

文章编号: 1005-1538(2023)01-0047-11
DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20210602156

两件秦代铅钡玻璃腐蚀特征研究

王颖竹¹, 王 婕², 马清林³, 孙伟刚⁴

(1. 首都博物馆, 北京 100045; 2. 故宫博物院, 北京 100009;
3. 山东大学文化遗产研究院, 山东青岛 266237; 4. 陕西省考古研究院, 陕西西安 710043)

摘要: 铅钡玻璃是我国特有的玻璃体系, 主要集中在战国至两汉时期。随着越来越多的铅钡玻璃完整器被发现, 相关的风化腐蚀研究和保护工作逐渐展开。本研究以陕西临潼新丰秦墓和河南三门峡秦墓出土的两件秦代(公元前221—公元前207)铅钡玻璃为样本, 采用光学显微镜、扫描电子显微镜、激光拉曼光谱仪对铅钡玻璃的腐蚀层进行成分与结构分析, 结果表明铅钡玻璃腐蚀层的钡大部分流失至环境或腐蚀层外侧, 腐蚀层的主要物相为碳酸铅。腐蚀层的形成与铅钡玻璃埋藏环境中水位和酸碱度的周期性变化有关。本研究对铅钡玻璃保护工作具有参考价值, 也为古代玻璃文物的预防性保护提供了有益的信息。

关键词: 陕西; 河南; 秦墓; 铅钡玻璃; 层状腐蚀层

中图分类号: K876.5 **文献标识码:** A

0 引言

铅钡玻璃出现于战国时期, 山东、河北、河南、安徽和湖南均有出土^[1-5], 特别是湖南沅水流域集中出土了大量战国中晚期的铅钡玻璃^[6], 而两汉时期在今天的内蒙古、甘肃、河南、江苏、广东和广西也有出土^[3, 7]。

20世纪30年代, 国外研究人员发现了我国独有的铅钡玻璃体系^[8-9], 此后他们采用成分分析、铅同位素分析、模拟实验等方法开展研究^[10-13]。随后, 国内学者也开展了大量研究。学界普遍认为, 铅钡玻璃的助熔剂主要来自方铅矿和重晶石^[14-15], 湖南长沙可能是铅钡玻璃壁的一个生产中心^[5, 16-18]。赵瑞廷在几件湖南出土的战国玻璃壁背面检测出较高的钾含量, 而有纹饰一面钾含量很低, 推测铅钡玻璃料填入模具前, 应事先在模具内壁敷设一层草木灰作脱模剂, 玻璃冷却后易于取出, 该研究为模制成型工艺提供了实证^[19]。铅钡玻璃的起源问题近年也有所推进, 战国早期出现的一类胎釉成分相近的铅钡费昂斯很可能是铅钡玻璃的前身^[20]。

近年来, 随着古代玻璃研究的持续推进, 相关的

保护工作也日益受到关注。导致玻璃风化的原因有玻璃的成分和结构缺陷等内在因素, 如 Cox 和 Ford 发现在潮湿环境下 SiO_2 含量超过 65% 的钠钙玻璃比钾钙玻璃更稳定, 玻璃内部的气泡和表面缺陷会导致环境中的磷和锰等元素侵入玻璃造成玻璃劣化^[21]。玻璃风化也与周围环境(如温度、湿度、侵蚀溶液的 pH 值等)有关, 以钠钙玻璃为例, 玻璃表面羟基吸附水分, 随着湿度提高, 玻璃中的 Na^+ 与水中的 H^+ (或水合氢离子 H_3O^+) 进行离子交换, 产生碱 (NaOH), 产生的碱会进一步破坏玻璃硅氧网络结构, 加深玻璃风化程度^[22-24]。王承遇等曾比较过钠钙玻璃与铅玻璃的风化现象, 认为两者的风化机理基本相同, 而且随着铅玻璃中碱性金属离子的析出, 铅也会析出^[25]。

在以往的研究中, 以现代钠钙玻璃和铅玻璃的研究较为常见, 而对古代铅钡玻璃风化的探讨较少。李家治和陈显求两位先生于 20 世纪 80 年代前瞻性地视野投向铅钡玻璃的腐蚀, 指出扬州西汉墓墓主遗体腐烂和水的侵蚀使铅钡玻璃表面形成腐蚀层, 腐蚀层以 PbCO_3 为主, 还含有一定量的 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 等晶体^[26]。王婕等曾分析了一件战

收稿日期: 2021-06-10; 修回日期: 2021-07-30

作者简介: 王颖竹(1988—), 女, 2019 年博士毕业于北京科技大学科学技术史专业, 工学博士, 研究方向为无机非金属文物科技分析与保护, E-mail: wangyingzhu88@163.com

通信作者: 马清林(1965—), 男, 理学博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为文物保护与科技分析, E-mail: qinglinma@sdu.edu.cn

国铅钡玻璃,玻璃腐蚀物主要物相为 PbCO_3 , 还有 BaSO_4 和 PbSO_4 沉积^[27]。宋燕等认为天然白铅矿(PbCO_3)属斜方双锥晶体,常发育为板状或片状,因此在 PbCO_3 形成过程中的取向生长导致玻璃腐蚀带呈层状结构^[28]。本研究在已有研究的基础上开展进一步分析,通过腐蚀物成分和形貌特征进一步探讨铅钡玻璃腐蚀成因,为相关保护工作提供有益信息。

1 样品与方法

1.1 样品及其制备

陕西临潼新丰秦墓 M17 的一件蜻蜓眼珠 XF-1,直径约 1.5 cm,有穿孔,残损处可见蓝色透

明玻璃体,玻璃体表面有圆形乳突和红色卷草纹,乳突饰排列不规则。蓝色玻璃珠表面大部分区域和乳突位置覆盖着黄白色壳层,少部分红色卷草纹亦被壳层遮蔽,但遮蔽部分的红色卷草纹仍然可见(图 1a)。

河南三门峡火车站附近秦墓出土的铅钡玻璃八棱柱 MB-10,表面包裹较厚的结壳层,结壳呈土黄色,已经酥松风化,有粉末零星掉落,部分结壳已呈层状剥落,中心区域尚有玻璃基体未被腐蚀。

选取 XF-1 的一块玻璃残片作为分析样品(图 1b)。MB-10 因仅余小段残片,因此只能将所有残片作为分析样品制样(图 1c)。样品用环氧树脂包埋,并按照金相制样要求抛光^[29]。

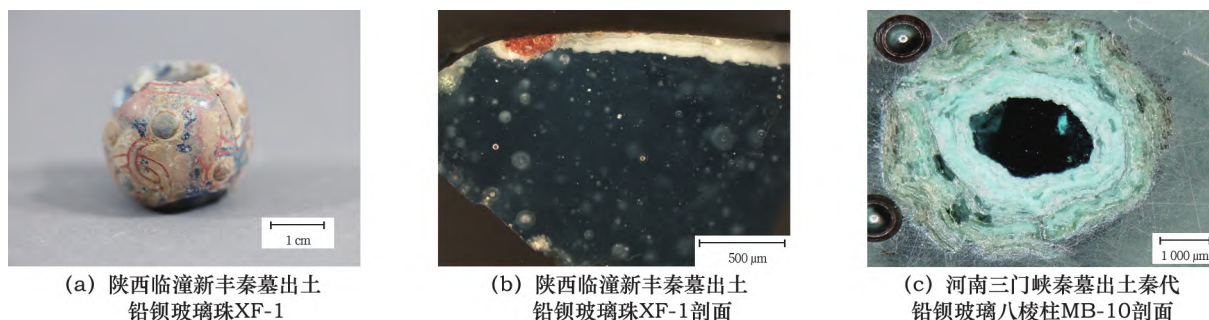


图 1 秦代铅钡玻璃微照片

Fig. 1 Lead-barium glass samples of the Qin Dynasty

1.2 分析仪器和条件

采用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微形貌和结构特征,使用 X 射线能谱仪(EDX)分析样品的化学成分,使用激光拉曼光谱仪鉴定腐蚀层的化合物(与 X 射线能谱仪互相印证)。分析仪器如下:

