

文章编号: 1000-324X(2003)04-0917-06

汉朝马王堆木炭中的笼状碳

传秀云¹, 郑 轍¹, 陈 晶²

(1. 北京大学地球和空间科学学院, 北京 100871; 2. 北京大学物理学院电子显微镜室, 北京 100871)

摘 要: 湖南马王堆汉墓, 女尸埋藏地下二千多年而不腐, 属世界罕见的奇迹, 是中国两千多年前使用木炭杰作。考古学家、地质学家认为是由墓葬条件决定的。本文采用 X 射线粉晶衍射、高分辨电镜研究了马王堆汉墓木炭微结构, 认为马王堆木炭并非单一的非晶态碳, 至少有非晶态碳物相和类石墨结构相。发现其中存在笼状碳。这种笼状碳的存在可能是马王堆女尸得以保存的重要因素。这一发现对现代材料科学技术、碳材料科学和两千多年前中国木炭烧制技术等考古学研究很有意义。

关 键 词: 马王堆; 木炭; 笼状碳; 汉墓

中图分类号: P 578; TB 321; K 875 **文献标识码:** A

1 引言

两千多年前, 中国在碳材料的使用上创造了世界奇迹。马王堆木炭的应用就是中国古代使用木炭杰作之一。1972年3月, 在湖南长沙东郊, 中国考古学家发掘了马王堆一号汉墓, 女尸外形完整, 全身柔软光滑, 皮肤呈淡黄色状, 肌肉和皮肤有弹性, 各关节可自由弯曲伸展, 看上去如同刚刚死去^[1~4]。医学解剖发现, 尸体内脏俱在, 纤维清楚, 股动脉颜色与新鲜尸体动脉相似。其棺槨及随葬物品保存完整, 大批漆器、丝织品鲜艳如新, 为公元前186年的西汉初期软侯家族墓地^[1,2]。女尸埋藏在地下二千多年而不腐, 实属世界罕见的奇迹^[1], 显示了中国古代人民在医药、防腐技术的惊人成就。对防腐、冷藏、密封等方面都有重要科学价值。美国现在为了植皮保存皮肤可达六个月, 已轰动世界医学界^[3]。这一惊人发现引起人们的极大兴趣。千年古尸, 保存至今, 决非偶然^[1~5]。

马王堆汉墓挖掘后, 考古学家对马王堆墓穴及其文物进行了大量深入研究, 取得了纺织、医学、绘画、天文等史学方面的成果^[2,6~16], 地质学家研究了墓葬地质条件^[5,8~10], 认为尸体埋藏地下二千多年而不腐, 主要取决于墓葬条件。该墓葬由封土、墓道、墓坑和墓室组成^[2]。该墓构筑在渗水能力很差的第四纪网纹红土层中, 墓坑深20多米。木槨上下四周, 填塞了一万多斤木炭, 这些木炭颜色乌黑, 外围用白膏泥填塞封固。1972年, 发掘人员在解放军366医院厨房试验木炭的可燃度, 结果和现代木炭基本相似, 点燃时, 便开始燃烧并冒出蓝中带红的火苗; 将火熄灭, 木炭又成为原来的模样^[17], 湖南省博物馆对其干燥处理后失重率达38%^[18]。

收稿日期: 2002-06-13, 收到修改稿日期: 2002-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(40072016); 中国博士后科学研究基金(1999)17号; 北京大学测试基金

作者简介: 传秀云(1965-), 女, 博士, 副教授。

但是,目前尚无人对马王堆木炭微结构进行过研究.马王堆木炭如何烧制?在古墓中何有作用?是否仅仅起到防潮作用?为了解开马王堆汉墓的秘密,揭开古尸保存原因,本文从分子水平上研究了马王堆汉墓木炭微结构,发现其中存在笼状碳.对马王堆木炭微结构的研究对碳材料科学和两千多年前中国木炭烧制技术等考古学研究有重要意义;此外,作为生命体碳化物的一个种类,马王堆木炭是很好的植物碳化物.对了解生命体碳化物结构有实际意义^[21].

2 实验

样品选用自然界已经碳化的湖南马王堆木炭,取自汉墓木椁内层的木炭.原标本为长条状,大小约 15cm×8cm×6cm. (图 1). 该木炭颜色为黑色,样品上能够看到清楚的年轮,垂直年轮面方向为半金属光泽,平行年轮面方向近土状光泽,有放射状节理,不染手.

