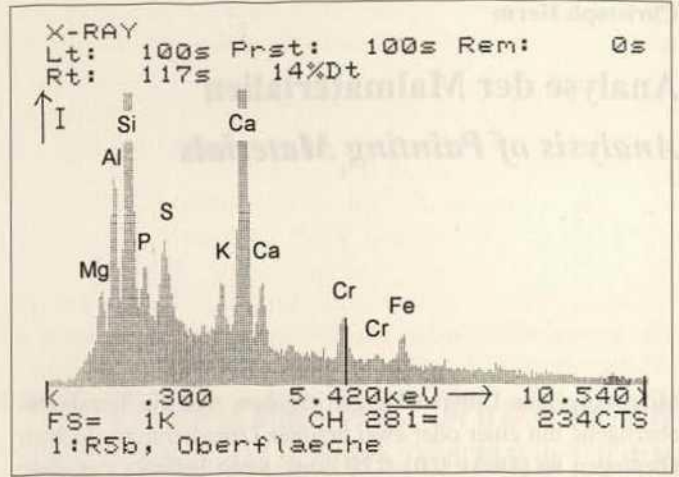


Abb. 2. REM/EDX-Analyse der Grundierungsschicht in Abb. 1

Fig. 2. SEM/EDX analysis of the ground layer in figure 1

图 2. 粉红颜料层 (见图 1) 的 SEM/EDX 分析

## 底层

在 XRD 检验中, 具有光泽的棕色底仅显示出弱的反射光, 因为它主要由非结晶的有机材料组成。在检验过的底层样品中, 只发现了作为结晶相存在的磷灰石和白铅矿, 它们可能来自与底层相连的颜料层。清洁过的底层样品 (no. 16/95) 不含任何结晶相, 然而, 独特地是: 底层含有极少量但可通过扫描电镜微区分析和 X 射线荧光元素分析鉴别到的锗元素 (见图 1, 2)。这也许源自这个元素在粘接介质中的自然积累, 或者人为所加。

## 颜料层

颜料层的 XRD 分析结果缩编于表 1。主要发现以下天然矿物: 白铅矿 [  $PbCO_3$  ]、朱砂 [  $HgS$  ]、石青 [  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$  ]、石绿 [  $Cu_2CO_3(OH)_2$  ]。由于土与陶碎块的强附着力, 源于覆盖土中的矿物 (石英、长石、高岭土、伊利石、绿泥石和方解石) 也存在于颜料层中。中方以前对一号坑陶碎块的调研结果与我们发现的部分一致。当时发现了下列颜料:<sup>6</sup> 白矿铅、朱砂、石青、石绿和铅丹 [  $Pb_3O_4$  ] 以及氧化钡 [  $BaSO_4$  ]、氧化铁 [  $Fe_2O_3$  ]、碳酸镁 [  $MgCO_3$  ]、硫 (代) 氰酸铅  $Pb(SCN)_2$ 、磷酸钙  $Ca_3(PO_4)_2$ 、氧化铝 [  $Al_2O_3$  ], 还有一种无法确定的硅酸铝-镁 [  $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$  ] 另一个文献提到朱砂、雌黄 [  $As_2S_3$  ]、棕土、佛青、石绿和炭黑。<sup>7</sup>

5 Die REM-/EDX-Untersuchungen wurden von Dipl.-Min. Peter Striewski im Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege durchgeführt.

\*

5 The SEM/EDX-investigations were carried out by Dipl.-Min. Peter Striewski in the central laboratory of the Bavarian State Department of Historical Monuments.

\*

6 秦始皇陵兵马俑坑一号坑发掘报告 1974-1984, 上卷, 附录二, 第 330-340 页。表四的结果大多与表一所列的 X 光反射不一致。由于 d 值表数据不全, 重新论证测量结果势必也不可靠。总之, 可以得出以下结论: 我们在分析中发现的某些颜料, 如石青和石绿, 中方的工作业已提到, 但他们却没有提及朱砂。经原子吸收光谱分析 (AAS), 发现一个紫颜料样品含大量的钡, 可能即汉紫 [  $BaCuSi_2O_6$  ]。但出于上述原因, 这一点却不能得到充分的证实, 不能充分证实的还有上面提及的氧化钡。不清楚的还有一个磷酸钾化合物的确切成分。中方的工作还提到羟基磷灰石 [  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  ] 和磷酸钙 [  $Ca_3(PO_4)_2$  ]; 后者在 X 射线照相提示磷灰石时 (样品 1、2、3 和 7) 也再次提到。X 光反射只在一个朱砂红色的样品上提示有磷酸钙, 它有可能是骨灰的成分之一, 而且应当伴随磷灰石出现。在巴伐利亚州文物保护局得到证实只有磷灰石。无论在中方的工作中, 还是在巴伐利亚州文物保护局样品中, X 射线照相均未提示上述硫 (代) 氰酸铅的存在。