- 1) 德国 Leica DM4000M 型光学显微镜,暗场。
- 2) 日本 Meiji 三维视频显微镜。
- 3) 日本 Hitachi S-3600N 扫描电子显微镜;美国 EDAX 公司 Genesis 2000XMS 型 X 射线能谱仪,工作电压 15 kV 和 25 kV。
- 4) 德国 ZEISS EVO 25 型扫描电子显微镜,分析电压 15 kV;配备英国 Oxford X-act X 射线能谱仪。
- 5) 法国 JY 公司(现 HORIBA 公司)XploRA 型拉曼光谱仪,该仪器配备 Olympus BX-41 显微镜,激光器波长为 532 nm、638 nm 和 785 nm。实验采用 785 nm 的激发波长,激光能量约为 12.5 mW,根据不同测试点分别选用 10×、20×、100× 物镜,光

栅 1 200 lines/mm。

2 实验结果

2.1 样品显微形貌

XF-1 腐蚀层呈乳白色,夹杂有高亮的团状物,可观察到腐蚀层的明暗相间结构(明亮腐蚀层:BL;暗灰腐蚀层:DL),腐蚀层厚约 80 μm(图 2a)。MB-10 样品外层风化结壳已经酥松粉化,右半部分结壳局部呈层状剥落,从外向里依次为深黄色层、淡绿色层、白色层、未风化的绿色玻璃(图 2b)。结壳总厚度约为 2 mm。可以看出,八棱柱最初应为半透明碧绿色。在其后两千多年的埋藏中,由于受环境因素的影响,玻璃表层与外界环境发生物质交换和化学反应而风化,形成如图 2b 所示的结壳。腐蚀物亦呈层状结构,最内层是未被腐蚀的玻璃基体。两件样品的腐蚀物均呈层状结构。

2.2 铅钡玻璃元素面扫描图

陕西新丰墓地 XF-1 玻璃腐蚀层的元素面扫描图(图 3)显示,层状腐蚀物是由硅和铅元素叠

加而成,本研究分别称其为富硅层和富铅层。腐蚀层左侧有一处高铅的团状物,有一定的钡,不含硅。磷和钙只见于腐蚀层表面,应来自于墓葬中的遗骸。

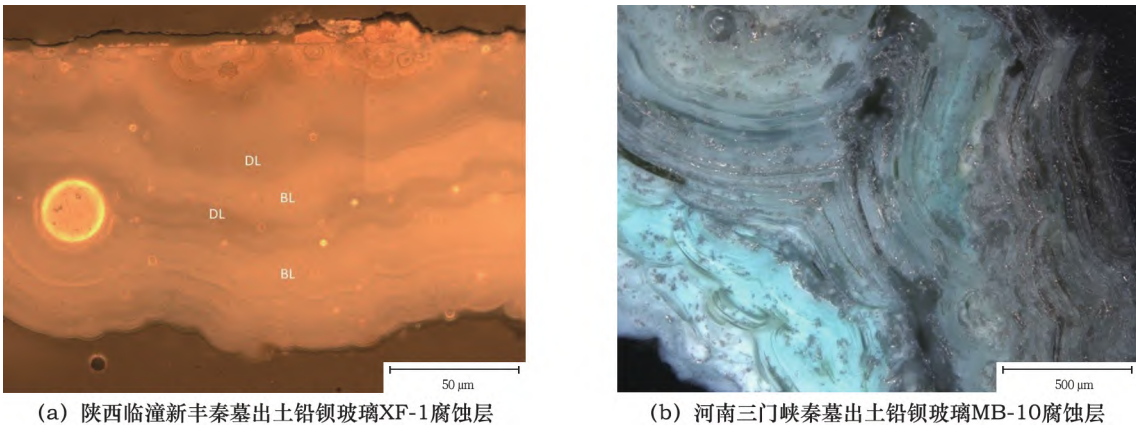


图 2 铅钡玻璃断面显微图像

Fig. 2 Microscopic images of the cross - sections of the lead - barium glass samples

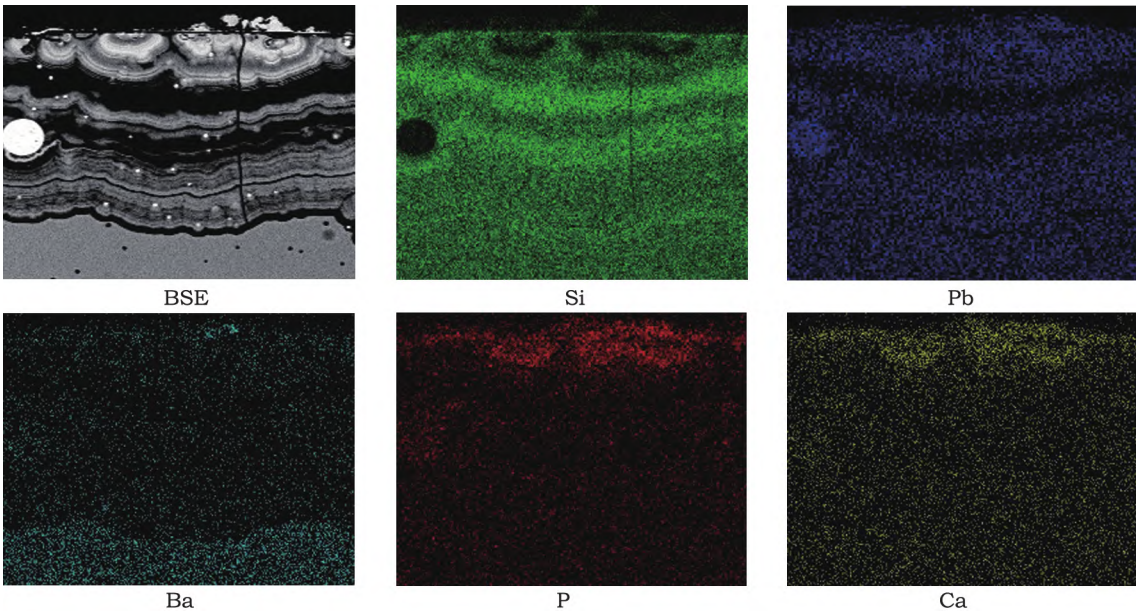
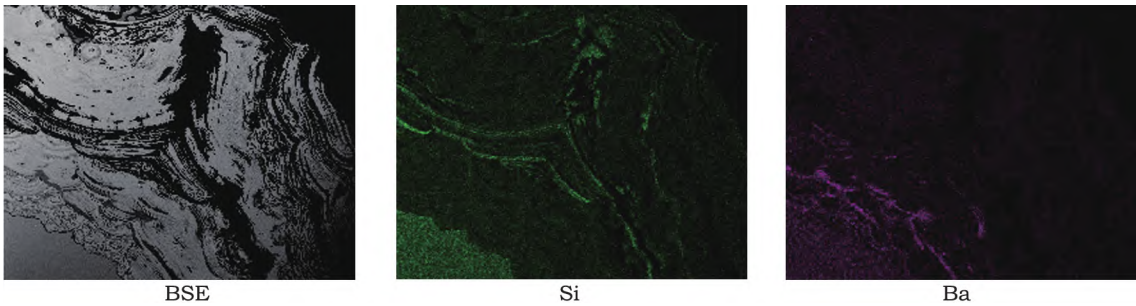


