

我国古代不同时期铅釉陶表面腐蚀物的分析研究

朱铁权¹, 王昌燧², 毛振伟³, 李立新², 黄 烘⁴

- 1. 中山大学人类学系科技考古实验室, 广东 广州 510275
- 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049
- 3. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026
- 4. 中山大学分析测试中心, 广东 广州 510275

摘要 利用X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)、能量色散X射线荧光(EDXRF)、拉曼光谱(RS)等方法,对3块不同时代、不同埋藏环境铅釉陶表面腐蚀物的化学组成、物相结构进行了分析测试。结果表明,汉代釉陶表面的腐蚀物主要为白铅矿;宋代绿釉陶表面的腐蚀物主要为磷酸铅钙,锈蚀物中黄色是缘自其中一定量氧化铁的存在;唐三彩表面的腐蚀物中有磷酸铅钙与白铅矿两种物相结构的存在,锈蚀物表面的棕褐色是少量氧化铁与炭黑共同致色的结果。

关键词 铅釉; 磷酸铅钙; 碳酸铅

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)01-0266-04

引言

铅釉系列陶瓷,如汉代的釉陶、唐宋的三彩、明清的琉璃、彩绘瓷等具有一定的历史、科技、艺术价值,在我国陶瓷发展史上占有非常重要的地位^[1,2]。然而这些器物由于长期埋藏于地下,或者暴露于大气中,受到外界环境中各种生物、化学、物理等蚀变因素的作用,如今器物的表面都不同程度的泛黄、泛白,不但改变器物原有的颜色,严重者锈蚀物还会引起釉层的局部脱落。因此,铅釉表面腐蚀物的分析研究对于铅釉器物的保存与保护至关重要。

20世纪80年代以来,许多研究人员对铅釉陶表面的锈蚀物进行了分析,如张富康等发现不同时期三彩器的银釉中

所含的钙和磷甚高^[3,4],惠任等对河南明清古建筑琉璃表面的锈蚀物分析,发现锈蚀物主要为硫酸铅(PbSO₄)^[5]。由此可见,由于铅釉陶制作工艺及其保存环境的不同,其表面会有着不同的病变产物。本工作利用X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(RS)等方法,对3块不同时代、不同埋藏环境铅釉陶表面腐蚀物的化学组成、物相结构作了较为系统的分析。

1 实验部分

1.1 样品的来源及其外观特征

实验样品分别由陕西省考古所与黄冈市博物馆提供,样品的出土地点与外观特征列于表1。

Table 1 Archaeological information of all samples & its exterior appearance

样品	出土地点	外观特征
汉绿釉陶(HLT)	西安汉墓	腐蚀物呈现白色的片状结构,腐蚀较为严重,样品断面中已经看不到绿釉的存在[图1(b),(d)]
宋绿釉陶(SLT)	湖北黄冈靳罗春成遗址	金黄色的腐蚀物相对较为致密、底下是银白色的鳞片状的腐蚀物,腐蚀物之下是绿釉[图1(c),(e)]
唐三彩(TSC)	陕西铜川黄堡窑遗址	绿釉上面有许多空洞,土黄色的腐蚀物上面有许多质地疏松棕黑褐色物的物质[图1(c),(f)]