7 QU/CHENG/WU 1991。



ten zeigten negative Ergebnisse in den Bindemitteltests, vermutlich weil sie nur sehr schwach gebunden waren.

### Pigmente

Die mineralischen Bestandteile der pigmentierten Schichten und einiger Grundierungsschichten wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) in einem Siemens D500 Goniometer in Verbindung mit einem computergestützten Auswerteprogramm (DIFFRAC-AT) bestimmt. Die Morphologie und Zusammensetzung in mikroskopischen Größenordnungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (REM/EDX) in einem Cambridge Stereoscan MK3, kombiniert mit Link LZ5-Analysator untersucht.<sup>5</sup>

### Grundierungsschichten

Die braune, lackartige Grundierung weist nur wenige Röntgenreflexe auf, da sie überwiegend aus amorphem organischem Material besteht. In den untersuchten Grundierungsproben wurden nur Apatit und Cerussit aus den angrenzenden pigmentierten Schichten gefunden. Eine sorgfältig gereinigte Probe der Grundierung (Nr. 16/1995) wies überhaupt keine kristallinen Phasen auf. Dagegen hat die Grundierung einen geringen, aber charak-

### Pigments

The content of mineral compounds in the pigmented layers as well as some ground layer samples were determined by X-ray powder diffraction (XRD) using a Siemens D500 goniometer combined with a computerised evaluation programme (DIFFRAC-AT). The microscopic morphology and composition of some paint layer samples were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM/EDX) in a Cambridge Stereoscan MK3 combined with a Link LZ5 X-ray fluorescence analyser.<sup>5</sup>