图 3 陕西临潼新丰秦墓出土铅钡玻璃 XF - 1 元素面扫描图

Fig. 3 Elemental mappings of XF - 1

MB - 10 元素分布面扫描结果(图 4)显示,结壳越靠外的部位越疏松。相对于玻璃质基体部分,腐蚀层中的硅、钡、铅元素含量很少。在玻璃腐蚀层发

现多层硅富集带,在富集带附近,结壳均有较大裂隙。在腐蚀层与玻璃基体的交界处有大量钡元素富集。



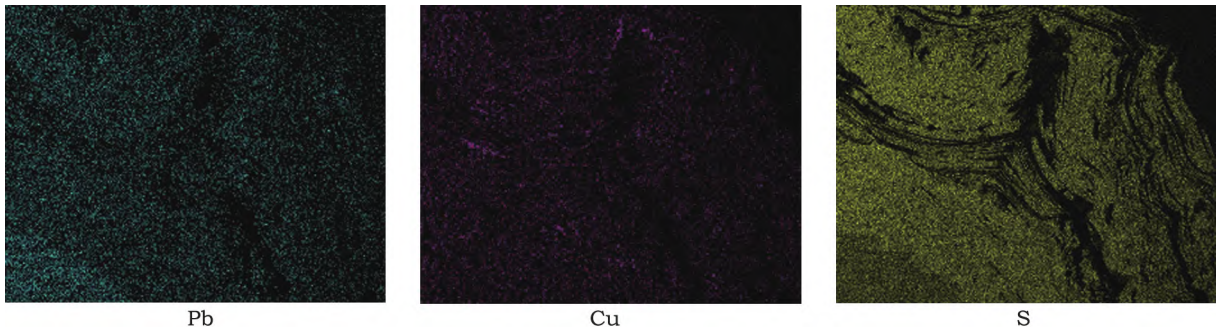


图 4 河南三门峡秦墓出土铅钡玻璃 MB-10 元素面扫描图
Fig. 4 Elemental mappings of MB-10

两件样品的腐蚀层具有共同特征,均出现了富硅层和钡元素流失。相对于玻璃基体来说,MB-10 腐蚀层的铅明显低于玻璃基体,而 XF-1 腐蚀层的铅含量与玻璃基体较为接近,元素面扫描图难以判断两者含量的高低。采用 SEM-EDX 观察腐蚀层形貌、检测其成分及含量。

2.3 SEM-EDX 结果

根据能谱分析结果(表 1),XF-1 玻璃基体含 PbO 36.1%、BaO 8.7%、SiO₂ 45.3%(图 5a 中 EDX1),而 MB-10 玻璃基体含 PbO 63.7%、BaO 13.9%、SiO₂ 15.0%(图 5b 中 EDX1)。两件玻璃样品均属铅钡玻璃,但 MB-10 熔剂总量明显高于 XF-1。

图 5a 是 XF-1 的腐蚀层背散射图像,显示腐蚀层由灰度不同的层状物叠加构成,在背散射环境下,重元素呈现明亮效果,而较轻的元素呈现暗灰效果。能谱结果显示:较为明亮的腐蚀层 PbO 含量超过 40%,为富铅层;亮度较低的腐蚀层 PbO

含量仅 10% 左右, SiO₂ 含量超过 80%,为富硅层。靠近外侧的富铅层含有 9% 的 CaO 和 16.4% 的 P₂O₅,根据原子数比值推断,可能含有羟基磷灰石及其他磷酸盐(图 5a 中 EDX4)。

MB-10 腐蚀层也是层状结构,多为明亮腐蚀层,能谱结果显示其 PbO 含量超过 80%(图 5b 中 EDX2 和 EDX3)。腐蚀层夹杂有色调较暗区域,这些区域 PbO 含量降至 25%,而 BaO 和 SO₂ 含量分别达到 50% 和 10% 以上,根据原子数比值推断,可能含有硫酸钡(图 5b 中 EDX4 和 EDX5)。

XF-1 腐蚀层未检测出 Ba 元素,从元素面扫描图(图 6)来看, Ba 几乎全部流失至腐蚀层外表面或环境中。值得注意的是在 XF-1 腐蚀层的气泡中发现一半月形颗粒,元素面扫描图(图 6)显示其有较高的 S 和 Ba 含量,能谱检测结果显示其含有 BaO 45%、SO₃ 33.2%,应为硫酸钡颗粒。由于颗粒过小,未能获取该颗粒的拉曼光谱图。

表 1 铅钡玻璃化学成分
Table 1 Compositions of the lead-barium glass samples (%)

样品	测试区	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	BaO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	SO ₂	可能物相
XF-1	EDX1	5.2	0.7	1.6	45.3	—	0.3	1.2	8.7	—	0.9	36.1	n. d.	PbO-BaO-SiO ₂
	EDX2	—	—	2.9	54.1	—	—	1.3	—	—	—	41.7	n. d.	富铅层
	EDX3	—	1.0	3.4	82.8	—	—	1.0	—	0.8	—	11.0	n. d.	富硅层
	EDX4	—	1.1	—	8.3	16.4	—	9.0	—	—	—	65.2	n. d.	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
	EDX5	—	—	—	2.8	—	—	1.8	2.5	—	—	92.9	n. d.	未知物相
MB-10	EDX1	3.2	0.5	1.3	15.0	n. d.	0.2	0.7	13.9	0.9	0.6	63.7	—	PbO-BaO-SiO ₂
	EDX2	2.3	1.2	3.0	5.5	n. d.	0.4	0.8	1.1	0.8	0.4	83.8	0.7	富铅层
	EDX3	—	—	0.3	3.7	n. d.	—	0.8	—	1.3	1.1	92.6	0.2	富铅层
	EDX4	1.0	0.2	1.0	4.5	n. d.	0.4	0.6	58.7	—	—	19.2	14.4	富钡层
	EDX5	1.1	0.1	1.0	5.0	n. d.	0.5	0.6	52.9	0.2	0.6	25.2	12.8	富钡层

