

首都博物馆藏四件明代银器锈蚀产物分析及防护探讨

Analysis and Protection of Corrosion of Four Ming Dynasty Silver Relics Collected in the Capital Museum

何秋菊 王显国

He Qiuju Wang Xianguo

(首都博物馆, 北京, 100045)

(Capital Museum, Beijing, 100045)

内容提要: 本研究利用光学显微3D图像扫描系统(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散X射线荧光光谱仪(EDXRF)、微区激光拉曼光谱仪(Micro-Raman)、微区X射线衍射仪(Micro-XRD)等科技手段,对首都博物馆藏残银盆、银执壶、万贵墓及万通墓银锭四件明代银器锈蚀物微观形貌、元素组成及物相结构进行了检测分析。结果表明,各银器发生腐蚀后,基体变粗糙疏松,表面覆盖着不同形貌的锈蚀物晶体颗粒。馆藏残银盆灰黑色锈蚀物为辉铜银矿(Ag_3CuS_2)及直硫铜银矿 $[(\text{Ag,Cu})_2\text{S}]$,腐蚀主要为 $0.00925\text{--}5\mu\text{m}$ 的小孔洞。明万贵墓及万通墓银锭锈蚀物均为氯化银(AgCl)—角银矿,银执壶褐色土锈为方解石碳酸钙(CaCO_3),锈蚀物均以小粒径为主。建议对四件银器除锈、加固、缓蚀封护后,放置在洁净稳定的保存环境中,最大限度降低外界不利因素的影响。

关键词: 明代银器 锈蚀物 检测 分析 防护

Abstract: In this study, the micromorphology, elemental composition and phase structure of four pieces of Ming dynasty silverware in the Capital Museum, including the remnant silver basin, silver pot, silver ingots of Wangui and Wantong tombs, were analyzed non-destructively by stereomicroscope combined with back focal plane 3D acquisition system (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF), micro laser raman spectrometer (Micro-Raman) and micro X-ray diffraction (Micro-XRD). The results showed that the silver substrate became coarse and loose after corrosion, and the surface was covered with crystal particles of different morphs. The gray-black corrosion material of the remnant silver basin was jalpaite and mckinstryite, and the corrosion was mainly small holes of $0.00925\text{--}5\mu\text{m}$. The silver ingots of Wangui and Wantong tombs were chlorargyrite, and the brown soil rusts in the silver earthen were calcite, and the rusts were mainly small particle size. It was suggested to remove rusts, reinforce, prevent corrosion, and place the silverware in a clean and stable preservation environment to minimize the impact of external adverse factors.

Key Words: Ming dynasty silverware; corrosion; test; analysis; protection

白色金属银因易于打制锻造成型,自古以来人们常常将其加工成多种类型、工艺精湛的银制品。因银较难炼取,历史上的发现及使用时间均晚于金和铜^[1]。银制品在商周时期多作为铜、木、漆、玉石器及建筑上的装饰材料,到西周以后,开始出现独立的银器^[2]。银器是我国传统文化的重要载体,具有极高的历史、科学与艺术价值,在历史文物中占有非常重要的地位。

银作为贵金属中最活泼的金属,易受外界环境的影响而变色。传世或考古出土的银器表面受到侵蚀后形成各种腐蚀物,大多数色泽晦暗,并呈现红色、淡黄、棕色、灰紫、灰黑等色调,一触即碎,保存状态极不稳定。国内外学者利用各种科技手段对不同环境中形成的银器锈蚀产物进行了研究。例如:马菁毓等^[3]利用金相显微镜、XRD、SEM-EDS、显微硬度分析等方法,对福建厦门唐代陈元通夫妇墓出土银质文物进行了微观形貌分析,确定了腐蚀产物主要是面腐蚀生成的氯化银,认为表面腐蚀和晶间腐蚀的协同作用,以及晶间裂隙的产生,是银器文物在宏观上产生脆性问题的根源;朱铁权等^[4]利用微聚焦能量色散X射线荧光光谱仪(EDXRF)、RS、XPS等无损分析法,对重庆忠县翠屏山崖墓出土金银器表面锈蚀物成分及其物相结构进行了系统的分析测试,结果表明银器表面附着的黑色锈蚀物为硫化银(Ag_2S),红褐色锈蚀物的物相结构为氧化亚铜(Cu_2O);崔剑峰等^[5]

利用扫描电镜能谱仪对重庆奉节宝塔坪墓地出土金属圈进行分析,表明腐蚀产物为氯化银一角银矿;巴斯蒂达斯(Bastidas D M)等^[6]使用XPS等技术分析了前哥伦布时期的金银合金面具上的红色变色层,分析结果表明其为硫化银和硫氧化银的混合物。同样在我国变色的银纪念币上也发现了浅褐色的硫化银、氧化银(Ag_2O)和硫氧化银锈蚀层^[7]。