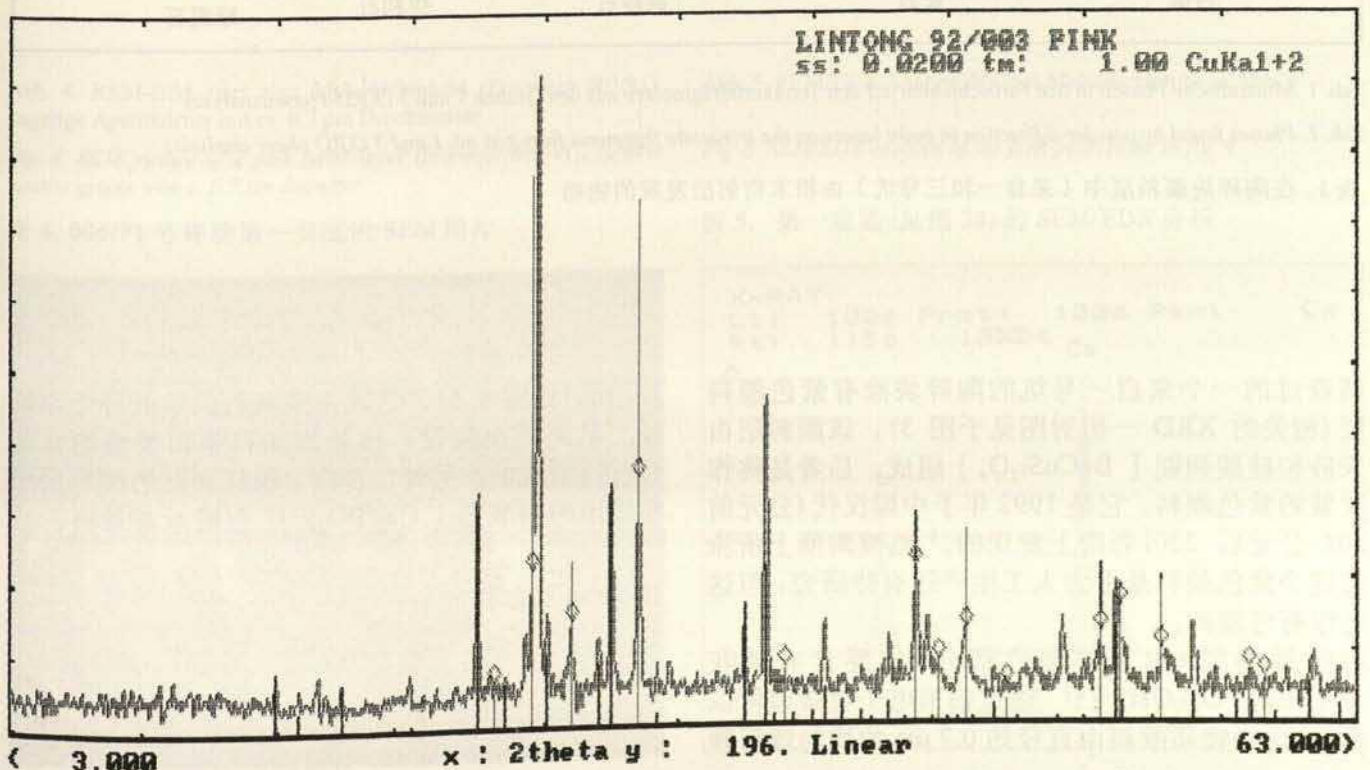
### Ground Layers

The brown, varnish-like ground of the terracotta warriors shows only poor reflexes in XRD examination because it consists mainly of amorphous, organic material. In the ground layer samples examined only apatite and cerussite as crystalline phases coming from the pigmented layers next to the ground layers were found. A cleaned ground layer sample (no. 16/1995) did not contain any crystalline phase. However, the ground layer characteristically contains a small but distinctive amount of chromium as detected by an additional investigation by X-ray fluorescence (EDX; fig. 1, 2). This may result from natural accumulation of this element in the binding medium or by artificially adding chromium salt as a tanning agent.

Abb. 3. Röntgenbeugungsdiagramm einer violetten Malschichtprobe mit Zinnober (markiert mit  $\diamond$ ) und Han-Violett,  $[BaCuSi_2O_6]$ ; (markiert mit schwarzen Linien)

Fig. 3. X-ray diffraction diagram of a violet paint layer sample containing cinnabar (pattern marked by  $\diamond$  symbols) and Han Purple  $[BaCuSi_2O_6]$ ; (pattern marked by black lines)

图3. 含朱砂(峰用 $\diamond$ 符号表示)和汉紫  $[BaCuSi_2O_6]$  (峰由黑线标记)的紫颜料层样品的XRD衍射图





Farbe colour 颜色	Probenanzahl number of samples 样品数量	Pigmente pigments 颜料						Bodenminerale soil minerals 土壤矿物					
		Ap	Az	Ce	Ci	Ma	Hp	Q	Fs	K	Il	Cc	
	Grube 1 pit 1 一号坑												
rosa pink 粉红	3	3	-	1	3	-	-	3	1	-	1	-	
rot red 红	1	-	-	-	1	-	-	1	1	-	1	1	
violett purple 紫色	1	-	-	-	1	-	1	1	-	-	-	-	
	Grube 3 pit 3 三号坑												
rosa pink 粉红	3	3	-	1	1	-	-	2	1	1	1	-	
rot red 红	3	-	-	-	3	-	-	2	2	2	2	2	
blau blue 蓝	1	-	1	-	-	1	-	1	-	-	-	-	
grün green 绿	2	-	1	-	-	1	-	2	2	-	2	2	
	gesamt total 总计 14	6	2	2	9	2	1	12	7	3	7	5	

Ap = Apatit apatite 磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Az = Azurit azurite 石青 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Ce = Cerussit cerussite 白铅矿 $\text{PbCO}_3$	Ci = Zinnober cinnabar 朱砂 $\text{HgS}$	Ma = Malachit malachite 石绿 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Hp = "Han Violett" "Han Purple" 汉紫 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$
Q = Quarz quartz 石英 $\text{SiO}_2$	Fs = Feldspat feldspar 长石	K = Kaolinit kaolinite 高岭石	Il = Illit illite 伊利石	Cc = Calcite calcite 绿泥石 $\text{CaCO}_3$	

Tab. 1. Mineralische Phasen in den Farbschichten auf den Terrakottafragmenten aus den Gruben 1 und 3 (XRD-Phasenanalyse)