注: “—”表示未检测出含量,“n. d.”表示未检测该元素氧化物。

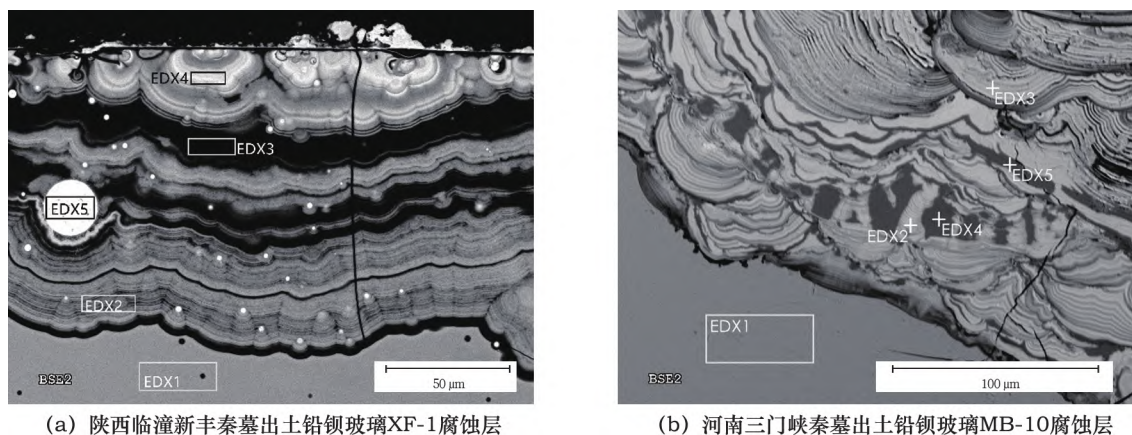


图5 铅钡玻璃扫描电子显微镜图像

Fig. 5 SEM images of the lead-barium glass samples

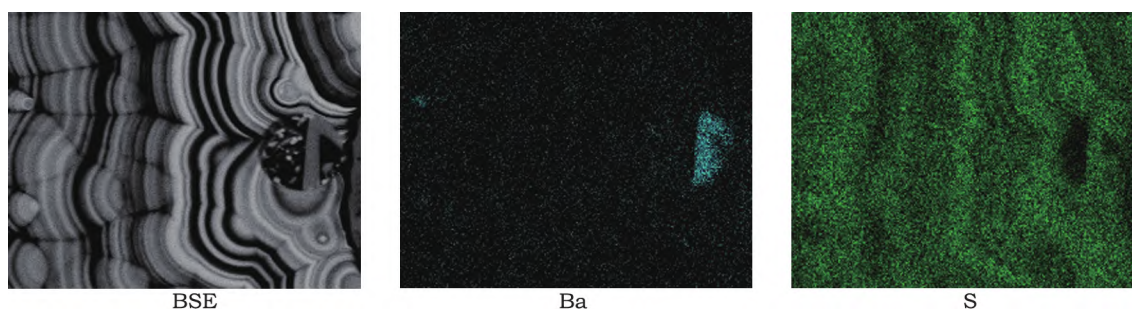


图6 XF-1 腐蚀层气泡中的半月形颗粒元素面扫描图

Fig. 6 Elemental mappings of the corrosion layers of XF-1

图7是XF-1和MB-10的玻璃基体与腐蚀层含量变化散点图,可直观看到XF-1腐蚀层和MB-10的富铅腐蚀层,其钡含量降至检测限以下,说明发生了钡元素流失。两者均有富铅腐蚀层,而MB-10富铅层的铅含量更高。除富铅层外,XF-1还有富硅腐蚀层,而MB-10则只有富钡腐蚀层。前者的铅、钡含量明显降低,应是元素流失致使硅含量升高,后者除较高的钡含量外,还检测出13%左右的 SO_2 ,而 SO_2 在玻璃基体中的含量低于检测限,硫元素应该并非来自原料,推测应是来自埋藏环境的硫酸根离子。

2.4 拉曼光谱分析结果

XF-1的富铅和富硅腐蚀层的拉曼光谱峰相近,但拉曼光谱峰宽存在差异。拉曼光谱峰宽越大,结晶度越低。富铅层的拉曼光谱峰较窄(图8a),富硅层的拉曼峰峰宽较大(图8b),说明富硅层的结晶度比富铅层低,—O—Si—O—网状结构的分解程度较低,更接近玻璃态。XF-1的富铅和富硅腐蚀层的主峰在 1053 cm^{-1} 附近(图8a和图8b),该位置是碳酸根的特征峰,结合能谱结果推测,主要物相应为碳酸铅。虽然富铅层和富硅层的钡含量低于检测

限,但却都检出了硫酸钡的拉曼峰。

MB-10富铅腐蚀区主峰位置在 1054 cm^{-1} (图8c),是碳酸根的特征峰,经与碳酸铅标准峰比对,可以基本确定富铅腐蚀区域主要物相为碳酸铅。富钡腐蚀区主峰位置在 989 cm^{-1} 、次峰位置在 1058 cm^{-1} (图8d)。结合能谱结果及硫酸钡、碳酸铅标准峰比对,富钡腐蚀区主要物相为硫酸钡和碳酸铅,印证了能谱结果。

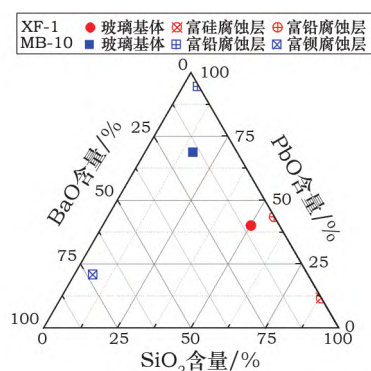


图7 铅钡玻璃基体与腐蚀层硅、铅、钡含量散点图

Fig. 7 Scatter diagram of the SiO_2 , PbO and BaO contents in the glass bodies and corrosion layers of the lead-barium glass samples