首都博物馆藏残银盆、万贵墓及万通墓银锭、杏叶纹银执壶四件明代银器,文物本体已经被松软的锈蚀层覆盖,亟需保护处理。探究明确银器文物锈蚀物的物质组成及形成原因有利于针对性地采取科学保护措施,阻止或延缓银器的自然损坏。本研究综合采用多种无损和微损科技手段,对锈蚀物微观形貌、元素组成及物相结构进行了检测分析,初步探讨了锈蚀物的形成原因,并提出了防护建议。该研究将为这几件银器的修复保护及后续保存环境的设置提供科学依据。

一、实验部分

(一) 文物样品简介

本次分析检测的锈蚀物样品来自首都博物馆馆藏四件银器锈蚀后脱落的碎片。因这四件考古出土银器本体已经被松软的锈蚀层覆盖,锈蚀还有继续蔓延的风险,均亟需保护处理。故作为本文的研究对象一起对比研究。

明残银盆,原名大银脸盆,1951年出土于北京市海淀区董四墓村^[8],文物宽40cm、高7cm,如图1A所示。

明永乐款云南闸办银课五十两银锭(简称万贵墓银锭),1957年出土于北京市丰台区右安门外东庄万贵墓葬。明吴江县折纳秋粮五十两银锭(简称万通墓银锭)出土于北京市丰台区永定门外南苑万贵之子万通墓,考古出土了银锭等大批金银器具^[9]。万贵墓银锭长16cm、宽10.8cm、高6cm,如图1B所示。万通墓银锭长14.5cm、宽9cm、高5cm,如图1C所示。

明杏叶纹银执壶出土于石景山区雍王府,文物通高18.5cm,径5.5cm×5.4cm,如图1D所示。

各银器锈蚀物样品外观特征及考古学背景如表1所示。

表1 样品的外观特征及考古背景

序号	文物分类号	文物名称	年代	锈蚀物残渣外观描述	出土地点	文物等级
1	7.13	残银盆	明	灰黑色锈蚀物	北京市海淀区董四墓村	三级
2	7.58	万贵墓银锭	明	灰黑色锈蚀物	北京市丰台区右安门外东庄万贵墓	三级
3	7.801	万通墓银锭	明	灰紫色锈蚀物	北京市丰台区永定门外南苑万通墓	三级
4	7.847	杏叶纹银执壶	明	灰黑色锈蚀物夹杂黄褐色土锈	北京市石景山区雍王府	三级

(二) 测试仪器及条件

1. 光学显微3D图像扫描系统 (OM)

德国徕卡MZ16M十字大悬臂体视显微镜配合后焦面三维采集系统, 可以保持物镜和样品之间的固定距离, 保证文物样品安全的前提下得到全景深照片和三维表面信息。采用Micro Scan 500高速3D显微图像扫描系统。高速扫描, 反应时间<5m/s, Z轴最小步距2nm。放大倍率7.1—100倍。

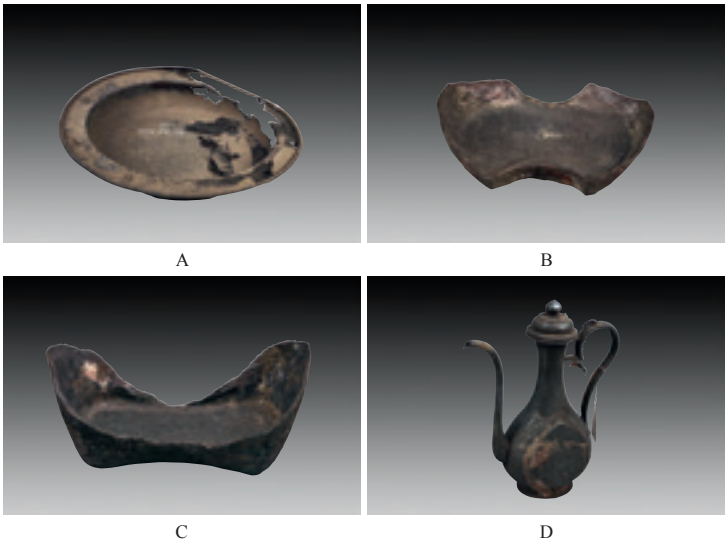


图1 银器文物照片
A. 残银盆 B. 万贵墓银锭 C. 万通墓银锭 D. 杏叶纹银执壶

2. 扫描电子显微镜-能谱仪 (SEM-EDS)