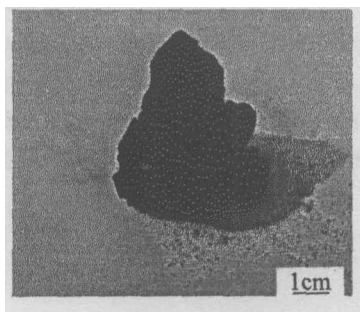


图 1 马王堆木炭标本照片

Fig. 1 Photograph of charcoal from Mawangdui tomb of the Han dynasty

首先对马王堆木炭进行了 X 射线粉晶衍射分析.从马王堆木炭上小心剥离少量样品,用玛瑙乳钵缓慢研磨,采用液滴法在微栅上制样,自然干燥.采用高分辨电镜 H-9000NAR HREM 进行电镜观察.通过高分辨晶格条纹和选区电子衍射分析,测量计算衍射参数,进行物相分析,发现了马王堆木炭的笼状碳现象.用高分辨电镜附件进行的能谱成分分析为碳.

3 结果和讨论

3.1 X 射线粉晶衍射分析

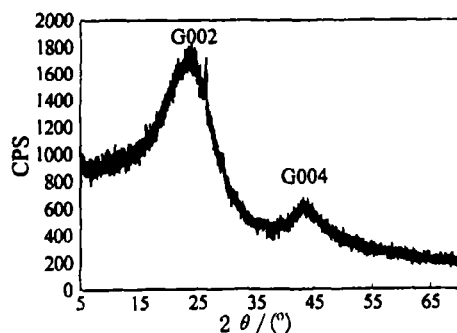


图 2 马王堆木炭粉晶 X 射线衍射谱线

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the charcoal from the Mawangdui tomb of the Han dynasty

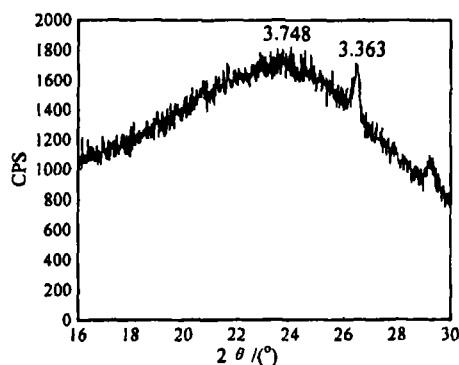


图 3 马王堆木炭 002 衍射峰

Fig. 3 002 peak of X-ray diffraction pattern of the charcoal from the Mawangdui tomb of the Han dynasty

对马王堆木炭进行了 X 射线粉晶衍射分析,谱线见图 2. 其中可见,马王堆木炭衍射峰较宽,从总体上看整个峰浑圆,不尖锐,说明结晶程度不高.但仔细观察其中存在尖锐的

衍射峰, 说明其中存在结晶较高的晶体. 对 002 峰的细致分析, 可见, 标准石墨的 002 峰比较清晰, 面间距为 3.363\AA . 在该峰面间距的左侧, 还有一浑圆的宽衍射峰, 面间距范围为 $3.20\sim 4.67\text{\AA}$, 主峰在 $3.591\sim 3.878\text{\AA}$, 其最高峰的面间距为 3.748\AA (图 3), 其半高宽度的 ($\Delta 2\theta$ 达到 9°), 说明马王堆木炭结构并不是单一的石墨结构, 至少有两种类型结构状态, 一种可能是石墨物相, 另一种为非晶态碳石墨相.

3.2 高分辨电镜分析

3.2.1 选区电子衍射分析

图 4 是马王堆木炭选区电子衍射图, 在同一张电子衍射图中有衍射环, 也有衍射点. 分别测量计算其中的衍射环和衍射点.

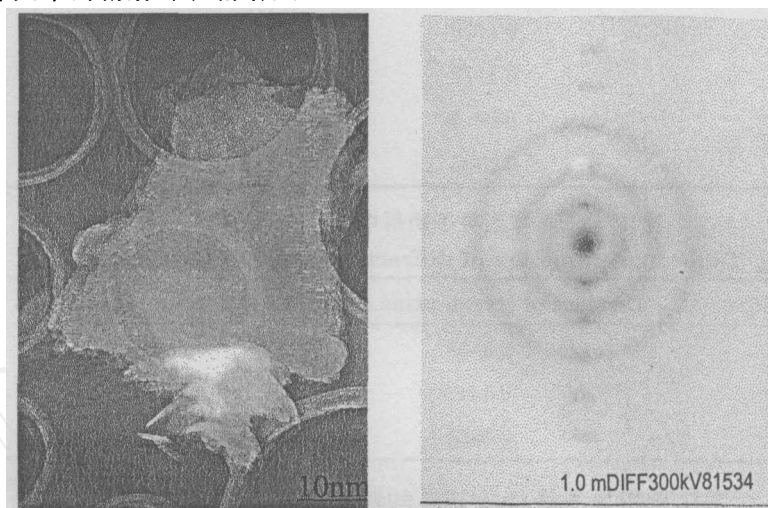


图 4 马王堆木炭形貌和对应选区电子衍射图

Fig. 4 The charcoal and its image in selected area diffraction observed by TEM

(a) The charcoal image observed by TEM; (b) The image in selected area diffraction