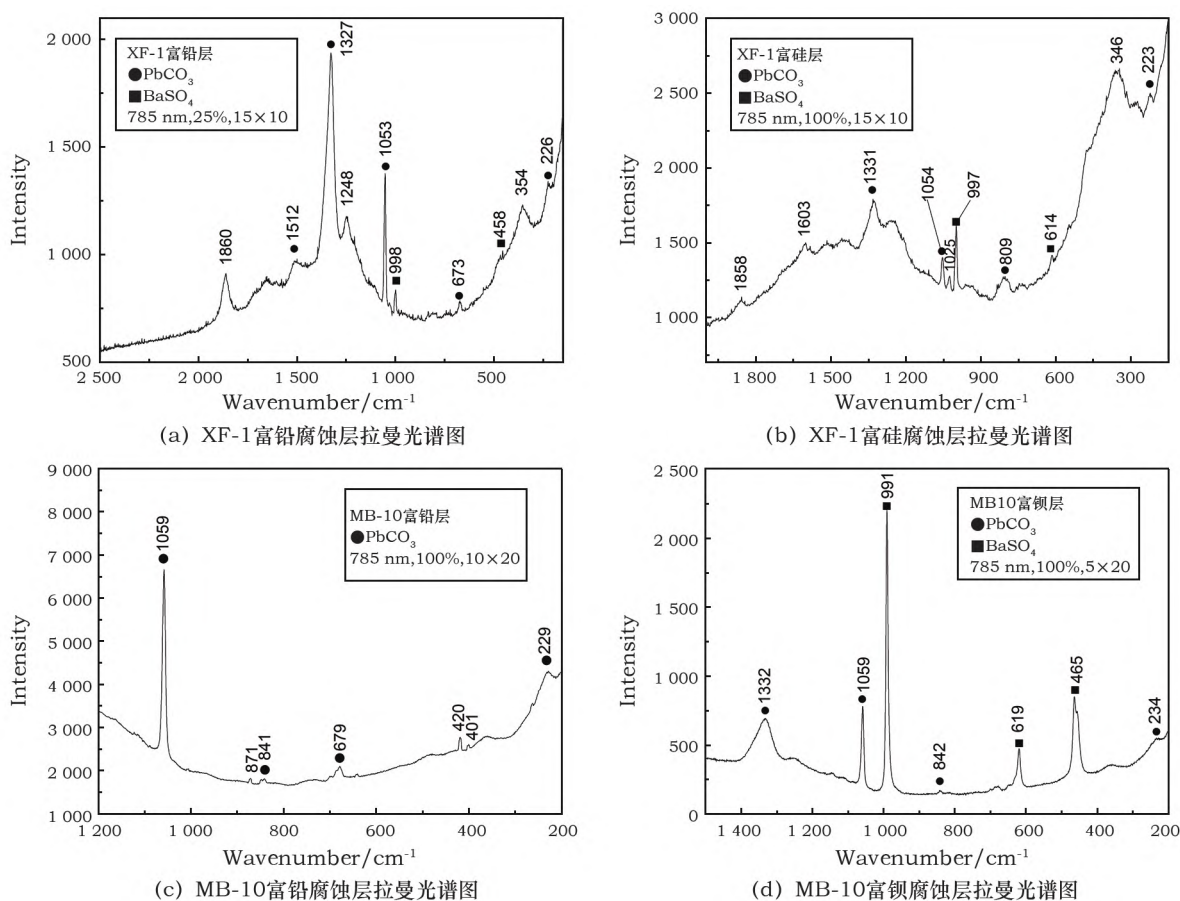


图 8 玻璃腐蚀层拉曼光谱图

Fig. 8 Raman spectra of the corrosion layers of the lead-barium glass samples

3 讨论

3.1 腐蚀物的物相讨论

通过 SEM-EDX 和拉曼光谱分析, 断定铅钡玻璃腐蚀层的主要物相是碳酸铅和硫酸钡。此前有研究人员分析铅钡玻璃和铅釉腐蚀产物, 发现主要物相是碳酸铅^[21]。玻璃中析出的 Pb^{2+} 与土壤中的碳酸根或空气中的氧气、二氧化碳和水反应生成碳酸铅^[22,30]。碳酸铅水溶性较低, 较难随水分流失至环境中, 因而与环境中的 CO_2 反应作为沉积物沉淀在玻璃表面。铅元素析出和碳酸铅的形成可导致玻璃成分和表面形貌发生改变^[28]。铅釉陶表面“银釉”的形成机理与此类似, 当水和墓穴中的腐蚀气体与釉面接触, 使釉面发生溶蚀并形成沉积物, 该过程同样伴随 Pb^{2+} 析出^[31-32]。就腐蚀产物而言, 铅钡玻璃以碳酸铅为主, 而铅釉陶不仅有碳酸铅, 还有磷酸铅钙^[30]。

腐蚀层中钡元素含量极少。XF-1 玻璃腐蚀层中钡的含量低于检测限, 说明玻璃中的钡元素几乎

流失殆尽。此前有研究人员分析了一件扬州出土的西汉铅钡玻璃, 腐蚀层中也有钡元素明显减少的现象^[25]。大多数钡盐具有良好的水溶性, 容易随水分流失至环境中。MB-10 的大部分腐蚀层 BaO 含量明显减少, 有少部分富钡区域形成, 这种富钡区域经拉曼光谱检测是碳酸铅和硫酸钡的混合态。MB-10 玻璃基体中未检测出硫, 腐蚀层中的硫酸钡可能是玻璃中析出的 Ba^{2+} 与外界环境中的硫酸根结合生成的。

3.2 腐蚀物的结构特征

铅钡玻璃的腐蚀物呈层状结构, 与以往考古出土的玻璃腐蚀层结构相似。地中海发现一艘公元 2 世纪下半叶的沉船 *Iulia Felix*, 沉船上有大量钠钙玻璃碎片, 研究发现腐蚀物大多是层状结构^[33]。英格兰五处遗址出土公元 350~1650 年的钠钙玻璃和钾钙玻璃, 腐蚀物均为层状结构^[21]。宁夏固原北周田弘墓出土铅玻璃^[28]、铅釉陶^[31] 和本研究中的铅钡玻璃也均有层状腐蚀层。不同成分玻璃其腐蚀层均是层状结构, 表明玻璃腐蚀物结构与玻璃基体的成分关

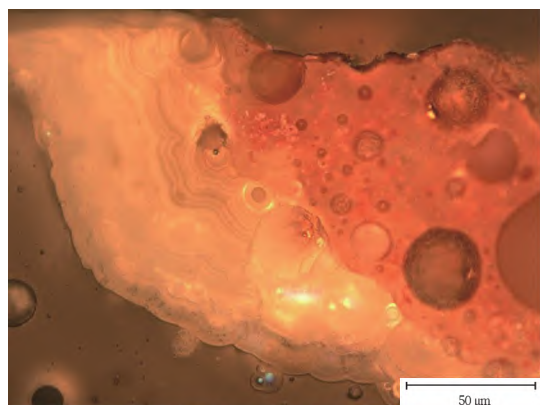
系不大。玻璃的层状腐蚀物可能与埋藏环境的水位周期性变化有关^[34]。不同环境腐蚀速率不同^[35]。

玻璃腐蚀受多种环境因素的影响,其中水是最显著的腐蚀因素^[28]。处于埋藏环境中的玻璃更多地受到水的腐蚀作用。在湿润环境中,特别是当溶液或环境中 $\text{pH} < 9$ 时, H^+ 与碱金属和碱土金属离子交换,造成玻璃中的碱金属和碱土金属流失,使环境中的溶液呈碱性,并在玻璃表面形成富硅层。随着腐蚀深入,流失的碱金属和碱土金属离子使溶液或微环境中 $\text{pH} = 9$ 时, OH^- 破坏 —Si—O—Si— 网状结构的能力明显增强,当网状结构的破坏速率与离子交换的速率相等时,富硅层达到最大厚度并停止生长^[36]。当 $\text{pH} > 10$ 的时,溶液或环境中的 OH^- 破坏 —Si—O—S— 网状结构^[37],仅余富铅层。在器物表面沉淀的碳酸铅会降低与玻璃接触的溶液 pH 值,当溶液的 pH 值下降至 9 以下, H^+ 与碱金属和碱土金属离子的交换再次发生,产生新的富硅层。玻璃所埋藏的微环境中酸碱度的周期性变化可以造