收稿日期: 2008-12-22, 修订日期: 2009-03-26

基金项目: 中国科学院创新工程项目(KJXC-No. 4)和中山大学社会科学青年基金项目(2007-11400-3171911)资助

作者简介: 朱铁权, 1978年生, 中山大学人类学系科技考古实验室讲师 e-mail: zhutq@mail.ustc.edu.cn

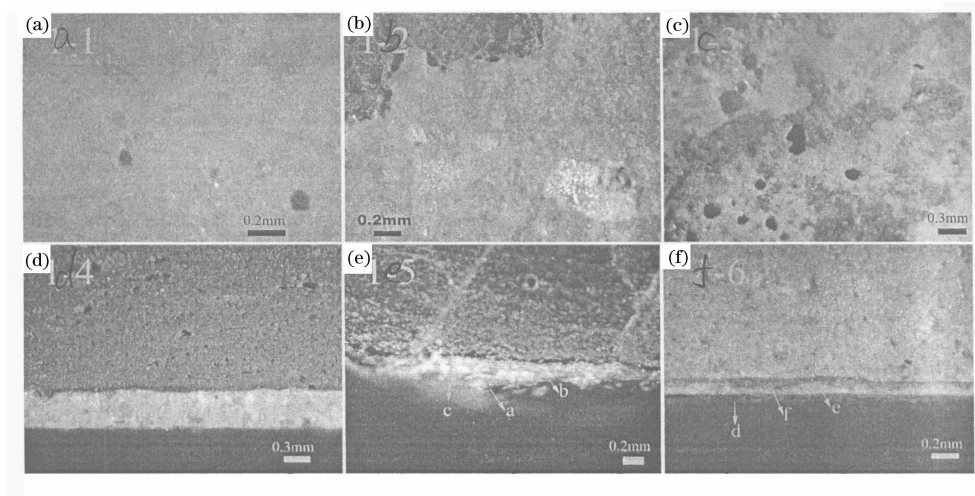


Fig. 1 Micrographs of samples

(a): Surface of HLT; (b): Surface of SLT; (c): Surface of TSC; (d): Cross-section of HLT;
(e): Cross-section of SLT, (f): Cross-section of TSC)

1.2 试验方法及测试条件

(1)用刀片刮取三样品(HLT、TSC、SLT)表面的腐蚀物,在玛瑙研钵中将其磨细至粒径在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间,然后利用X射线衍射仪(转靶D/Max-rA,日本理学电机公司)对其进行分析测试。工作电压和电流分别为40 kV,100 mA; 2θ 的测试范围 $5\sim 70^\circ$ 。

(2)取两个样品(TSC,SLT)表面的少量腐蚀物约1 mg,配合溴化钾粉末碾膜均一,制成片之后,用于傅里叶红外光谱分析(MAGNA-IR 750,美国尼高力仪器)。

(3)利用能量色散型X射线探针(EAGLE-II μ 型,EDAX International Inc),对两个样品(TSC,SLT)不同颜色的锈蚀物进行微区分析,分析时选取断面中不同位置(a, b, c, d, e, f),以避免胎釉对分析结果的影响。X光管管压-管流的40 kV-600 μA ,真空光路,光斑直径为 $100\ \mu\text{m}$,死时间约30%。

(4)利用激光拉曼光谱仪(LABRAM-HR型,法国JY),对点d区域进行分析,以氩离子激光器为光源,波长514.5 nm,物镜 $50\times$,光斑尺寸 $1\ \mu\text{m}$,信息采集时间 $20\sim 30\ \text{s}$,累加次数为 $2\sim 3$ 次。

2 结果与讨论

2.1 汉代绿釉陶腐蚀物的分析结果

图2是HLT表面腐蚀物的X射线衍射图谱,其中一系列衍射峰的 d 值为:4.41,4.24,3.57,3.47,3.42,3.06,2.58,2.51,2.47,2.20,2.07,1.99,1.92,1.85,1.62,1.58,1.55,1.49和 $1.40\ \text{\AA}$ 等,经检索与白铅矿(PDF #05-0417)一致,由此可见,腐蚀物的主要化学组成为碳酸铅,并且以白铅矿的物相结构存在。白铅矿属于斜方晶系,一般发育为片状或柱状,外观呈灰色或白色,在碱性环境下较为稳定^[6,7],推测腐蚀物中的白铅矿是釉中的铅离子与土壤中的碳酸根或者空气中的二氧化碳、水分发生化学反应的产物。