图 4 中衍射点位于图 5, 由内向外依次为 A、B、C、D 和 E. 衍射环由内向外依次标为 l_1 、 l_2 和 l_3 . 计算得到的参数见表 1 和 2, 并对其进行了指标化分析.

根据衍射参数、指标化分析, 可以认为衍射环和衍射点均为石墨物相. 在电子衍射图中经常看到这种衍射点和衍射圆环同时出现的现象, 它们是不同的碳层面或不同的碳层面排布状态引起的.

二次对称的衍射点是石墨典型的垂直 C 轴方向衍射. 但 002 衍射的面间距偏高, 说明石墨化度不很高.

在马王堆木炭电子衍射图中, 存在衍射环说明了其中存在非晶碳, 而衍射点的出现说明其中存在结晶较好的碳物相. 但碳层面排布有方向性, 也可能与马王堆木炭中存在笼状碳有关. 根据衍射参数特点、指标化分析, 认为马王堆木炭中物相为石墨.

3.2.2 马王堆木炭的笼状碳高分辨图像

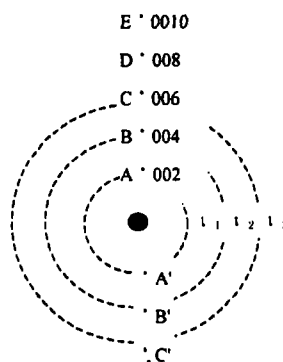


图 5 马王堆木炭电子衍射点位置图

Fig. 5 Position of diffraction point of the charcoal

采用高分辨电镜手段, 在马王堆木炭中发现了石墨层弯曲的现象, 这是在石墨晶格条纹附近发现的. 其高分辨图像是环形的, 碳原子层有弯曲, 闭合成球, 呈碳笼状, 示于图 6, 它是由四层石墨分子层构成, 石墨分子层, 其中的两个实心球, 条纹层数为 4, 条纹间距 3.83, 球的外径为 47.5Å.

表 1 马王堆木炭电子衍射中的衍射点的参数表

Table 1 Parameters of diffraction point of the charcoal

Diffraction point	Distance of crystal plane d/nm	JPCDS 25-284 d/nm	hkl
A	0.3586	0.3348	002
B	0.1770	0.1674	004
C	0.1179	0.1116	006
D	0.0883	0.0837	008
E	0.0705		

表 2 马王堆木炭电子衍射中的衍射环的衍射参数

Table 2 Parameters of diffraction circle of the charcoal

Diffraction circle	Distance of crystal plane d/nm	JPCDS 25-284 d/nm	hkl
l_1	0.3586	0.3348	002
l_2	0.1412	0.1315	104
l_3	0.0965	0.0960	203

3.3 马王堆木炭在汉墓古尸保存中的作用机制探讨

马王堆木炭复杂的微结构, 反映了两千年前烧制木炭的工艺水平, 可能与现在存在很大差异. 我们知道, 笼状碳是 1985 年才发现, 1996 年 Fullerenes 研究成果获诺贝尔奖^[19~22], 而两千年前的我国汉朝人民竟然能够烧制得到. 从现代材料科学技术分析, 具有这种微结构的木炭烧制需要高超的技术. 至于当时这种木炭如何烧制的, 尚需深入研究.