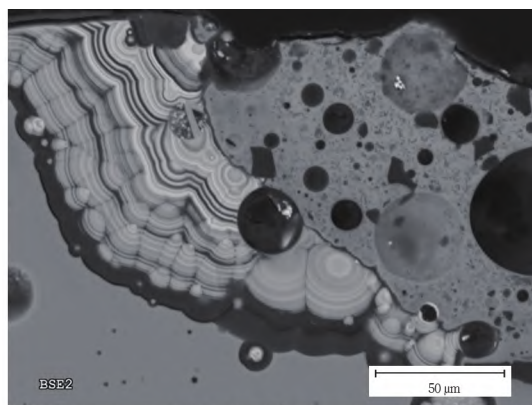
成腐蚀物富铅层和富硅层交替叠加的层状结构,从玻璃表面开始逐渐向玻璃内部浸蚀。

3.3 其他

XF-1 玻璃上的红色镶嵌物是蜻蜓眼珠表面的卷草纹纹饰,经检测其基体是铅钡玻璃,夹杂有大量 SiO_2 颗粒和 Fe_2O_3 颗粒。红色卷草纹表层未见腐蚀物,与玻璃基体表面约 $80\ \mu\text{m}$ 的腐蚀层形成鲜明对照。通常, SiO_2 含量越高,硅氧四面体互连接程度越大,则玻璃化学稳定性越强^[38]。SEM-EDX 结果显示,玻璃基体的 SiO_2 含量为 57.1%,红色卷草纹区的 SiO_2 含量不足 50%。理论上红色卷草纹应该比玻璃基体更易被腐蚀,然而观察到的现象与之相反,玻璃基体表面覆盖较厚的腐蚀层,而红色卷草纹水平方向上未见腐蚀层,只在与玻璃基体交接的界面观察到纵向腐蚀层(图 9),可能是红色卷草纹玻璃的化学势低于周围铅钡玻璃,铅钡玻璃的腐蚀变为牺牲层,这也反映出铅钡玻璃化学稳定性很弱。此现象值得进一步研究。



(a) 光学显微图像



(b) 背散射显微图像

图 9 陕西临潼新丰秦墓出土铅钡玻璃 XF-1 的红色卷草纹及纵向腐蚀层显微图像

Fig. 9 Micrographs of the red decorations and longitudinal corrosion layers of XF-1

层状腐蚀结构是各种成分玻璃腐蚀的共同特征,在 XF-1 玻璃腐蚀层还观察到一些特殊特征,包括腐蚀层上的铅球沉积、腐蚀层铅含量的变化、未发育成熟的腐蚀层,这些特征也反映了 XF-1 玻璃的腐蚀过程。

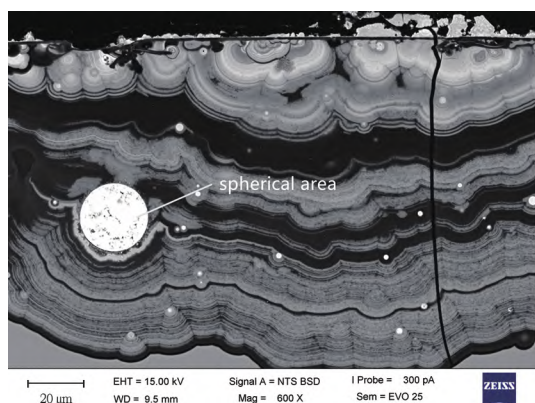
横向腐蚀层左侧有一处高亮球状物(图 10a),形状规则。球状物含 PbO 高达 94%,经拉曼光谱分析证实其主要以碳酸铅的形式存在。腐蚀层中球状物应为玻璃制作过程中形成的富铅区域(当为富铅玻璃体或铅钡玻璃体及其他晶体),在埋葬过程中发生腐蚀后所形成的含铅化合物在原位沉积。类似现象见于青铜器的腐蚀产物,铅在青铜器中往

往以球状或颗粒状等形态的孤立相存在,后期与环境中的 H_2O 、 CO_2 、 O_2 等作用生成碳酸铅。如湖北左冢楚墓出土的战国青铜器上有铅锈蚀物碳酸铅^[39]。

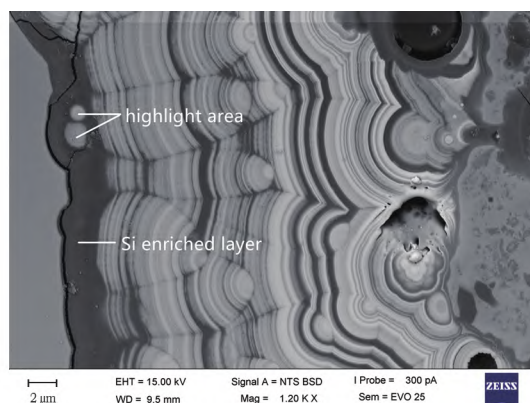
横向腐蚀层外侧(图 10a)和纵向腐蚀层右侧(图 10b)都有高亮区域。腐蚀最先发生在玻璃表面或界面,随着时间的推移向玻璃内部延伸^[40],也即高亮区是腐蚀开始发生的区域。横向腐蚀层由上至下逐渐腐蚀,纵向腐蚀层自右向左逐渐腐蚀。铅的富集由外至内(纵向腐蚀层是自右向左)有递减趋势。南京大报恩寺地宫出土的一件高铅玻璃 TN5 的腐蚀层也有类似现象,从样品的外侧至内侧,铅含

量有下降的趋势^[41]。

最初发生腐蚀区域的铅含量较高可能也与外层 CO_2 浓度较高有关。考察 XF-1 铅钡玻璃样品的 SEM-EDX 数据,可以看出随着腐蚀层的增厚,玻璃中的铅离子和钡离子不断向器表溶出,并环境中的 CO_2 反应生成铅盐和钡盐。由于钡盐溶于水,会随水分流失至环境中。由于铅离子和钡离子源源不断地从样品最里层腐蚀后移往器表,同时由于靠近最外层的 CO_2 浓度高,更易形成含铅腐蚀层,含铅物质水溶性较低,作为腐蚀层沉积在器表,因而最外层区域的含铅量比后腐蚀区域的高。



(a) 横向腐蚀层中的球状颗粒



(b) 纵向腐蚀层中的颗粒

图 10 陕西临潼新丰秦墓出土铅钡玻璃 XF-1 腐蚀层显微图像

Fig. 10 Micrographs of the corrosion layers of XF-1

4 结 论

本研究以陕西临潼新丰秦墓出土的蜻蜓眼玻璃珠和河南三门峡秦墓出土的八棱柱玻璃作为研究对象,分析其腐蚀产物和形成机理。研究结果显示,铅钡玻璃的腐蚀产物主要为含碳酸铅,大部分 BaO 流失至腐蚀层外侧或环境中。这种层状结构腐蚀物见于不同成分的玻璃中,是玻璃腐蚀物的共同特征。水位和埋藏环境中酸碱度的周期性变化,是玻璃腐蚀物呈层状结构的重要原因。XF-1 腐蚀层中的球状物是富铅区域在腐蚀过程中原位沉积造成的,主要物相是碳酸铅。

致 谢: 陕西临潼新丰秦墓出土样品由陕西省考古研究院提供,河南三门峡秦墓出土样品由三门峡市文物局侯俊杰研究员与三门峡市考古所史智民研究员提供。研究过程中,受到瑞士苏黎世大学 Heinz Berke 教授、中国科学院大学人文学院考古学与人类学系杨益民教授、北京科技大学科技史与文化遗产研究院陈坤龙教授、刘思然副教授与马泓蛟副教授、北京大学考古文博学院姜晓晨阳助理教授、山东省文物