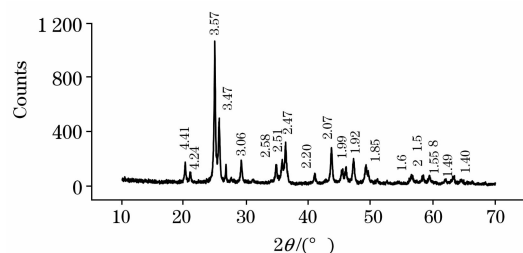


Fig. 2 XRD spectrum of erosion on the surface of the HLT

2.2 宋代绿釉陶锈蚀物的分析结果

图3是SLT表面锈蚀物的X射线衍射图谱,其中一系列衍射峰的 d 值为:4.25,4.06,3.21,2.93,2.83,2.18,2.12,2.04,1.94,1.88,1.86,1.83,1.60,1.52和 $1.49\ \text{\AA}$ ($1\ \text{\AA}=0.1\ \text{nm}$)等,与 $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (PDF #87-2478)和 $[\text{Pb}_8\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (PDF #40-1495)的衍射峰较为相近。图中的衍射峰大多较为弥散,表明其晶粒尺寸较小或晶格中有掺杂原子。羟基磷酸铅属于六方晶系,其中 Pb^{2+} 可以被 Ca^{2+} 置换,当 Ca^{2+} 置换 Pb^{2+} 的原子数达到27%~29%时,磷酸铅 $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 的晶胞参数将有所改变^[8]。

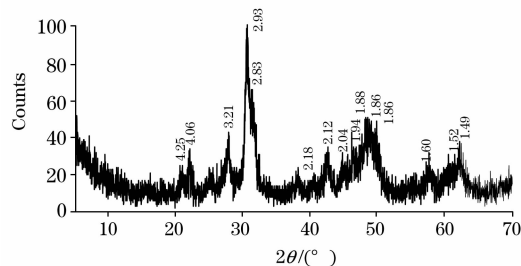


Fig. 3 XRD spectrum of erosion on the surface of the SLT

为了进一步确定腐蚀物的物相结构,对其进行了红外分析,分析结果如图4。样品SLT的吸收峰位置与磷酸铅特征吸收峰($1\ 040, 970, 581$ 和 $545\ \text{cm}^{-1}$)颇为接近^[7],同样表明

锈蚀物的主要物相为磷酸铅。需要指出的是,图 4 中 SLT 的吸收峰,相比磷酸铅的特征吸收峰,都不同程度地向高频方向偏移,这暗示磷酸铅晶格中的部分铅离子被其他阳离子替代,并且这种阳离子的半径小于铅离子半径^[9,10],结合 XRD 分析可知,锈蚀物的物相组成应为 $[\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 (x < 2.7)]$ 。

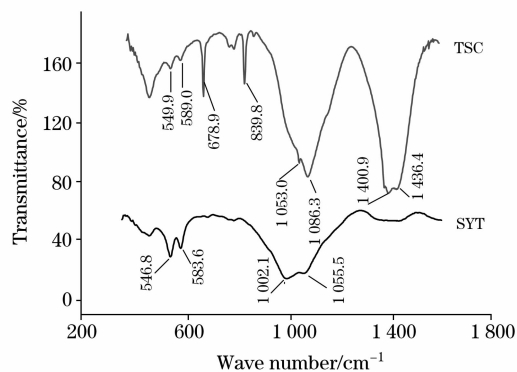


Fig. 4 IR spectrum of SLT and TSC

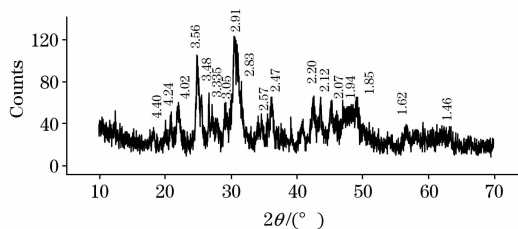


Fig. 5 XRD spectrum of erosion on the surface of the TSC

从表 2 中的数据来看,锈蚀物当中元素磷、钙的含量远高于内层釉质,且黄色区域内磷、钙的含量又稍高于银白色区域。由此说明,锈蚀物中的磷、钙等元素来源外部的埋藏环境,磷酸铅钙是釉中的铅离子与土壤中的磷酸根共同作用的结果,并且侵蚀作用由外向内进行。另外,黄色区域氧化铁的含量远大于银白色以及内层釉质,因此,锈蚀物中黄色可能与其氧含量较高有关。