Tab. 1. Phases found by powder diffraction in paint layers on the terracotta fragments from pits no. 1 and 3 (XRD phase analysis)

表 1. 在陶碎块颜料层中 (来自一和三号坑) 由粉末衍射法发现的物相

调查过的一个来自一号坑的陶碎块涂有紫色颜料层 (相关的 XRD 一衍射图见于图 3), 该颜料层由朱砂和硅酸铜钡 [  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$  ] 组成, 后者是称作汉紫的紫色颜料, 它是 1992 年于中国汉代 (公元前 208-公元后 220) 彩陶上发现的。<sup>8</sup> 临潼陶俑上所涂的这个紫色颜料是否为人工生产还有待研究, 但这是很有可能的。

粉红颜料层 (陶塑的肉色部分) 主要含有磷灰石 [  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  ]。通过扫描电子显微镜可以看出: 这个物质颜料由直径约 0.7  $\mu\text{m}$  的均匀球形颗

粒组成 (见图 4, 5)。这可由磷灰石的热处理予以解释。从而得出假设: 该物质颜料是由焚烧的骨头 (骨白) 组成的。另外, 在白、粉红和红色颜料层中检测出的磷酸钙 [  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ]<sup>6</sup> 也暗示着骨白。

(英译中: 张志军)



teristischen Chromgehalt, wie mit REM/EDX nachgewiesen wurde (Abb. 1, 2). Dieser könnte von einer natürlichen Anreicherung dieses Elements im Rohstoff oder von einem künstlichen Zusatz stammen.

### Farbschichten

Die Tabelle 1 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse der XRD-Analyse der pigmentierten Schichten. Es wurden überwiegend natürliche Minerale wie Cerussit  $[PbCO_3]$ , Zinnober  $[HgS]$ , Azurit  $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$  und Malachit  $[Cu_2CO_3(OH)_2]$  gefunden. Aufgrund der starken Anhaftung sind darüber hinaus Minerale aus der umgebenden Erde (Quarz, Feldspat, Kaolinit, Illit, Chlorit und Calcit) vorhanden. Die frühere Untersuchung von chinesischer Seite von Fragmenten aus Grube 1 deckte sich teilweise mit unseren Ergebnissen. Damals wurden die folgenden Pigmente und Verbindungen nachgewiesen:<sup>6</sup> Cerussit, Zinnober, Azurit, Malachit und Mennige  $[Pb_3O_4]$  neben Baryt  $[BaSO_4]$ , Eisenoxid  $[Fe_2O_3]$ , Magnesiumcarbonat  $[MgCO_3]$ , Bleithiocyanat  $[Pb(SCN)_2]$ , Tricalciumphosphat  $[Ca_3(PO_4)_2]$ , Aluminiumoxid  $[Al_2O_3]$  und (ein nicht näher definiertes) Magnesium-Aluminiumsilicat  $[SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO]$ . Eine andere Arbeit nennt Zinnober, Auripigment  $[As_2S_3]$ , Umbra, Ultramarin, Malachit und Pflanzenschwarz.<sup>7</sup>

Eines der untersuchten Fragmente aus Grube 1 wies eine violette Malschicht auf (zugehöriges Pulverdiffraktogramm siehe Abb. 3). Diese Schicht bestand aus Zinnober und einem Barium-Kupfer-Silicat  $[BaCuSi_2O_6]$ . Letzteres ist ein Violett-pigment und wurde als „Han Purple“ beschrieben. Es wurde 1992 auf polychromer Terrakotta aus der chinesischen Han-Periode (208 v. Chr.-220 n. Chr.) entdeckt.<sup>8</sup> Es muß noch geklärt werden, ob dieses Pigment im Fall der Terrakottaarmee künstlich hergestellt wurde, was sehr wahrscheinlich der Fall ist.