纵向腐蚀层最左侧富硅层(图 10b)是未发育成熟的新腐蚀层。新腐蚀层上两处高亮团状物铅含量较高,说明该层的 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 网状结构开始受到破坏,富铅层开始形成。SEM-EDX 结果显示,富硅层 $\text{SiO}_2:\text{PbO} \approx 1$,当玻璃中的铅持续析出, pH 值持续升高至 9 以上, $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 网状结构被破坏,使 SiO_2 含量显著降低, PbO 含量急剧升高,从而形成富铅层。此处两个高亮团状物当是富铅层的雏形。随着埋藏环境中的 pH 值逐渐升高, $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 网状结构分解,富铅层逐渐生长,最终会形成图 10b 右侧半球状的腐蚀层。

保护修复中心王云鹏馆员的帮助。在此一并致以衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 郭思克,管杰,褚红轩,等. 鲁国故城遗址出土蜻蜓眼玻璃珠的科学研究[J]. 文物保护与考古科学, 2021, 33(1): 64-72.
GUO Sike, GUAN Jie, CHU Hongxuan, et al. Study of glass eye beads unearthed in ancient Qufu City of the State of Lu [J]. Sciences of Conservation and Archaeology 2021, 33(1): 64-72.
- [2] 李清临,余西云,凌雪,等. 一件战国琉璃环的 EDXRF 无损分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(12): 3395-3398.
LI Qinglin, YU Xiyun, LING Xue, et al. Nondestructive analysis of a Liuli ring of Warring State Period by EDXRF probe [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 2011, 31(12): 3395-3398.
- [3] 董俊卿,李青会,干福熹,等. 一批河南出土东周至宋代玻璃器的无损分析[J]. 中国材料进展, 2012, 31(11): 9-15.
DONG Junqing, LI Qinghui, GAN Fuxi, et al. Non-destructive analysis of Song glass artifacts dated from Eastern Zhou to Song Dynasty unearthed from Henan Province [J]. Materials China, 2012, 31(11): 9-15.
- [4] 董俊卿,李青会,顾冬红,等. 蚌埠双墩一号墓和三号墓出土玉器及玻璃器研究[J]. 南方文物, 2012(2): 164-173.
DONG Junqing, LI Qinghui, GU Donghong, et al. The study of

- jade and glass artifacts unearthed from Shuangdun Tomb 1 and 3 in Bengbu[J]. *Cultural Relics in Southern China* ,2012(2) : 164 – 173.
- [5] 崔剑锋, 吴小红, 谭远辉, 等. 湖南沅水流域战国时期楚墓出土古代玻璃器的成分分析[J]. *硅酸盐学报* ,2009 ,37(11) : 1909 – 1913 ,1918.
- CUI Jianfeng , WU Xiaohong , TAN Yuanhui , *et al.* Chemical analysis of ancient glass wares unearthed from Chu cemeteries of the Warring State Period in the drainage area of the Yuanshui River , Hunan Province[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* ,2009 , 37(11) : 1909 – 1913 ,1918.
- [6] 湖南省常德市文物局, 常德博物馆, 鼎城区文物管理处, 等. 沅水下游楚墓[M]. 北京: 文物出版社, 2010.
- Changde Municipal Bureau of Cultural Heritage , Changde Museum , Dingcheng District Management Office of Cultural Heritage , *et al.* Chu tombs in the lower Yuan River[M]. Beijing: Cultural Relics Press 2010.
- [7] 黄启善. 广西古代玻璃制品的发现及其研究[J]. *考古* ,1988 (3) : 264 – 276 ,295.
- HUANG Qishan. The discovery and research about ancient glass unearthed from Guangxi [J]. *Archaeology* ,1988 (3) : 264 – 276 , 295.
- [8] BECK H C , SELIGMAN C G. Barium in ancient glass [J]. *Nature* ,1934 ,133(3374) : 982.
- [9] SELIGMAN C G , RITCHIE P D , BECK H C. Early Chinese glass from pre – Han to Tang Times [J]. *Nature* ,1936 ,138(3495) : 721.
- [10] BRILL R H , TONG S S C , ZHANG F K. The chemical composition of a faience bead from China [J]. *Journal of Glass Studies* ,1989 , 31(2) : 11 – 15.
- [11] BRILL R H , VOCKE R D , WANG S X , *et al.* A note on lead – isotope analyses of faience beads from China [J]. *Journal of Glass Studies* ,1991 ,33: 116 – 118.
- [12] BRILL R H , TONG S S C , DOHRENWEND D. Chemical analyses of some early Chinese glasses [C]//*The Archaeometry of Glass Sessions of the 1984 International Symposium on Glass*. Beijing , 1984: 31 – 58.
- [13] BRILL R H. Glass and glassmaking in ancient China and some other things from other places [J]. *The Glass Art Society Journal* , 1993: 56 – 69.
- [14] 赵匡华. 试探中国传统玻璃的源流及炼丹术在其间的贡献 [J]. *自然科学史研究* ,1991 ,10(2) : 145 – 156.
- ZHAO Kuanghua. The origin and development of traditional Chinese glass [J]. *Studies in the History of Natural Sciences* , 1991 ,10(2) : 145 – 156.
- [15] 李青会, 董俊卿, 干福熹. 中国早期釉砂和玻璃制品的化学成分和工艺特点探讨 [J]. *广西民族大学学报(自然科学版)* , 2009 ,15(4) : 31 – 41.
- LI Qinghui , DONG Junqing , GAN Fuxi. Research and discussion on chemical composition and technics of the early faience and glass artifacts unearthed from China [J]. *Journal of Guangxi Minzu University (Natural Science Edition)* , 2009 , 15(4) : 31 – 41.
- [16] 高至喜. 论我国春秋战国的玻璃器及有关问题 [J]. *文物* ,1985 (12) : 54 – 65.
- GAO Zhixi. Discussion on glass artifacts and their issues from the Spring and Autumn Period to the Warring States Period [J]. *Cultural Relics* ,1985(12) : 54 – 65.
- [17] 后德俊. 楚国的矿冶、髹漆与玻璃制造 [M]. 武汉: 湖北教育出版社, 1995: 268 – 273.
- HOU Dejun. Mining and metallurgy , lacquering and glass making in the state of Chu [M]. Wuhan: Hubei Education Press ,1995: 268 – 273.
- [18] 傅举有, 徐克勤. 湖南出土的战国秦汉玻璃璧 [J]. *上海文博论丛* ,2010(2) : 27 – 38.
- FU Juyou , XU Keqin. The glass *Bi* disk excavated from a Warring States tomb [J]. *Shanghai Wenbo* 2010(2) : 27 – 38.
- [19] 赵瑞廷. 湖南出土战国玻璃器科学研究 [C]//*中国古玉无损科技检测与研究*. 北京: 科学出版社, 2018: 38 – 48.
- ZHAO Ruiting. The scientific research on glass artifacts in the Warring States Period from Hunan Province [C]//*Non – destructive Analysis and Research on Chinese Ancient Jade*. Beijing: Science Press 2018: 38 – 48.
- [20] WANG Yingzhu , MA Hongjiao , CHEN Kunlong , *et al.* Identification of PbO (BaO) faience from an early and middle Warring States period cemetery at Zhaitouhe , northern Shaanxi , China [J]. *Archaeometry* 2019 ,61(1) : 43 – 54.
- [21] COX G A , FORD B A. The long – term corrosion of glass by ground – water [J]. *Journal of Materials Science* ,1993 ,28(20) : 5637 – 5647.
- [22] 王承遇, 周良知. 器皿玻璃的风化 [J]. *玻璃与搪瓷* ,1984(5) : 15 – 21.
- WANG Chengyu , ZHOU Liangzhi. The weathering of glass wares [J]. *Glass and Enamel* ,1984(5) : 15 – 21.
- [23] 周良知. 影响硅酸盐玻璃风化的主要因素 [J]. *大连轻工业学院学报* ,1984(1) : 34 – 44.
- ZHOU Liangzhi. The main factors affecting weathering of silicate glass [J]. *Journal of Dalian Polytechnic University* ,1984(1) : 34 – 44.
- [24] 王承遇, 陶瑛, 周良知. 器皿玻璃表面的研究 [J]. *硅酸盐通报* , 1984(1) : 1 – 9.
- WANG Chengyu , TAO Ying , ZHOU Liangzhi. The surface research of glass ware [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* ,1984(1) : 1 – 9.
- [25] 王承遇, 陶瑛, 陈敏, 等. 钠钙铝镁硅酸盐玻璃和碱铅硅酸盐玻璃的风化 [J]. *硅酸盐通报* ,1989(6) : 1 – 9.
- WANG Chengyu , TAO Ying , CHEN Min *et al.* The weathering of sodium calcium aluminum magnesium silicate glass and alkali lead silicate glass [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* ,1989 (6) : 1 – 9.
- [26] LI Jiazi , CHEN Xianqiu. A study on West Han PbO • BaO • SiO₂ glass and its corroded layer unearthed at Yangzhou [J]. *Journal of Wuhan University of Technology* ,1988(1) : 1 – 9.
- [27] 王婕, 李沫, 马清林, 等. 一件战国时期八棱柱状铅钡玻璃器的风化研究 [J]. *玻璃与搪瓷* ,2014 ,42(2) : 6 – 13.
- WANG Jie , LI Mo , MA Qinglin , *et al.* Weathering of an octagonal