Table 2 Chemical component of different area of SYT and TSC by EDXRF (Wt%)

样品分析区域	SLT			TSC		
	黄色 a	白色 b	绿釉 c	黑褐 e	土黄 d	绿釉 f
Al ₂ O ₃	6.73	8.58	5.35	10.87	4.75	4.35
SiO ₂	13.32	15.55	33.62	19.65	12.92	25.17
P ₂ O ₅	17.2	14.06	/	11.6	5.83	/
Cl ₂ O	4.06	4.71	1.47	3.76	3.74	2.39
K ₂ O	0.54	0.77	0.7	1.31	0.9	0.58
CaO	6.81	7.26	3.2	7.27	2.65	1.24
TFe ₂ O ₃	1.82	0.46	0.79	0.71	0.35	0.31
CuO	/	/	2.75	/	/	1.43
PbO ₂	46.65	45.67	48.14	41.58	65.95	57.23

2.3 唐三彩锈蚀物的分析结果

结合红外光谱(图 4)与 X 射线衍射(图 5)的分析结果,可知锈蚀物中有 $\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 (x < 2.7)$ 的物相存在,同时衍射图中有 4.40, 4.24, 3.56, 3.48, 3.05, 2.57, 2.20, 2.07, 2.00, 1.85, 1.62, 1.58 和 1.56 Å 等一系列的衍射峰,表明锈蚀物的主要物相组成为白铅矿;样品 TSC 的外红外光谱(图 4)在 678.9, 839.8, 1400.9, 1436.4 cm⁻¹ 等处出现的一系列吸收峰与白铅矿的特征吸收峰一致^[9],进一步证实了 X 射线衍射的分析结果。

表 2 成分分析结果表明锈蚀物中元素磷、钙的含量远高于内层釉质,且黑褐色区域内磷、钙的含量又高于土黄色区域,表明腐蚀中的磷、钙等元素来源于出土前的埋藏环境,磷酸铅钙与碳酸铅是釉中的铅离子与土壤中的磷酸根、碳酸根作用的发生化学反应的结果。此外, TSC 锈蚀物中氧化铁相比 SLT 含量较少,而其中棕褐色种元素铁的含量稍高于土黄色及内层釉质,图 6 是样品 TSC 棕褐色位置的拉曼光谱,由于样品的荧光背景太强,导致样品特征拉曼光谱相对较弱,但是图中在波数 1360 和 1604 cm⁻¹ 有 2 个特征峰存在,表明黑褐色锈蚀物中有炭黑的存在^[11]。锈蚀物中的黑褐色可能是少量铁与炭黑共同致色的结果。

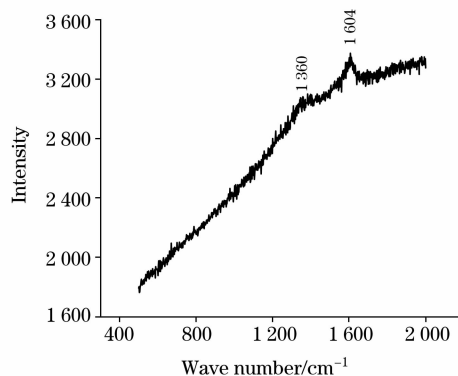


Fig. 6 Raman spectrum of area d of TSC

3 结论

通过以上分析,可知 3 块样品表面的腐蚀产物各不相同,其中汉代绿釉陶表面的腐蚀物主要为白铅矿;宋代绿釉陶表面的腐蚀物主要为磷酸铅钙,锈蚀物中黄色是缘自其中一定量氧化铁或者铁的化合物存在;唐三彩表面的腐蚀物中有磷酸铅钙与白铅矿两种物相存在,锈蚀物表面的棕褐色可能是少量铁与炭黑共同致色的结果。