Die rosa gefärbten Inkarnate der Fragmente bestanden überwiegend aus Apatit  $[Ca_5(PO_4)_3OH]$ . Mittels REM konnte gezeigt

### Coloured layers

Table 1 shows the condensed results from XRD analysis of the pigmented layers. Mainly natural minerals like cerussite  $[PbCO_3]$ , cinnabar  $[HgS]$ , azurite  $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$ , and malachite  $[Cu_2CO_3(OH)_2]$  were found. Minerals from the covering soil (quartz, feldspar, kaolinite, illite, chlorite, and calcite) were also present in the paint layers due to the strong adhesion of the soil to the fragments. The previous investigation on terracotta fragments from pit no. 1 is in partial accordance with our findings. There the following pigments were found:<sup>6</sup> cerussite, cinnabar, azurite, malachite, and minium  $[Pb_3O_4]$  together with baryte  $[BaSO_4]$ , iron oxide  $[Fe_2O_3]$ , magnesium carbonate  $[MgCO_3]$ , lead thiocyanate  $[Pb(SCN)_2]$ , tricalciumphosphate  $[Ca_3(PO_4)_2]$ , aluminium oxide  $[Al_2O_3]$ , and (a not further defined) magnesium-aluminium silicate  $[SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO]$ . Another report mentioned cinnabar, orpiment  $[As_2S_3]$ , umber, ultramarine, malachite, and carbon black.<sup>7</sup>

One of the investigated terracotta fragments from pit no. 1 was covered with a purple paint layer (corresponding XRD-diagram fig. 3). This layer consisted of cinnabar and barium copper silicate  $[BaCuSi_2O_6]$ . The latter is a violet pigment called Han Purple. It was discovered in 1992 on polychrome terracotta objects from the Chinese Han period (208 BC-220 AD).<sup>8</sup> Whether this pigment was produced artificially in the case of the terracotta warriors from Lintong has still to be established; but it is very likely.

The pink pigmented layers in flesh-coloured parts of the sculptures mainly contained apatite  $[Ca_5(PO_4)_3OH]$ . By SEM it could be shown that this material consisted of spherical particles with a uniform diameter of c. 0.7  $\mu m$  (fig. 4, 5). This can be explained by thermal treatment of the apatite, leading to the assumption that it consists of burned bones (bone white). Also the detection of tricalciumphosphate  $[Ca_3(PO_4)_2]$  in white, pink, and red paint in the Chinese report<sup>6</sup> suggests bone white.

Abb. 4. REM-Bild einer rosa Malschichtprobe (Fragment 003/91), kugelige Apatitkörner mit ca. 0,7  $\mu m$  Durchmesser

Fig. 4. SEM picture of a pink paint layer (fragment 003/91), spheric apatite grains with c. 0.7  $\mu m$  diameter

图 4. 006/91 号碎块第一层底的 SEM 照片

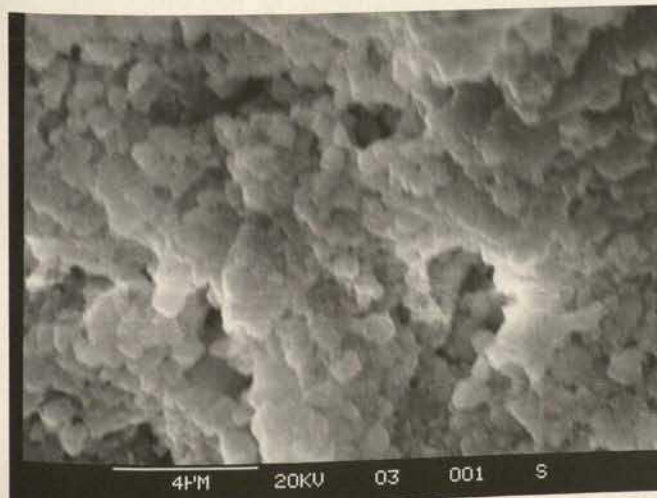
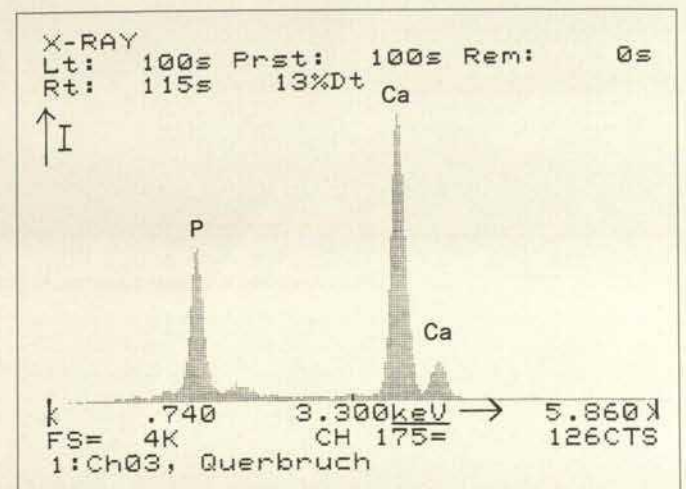