- PbO – BaO – SiO₂ glass stick from the Warring States Period [J]. *Glass and Enamel* 2014 **42**(2): 6 – 13.
- [28] 宋燕, 马清林. 宁夏固原北周田弘墓出土玻璃残片研究 [J]. *玻璃与搪瓷* 2008 **36**(2): 35 – 42 45.
- SONG Yan, MA Qinglin. Study on glass fragments excavated from Tianhong Tomb of Beizhou Dynasty in Guyuan County, Ningxia [J]. *Glass and Enamel* 2008 **36**(4): 35 – 42 45.
- [29] SCOTT D A. Metallography and microstructure of ancient history metals [M]. Malibu: The Getty Conservation Institute, the J. Paul Getty Museum 1991: 72 – 73.
- [30] 朱铁权, 王昌燧, 毛振伟, 等. 我国古代不同时期铅釉陶表面腐蚀物的分析研究 [J]. *光谱学与光谱分析* 2010 **30**(1): 266 – 269.
- ZHU Tiequan, WANG Changsui, MAO Zhenwei, *et al.* Identification of different corrosion covering the surface of Chinese ancient lead glazed potteries [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 2010 **30**(1): 266 – 269.
- [31] 张福康. 中国古陶瓷的科学 [M]. 上海: 上海人民美术出版社, 2000: 132.
- ZHANG Fukang. Scientific research on ancient Chinese ceramics [M]. Shanghai: Shanghai People's Fine Arts Publishing House, 2000: 132.
- [32] 朱铁权, 王昌燧, 王洪敏, 等. 宋代绿釉陶表面“银釉”的分析及其形成机理 [J]. *应用化学* 2007(9): 977 – 981.
- ZHU Tiequan, WANG Changsui, WANG Hongmin, *et al.* Analysis on the “silvery glaze” of green glazed pottery of Song Dynasty and its formation mechanism [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* 2007(9): 977 – 981.
- [33] SILVESTRI A, MOLIN G, SALVIULO G. Archaeological glass alteration products in marine and land – based environments: morphological, chemical and microtextural characterization [J]. *Journal of Non – crystalline Solids* 2005 **351**(16 – 17): 1338 – 1349.
- [34] BRILL R H. The record of time in weathered glass [J]. *Archaeology*, 1961 **14**(1): 18 – 22.
- [35] DAVISON S. Conservation and restoration of glass [M]. Oxford: Butterworth – Heinemann Press 2006: 174.
- [36] CLARK D E, YEN – BOWER E L. Corrosion of glass surfaces [J]. *Surface Science* 1980 **100**(1): 53 – 70.
- [37] HENCH L L, CLARK D E. Physical chemistry of glass surfaces [J]. *Journal of Non – Crystalline Solids* 1978 **28**(1): 83 – 105.
- [38] 周艳艳, 张希艳. 玻璃化学 [M]. 北京: 化学工业出版社 2014: 103.
- ZHOU Yanyan, ZHANG Xiyan. Glass chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press 2014: 103.
- [39] 罗武干, 秦颖, 黄凤春, 等. 湖北省出土的若干青铜器锈蚀产物研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术* 2007(3): 157 – 161.
- LUO Wugan, QIN Ying, HUANG Fengchun, *et al.* Study on corrosion products of some ancient bronzes excavated from Hubei Province [J]. *Corrosion Science and Protection Technology* 2007(3): 157 – 161.
- [40] SALVIULO G, SILVESTRI A, MOLIN G *et al.* An archaeometric study of the bulk and surface weathering characteristics of Early Medieval (5th – 7th century) glass from the Po valley, northern Italy [J]. *Journal of Archaeological Science* 2004 **31**(3): 295 – 306.
- [41] 于宁, 宋燕, 杨益民, 等. 南京大报恩寺北宋地宫出土玻璃器的研究 [J]. *中国科学技术科学* 2012 **42**(8): 886 – 892.
- YU Ning, SONG Yan, YANG Yimin, *et al.* Study on the glasswares discovered in the underground palace of the Da Bao En Temple in the North Song Dynasty (AD 960—AD 1127) in Nanjing, China [J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2012 **42**(8): 886 – 892.

Scientific research on the corrosion of two Qin Dynasty lead – barium glass samples

WANG Yingzhu¹, WANG Jie², MA Qinglin³, SUN Weigang⁴

(1. Capital Museum, Beijing 100045, China; 2. The Palace Museum, Beijing 100009, China;

3. Institute of Cultural Heritage, Shandong University, Qingdao 266237, China; 4. Shaanxi Academy of Archaeology, Xi'an 710043, China)

Abstract: Lead – barium glass is a unique kind of glass from ancient China, dating from the Warring States Period to the Han Dynasties. As more and more intact lead – barium glass objects have been found, study of glass corrosion and conservation issues has been carried out. Chemical compositions and microstructures of two Qin Dynasty lead – barium glass samples excavated from Shaanxi and Henan Provinces were determined using scanning electron microscopy – energy dispersive X – ray spectrometry (SEM – EDX), optical microscopy (OM) and laser Raman spectrometry (LRS). Based on the results, the main corrosion product of lead – barium glass is PbCO_3 and most of barium salts have been lost to the environment or the surface of the corrosion layer. Formation of the corrosion layer structure is related to periodic changes of environmental water levels and pH values. This study could provide some valuable information both for lead – barium glass conservation and its preventive conservation work.

Key words: Shaanxi; Henan; Qin Dynasty cemetery; Lead – barium glass; Corrosion layer

(责任编辑 张存祖; 校对 马江丽)