可能正是这种笼状碳的存在, 才使得古尸能够保持鲜尸状态. 考古学家、地质学家的研究^[8~10], 认为渗水能力很差的第四纪网纹红土层和白膏泥共同形成了密封的墓室, 阻碍了墓室内外空气和水分的流通. 而白膏泥的主要成分是二氧化硅、三氧化二铝以及少量的氧化铁, 成分接近于瓷土, 质地细腻, 粘性强, 可塑性好. 但是, 这不足以说明它会产生很好的密闭性能. 假如它的密闭性能足以达到保护尸体二千年不腐烂的话, 那么在厚实的黄土高原土葬墓室里应该有很多的鲜尸存在. 但是即使是在湿润的黄河沿岸也没有发现类似的现象. 因此, 认为仅仅粘土或水泥难以达到类似的密封效果. 在世界范围内只有中国有碳的密封层, 而只有中国有二千多年的鲜尸. 因此认为特殊结构的木炭是鲜尸存在的必要条件. 那么厚度达 40~50cm、重量达一万多斤的木炭, 仅仅起到防潮作用吗? 一般意义上讲, 多孔结构木炭具有良好的吸附作用. 而马王堆木炭不但具有多孔结构, 而且存在笼状碳, 使得马王堆木炭不但有吸水效应, 而且还有吸附隔绝气体的效应. 其特殊的分子结构和微孔道, 使马王堆木炭在隔水、隔气、隔微生物、隔细菌和防腐方面也起到了重要作用, 对于木炭本身来讲, 它与墓室内外都有吸附交换作用, 但是特殊结构的木炭使得墓室内外达到了新的平衡, 而木炭成为一个隔离带, 起到阻断墓室与外界环境的交换, 达到了墓室内外能量和物质交换的动态平衡. 外界气体不能进入墓室, 内外无交换. 其中, 有一个证据

可以说明这个问题, 在墓室刚打开的时候, 冒出了无色气体, 这种气体能够点燃, 气体的主要成份是一氧化碳. 这些一氧化碳被完全密闭在墓室中, 说明墓室内外气体交换是不存在的. 这正是因为木炭达到的动平衡使得木炭成为一个隔离带 (图 7), 阻断了墓室内外的交换, 达到了保鲜的目的. 而普通的木炭难以实现这一点.

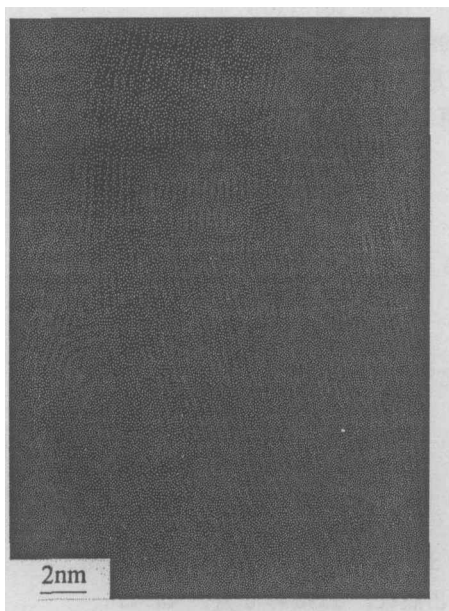


图 6 马王堆木炭中的笼状碳

Fig. 6 The lattice fringe image of fullerene of the charcoal in the Mawangdui Han-dynasty tomb

可能正是其中笼状碳的作用使得马王堆木炭具有不可比拟的隔绝气体效应和吸水效应. 因此, 当墓室上部的木炭被取出后, 覆盖在墓室之中的竹席刚出土时, 呈嫩黄色, 光亮如新, 但这种神奇的外观只存在了短短的十几分钟, 因为接触了空气, 嫩黄光亮的竹席全部变成黑色的^[17]. 这种笼状碳的存在可能是马王堆女尸得以保存的重要因素. 在马王堆木炭中发现笼状碳将会对物质保鲜、笼状碳制备产生重要影响.

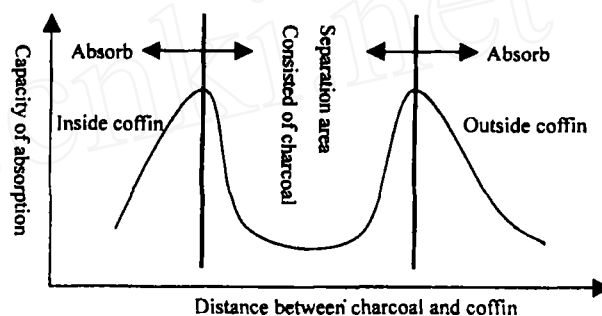


图 7 马王堆木炭隔离带作用示意图

Fig. 7 Scheme of the function of the area of separation in the Mawangdui Han-dynasty tomb

4 结论

根据 X 射线粉晶衍射、选区电子衍射、高分辨电镜分析, 认为马王堆木炭并非单一的非晶态碳, 结构比较复杂, 主要表现在以下两个方面:

1. 马王堆木炭至少有标准石墨结构相和非晶态碳物相. 马王堆木炭中存在笼状碳. 球外径达到 47.5\AA .