不同种类铅釉陶表面腐蚀物中的磷酸铅与磷酸铅钙推测是釉中的铅离子与埋藏环境中磷酸根、碳酸根发生化学反应的结果,但是又因各种器物的制作工艺以及埋藏环境的不同,其腐蚀物的物相组成有所差异。今后应采集更多样品,从器物的制作工艺、埋藏环境、腐蚀机理的模拟试验等方面,对铅釉表面的腐蚀物进行深入的研究,最终为铅釉陶瓷的保存与保护提供一定的依据。

参 考 文 献

- [1] LI Jia-zhi(李家治). Chinese History of Sci-Tech • Volume of Ceramics(中国科学技术史·陶瓷卷). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1998. 464.
- [2] ZHANG Fu-kang, ZHANG Zhi-gang(张福康, 张志刚). Journal of Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1980, 8(1): 9.
- [3] ZHANG Fu-kang(张福康). Science of Chinese Ancient Ceramic(中国古陶瓷科学). Shanghai: Shanghai Art Press(上海: 上海美术出版社), 2000. 131.
- [4] ZHANG Fu-kang, ZHANG Pu-sheng(张福康, 张普生). ISAC'05(古陶瓷科学技术 5 国际会议论文集). Shanghai: Shanghai Sci-Tech Press(上海: 上海科学技术出版社), 2005. 133.
- [5] HUI Ren, WANG Li-qin, LIANG Jia-fang, et al(惠任, 王丽琴, 梁佳放, 等). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2007, 19(2): 14.
- [6] WANG Pu, PAN Zhao-lu, WENG Ling-bao(王濮, 潘兆鲁, 翁玲宝). The Systemic Mineralogy(系统矿物学·下册). Beijing: Geology Press(北京: 地质出版社), 1987. 373.
- [7] HE Zhen-li(何振立). The Soil Chemical Balance Between the Beneficial Elements and the Pollution(污染及有益元素的土壤化学平衡). Beijing: China Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 1998. 283.
- [8] Cotter-howell J D, Champness P E, Charnock J M, et al. European Journal of Soil Science, 1994, 45(4): 393.
- [9] Farmer V C, YING Yu-pu, et al(Farmer V C, 应育浦, 等). The Infrared Spectra of the Mineral(矿物的红外光谱). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1982. 308.
- [10] Mahapatra P P, Sarangi D S, Mishra B. Journal of Solid State Chemistry, 1995, 116(1): 8.
- [11] Fitzer Erich. High Temperature-High Pressures, 1987, 19(5): 573.

Identification of Different Corrosion Covering the Surface of Chinese Ancient Lead Glazed Potteries

ZHU Tie-quan¹, WANG Chang-sui², MAO Zhen-wei³, LI Li-xin², HUANG Hong⁴

1. Archeometry Lab of Anthropology Department of Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Archeometry Lab of University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
4. Instrumental Analysis & Research Center of Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract In the present paper, different corruptions of three pieces of Chinese ancient lead glazed potteries from different burial circumstances were analyzed by using XRD, FTIR, EDXRF, RS etc, and the analyses indicate that the main crystalline phase of corrosion of HYT is cerussite (PbCO_3), that of SYT is calcium-lead hydroxyapatite $[\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 (x < 2.7)]$ and the yellow area of the erosion is attributed to a certain amount of iron oxide, that of TSC is the cerussite (PbCO_3) and calcium-lead hydroxyapatite $[\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 (x < 2.7)]$, and the brown-black area of the erosion product is the result of the existence of little amount of iron and carbon black.

Keywords Lead glaze; Calcium-lead Hydroxyapatite; Cersussite

(Received Dec. 22, 2008; accepted Mar. 26, 2009)