Abb. 5. REM/EDX-Analyse der rosa Malschichtprobe in Abb. 4

Fig. 5. SEM/EDX analysis of the pink paint layer in fig. 4

图 5. 第一层底 (见图 38) 的 SEM/EDX 分析





werden, daß sich diese Substanz aus kugeligen Partikeln mit einem einheitlichen Durchmesser von ca. 0,7 µm zusammensetzt (Abb. 4, 5). Dies kann durch eine thermische Behandlung des Apatits erklärt werden, was die Annahme erlaubt, daß es sich um Beinweiß (gebrannte Knochen) handelt. Der Nachweis von Tricalciumphosphat [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] in weißen, rosa und roten Malschichten im chinesischen Bericht<sup>6</sup> weist ebenfalls in diese Richtung.

6 QIN SHIHUANGLING 1988, S. 330-340 (Anhang 2). Die Ergebnisse (Tab. 4) stimmen meist nicht mit den wiedergegebenen Röntgenreflexen (Tab. 1) überein. Der Versuch, die Meßergebnisse neu zu interpretieren, mußte wegen der Unvollständigkeit der d-Wert-Tabellen unsicher bleiben. Zusammenfassend läßt sich folgern, daß die chinesische Arbeit manche der in unseren Analysen gefundenen Pigmente nennt (Azurit, Malachit). Das Pigment Zinnober dagegen wurde in der chinesischen Arbeit nicht nachgewiesen. Ein laut Atomabsorptionsspektalanalyse (AAS) hoher Bariumgehalt in einer violetten Probe (Nr. 3) legt Han-Violett,  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ , nahe. Dieses ist jedoch aus dem oben genannten Grund nicht sicher nachzuweisen, ebenso wenig das angeführte Baryt. Unklar ist die genaue Zusammensetzung einer Calciumphosphat-Verbindung. In der chinesischen Arbeit wird sowohl Hydroxylapatit [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ] als auch Tricalciumphosphat [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] genannt; letzteres auch dort, wo röntgenographische Hinweise auf Apatit vorliegen (Proben 1, 2, 3, 7). Lediglich für eine zinnoberrote Probe (Nr. 8) sprechen die Röntgenreflexe für  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , das ein Bestandteil von Knochenasche sein kann, allerdings neben Apatit vorkommen sollte. In unseren Untersuchungen konnte ausschließlich Apatit nachgewiesen werden. Weder in der chinesischen Arbeit noch in den Proben im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege fanden sich röntgenographische Hinweise auf das angegebene Bleithiocyanat.

7 QU/CHENG/WU 1991.

8 WESTFITZHUGH/ZYCHERMAN 1992.

6 QIN SHIHUANGLING 1988, pp. 330-340 (appendix 2). The given results (tab. 4) do not match the given X-ray-diffraction data (tab. 1) in most of the cases. The repeated interpretation of the results had a high degree of uncertainty because the given d-value tables were incomplete. From the results in the Chinese report it can be concluded, that some of the pigments mentioned were also found in our investigations (azurite, malachite). However, the pigment cinnabar was not determined by the Chinese. A high content of barium found in a purple paint sample (no. 3) by atomic absorption spectroscopy (AAS) hints at the presence of Han Purple,  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ . For the reasons mentioned above neither this compound nor the also mentioned baryte could be proved. Not clear is the exact composition of a calcium-phosphate-compound. In the Chinese report hydroxyl-apatite [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ] is mentioned as well as tricalcium phosphate [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]. The latter is attributed also to samples where the diffraction data suggest apatite (samples no. 1, 2, 3, 7). Only in the case of a red paint sample (no. 8) do the reflexes support the result of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . This compound can be a constituent of bone ash, however it should be accompanied by apatite. In the Bavarian State Conservation Office only apatite could be identified in the paint samples. Neither in the Chinese report nor in our work could any indication of the proposed lead thiocyanate be found.

7 QU/CHENG/WU 1991.

8 WESTFITZHUGH/ZYCHERMAN 1992.