2. 这种笼状碳的存在可能是马王堆女尸得以保存的重要因素. 特殊结构的木炭是鲜尸存在的必要条件, 不仅起到防潮作用, 而且因其动平衡而使得木炭成为一个隔离带, 阻断了墓室内外的交换, 达到了保鲜的目的. 第四纪网纹红土层和白膏泥不足以产生很好的密闭性能.

在马王堆木炭中发现弯曲石墨将会对物质保鲜、笼状碳制备产生重要影响. 马王堆木炭复杂的微结构, 反映了两千年前烧制木炭的工艺水平, 可能与现在存在很大差异, 从现代材料科学技术分析, 具有这种微结构的木炭烧制技术仍然是很高超的. 但这种木炭是如何烧制的, 还值得深入研究.

致谢 马王堆实验用样品由华东师大黄大信教授提供, 特致谢意.

参考文献

- [1] 岳 南. 西汉亡魂 — 马王堆汉墓发掘之迷, 北京: 新世界出版社, 1998.89-92 .
- [2] 何介钧、张维明编写, 马王堆汉墓, 北京: 文物出版社, 1982. 1-28 .
- [3] 岳 南. 西汉亡魂 — 马王堆汉墓发掘之迷, 新世界出版社, 1998. 107-110 .
- [4] 何介钧、张维明编写. 马王堆汉墓, 北京: 文物出版社, 1982. 110-112 .
- [5] 王 宇. 汉墓“古种”真能复活? 北京青年报, 2000 年 9 月 1 日第 30 版.
- [6] 新华社. 我国考古发掘工作中极为罕见的重要发现: 一座两千年前的汉墓在长沙市郊出土, 人民日报, 1972 年 7 月 31 日, 第四版.
- [7] 江西木材研究所. 考古, 1973, **124** (2): 127-129 .
- [8] 顾铁符. 考古, 1972, **123** (6): 53-58 .
- [9] 曲永新、赵希涛、汪集肠. 地质科学, 1976, **11** (1): 88-95 .
- [10] 商承祚. 广东学术研究, 1978. (1).
- [11] 文 保. 文物, 1974, **222** (11): 45-46 .
- [12] 湖南农学院. 中国科学院动物研究所, 中国科学院植物研究所, 长沙马王堆一号汉墓出土动植物标本研究, 北京: 文物出版社. 1979. 3-5 .
- [13] 柳子明. 湖南农学院学报, 1979, **2** (2): 1-10 .
- [14] 何祚成. 新医药学杂志, 1973, **75** (2): 35-37 .
- [15] 杨伯峻. 文物, 1972, **196** (9): 36-40 .
- [16] 湖南医学院、武汉医学院. 长沙马王堆一号汉墓女尸研究, 北京: 文物出版社. 1976. 10-20 .
- [17] 岳 南. 西汉亡魂 — 马王堆汉墓发掘之迷, 北京: 新世界出版社, 1998 年 3 月, 45-46 .
- [18] 岳 南. 西汉亡魂 — 马王堆汉墓发掘之迷, 北京: 新世界出版社, 1998 年 3 月, 232 .
- [19] Kroto H W, Heath J R, O'brien S C, *et al.* *Nature*, 1985, **318** (14): 162-164 .
- [20] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, *et al.* *Nature*, 1990, **347** (27), 354-356 .
- [21] 彭明生, 郑 轶. 矿物岩石地球化学通报, 1999, **18** (4): 211-212 .
- [22] 郝 伟, 郑 轶, 叶大年. 地质科学, 1997, **32** (3): 313-317.

Fullerence in Charcoal of Mawangdui Chinese Han-Dynasty Tomb

CHUAN Xiu-Yun¹, ZHENG Zhe¹, CHEN Jing²

(1. School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Electron Microscopy Laboratory, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A fresh women corpse was found at Mawangdui Han-dynasty tomb in Hunan province in 1972. It was a marvel that was kept fresh for about two thousands years. Archaeologist and geologist proposed that was induced by buried and geological conditions. The charcoal in Mawangdui Han-Dynasty Tomb was measured with high-resolution transmission electron microscope and X-ray diffractometer. Two kinds of carbon structure were found in this charcoal: turbostastic carbon and alike graphite. Fullerence was found in this charcoal. The kind of charcoal is important to keeping corpse fresh in Mawangdui Han-dynasty tomb. This found is important to materials science, carbon and archeological studies.

Key words Mawangdui; charcoal; fullerence; Han-dynasty tomb