日本日立S-3400N扫描电子显微镜, 配备英国牛津能谱仪。分析取少量样品喷金后置于样品仓中进行观察。采用二次电子成像, 工作距离10.3mm<WD<10.5mm, 灰黑色锈蚀物加速电压为20kV, 土锈加速电压为5kV, 分别观察不同放大倍数下样品表面微观形貌的变化情况。运用Image J软件统计电镜图片中锈蚀孔洞及锈蚀物颗粒的大小分布, 统计50组以上的单体取其平均值, 得出数据。

3. 能量色散X射线荧光光谱仪 (EDXRF)

日本堀场XGT-5000 II 能量色散型X射线荧光光谱仪。端窗铑 (Rh) 靶X

射线管, 真空光路, X射线管管压30kV, 管流1mA, 测量时间200s, 利用仪器内部参数法进行锈蚀物元素定量分析。

4. 微区激光拉曼光谱仪 (Micro-Raman)

日本堀场LabRAM HR 800型激光显微共焦拉曼光谱仪。在室温、暗室条件下, 采用 $\lambda_0=532\text{nm}$ (YAG激光器), 物镜50倍长焦, 信号采集时间10—30s, 累加次数1—2次, 光栅600, 狭缝宽度100 μm , 仪器分辨率 2cm^{-1} , 光斑尺寸1 μm , 采用单晶硅片校准, 光谱测试范围4000—100 cm^{-1} , 在显微镜下找准测试点, 进行聚焦后测试, 样品表面的激光功率2—3mW。

5. 微区X射线衍射仪 (Micro-XRD)

日本理学Smartlab 9kW型X射线衍射仪。微区样品台, 选择目标区域直接测试, 测定条件: Cu靶辐射, 管压为45kV, 管流为200mA, 扫描速度: $2^\circ/\text{min}$, 2θ 扫描范围: $5^\circ-80^\circ$, 光斑尺寸8mm, 谱图分析软件为Jade 6.5。

二、结果与讨论

(一) 微观形貌分析

各文物样品锈蚀物的全景深照片结果如图2至图5所示。残银盆锈蚀物呈现灰黑色，表面附着金色层，经X射线荧光能谱仪测试，金层内含有一定量的汞，推测当时可能采用了传统的金汞齐火法鎏金技术。万贵墓银锭呈现灰黑色锈蚀并附着部分土锈。万通墓银锭呈现疏松灰紫色锈蚀，放置一段时间后表层逐渐变成灰黑色。银执壶主要附着大量褐色疏松土锈。

扫描电子显微镜结果如图7至图11所示。通过与未腐蚀银器（图6）表面比较可知，各银器发生腐蚀后，基体变粗糙，表面覆盖着不同形貌的锈蚀物晶体颗粒，表面变疏松。其中，残银盆锈蚀后表面产生了孔蚀现象。运用Image J软件统计图片中的孔蚀洞大小，统计101组，孔洞主要为 $0.00925\sim 5\mu\text{m}$ ，以小孔洞居多。万贵墓银锭锈蚀物的大多数晶粒呈现较为规整的六面体结晶。运用Image J软件测量表面晶粒粒径的大小，统计55组单体取其平均值，晶粒尺寸为 $0.00381\sim 100\mu\text{m}$ ，主要以小粒径居多。万通墓银锭为细小颗粒锈蚀物，结构疏松的腐蚀层已经完全遮盖了基体。银执壶松软的褐色土锈样品附着于黑色锈蚀上，存在较大的孔隙，一触即碎。

(二) 元素分析

表2为银器文物样品锈蚀物EDXRF分析结果。残银盆灰黑色锈蚀除含有高含量的银（38.4%）以外，铜含量也较高（17.09%），说明此件银器应为银

铜合金。灰黑色锈蚀物中硫含量为7.69%，除此之外还有土壤污染物铝、钙、硅等元素。万贵墓银锭灰黑色锈蚀的银含量为79.36%，可看出此样品的银含量很高，还约有19.09%的氯元素

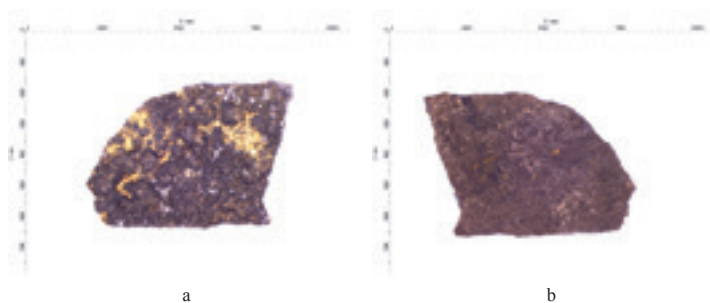


图2 残银盆灰黑色锈蚀物样品图
a. 正面 b. 背面

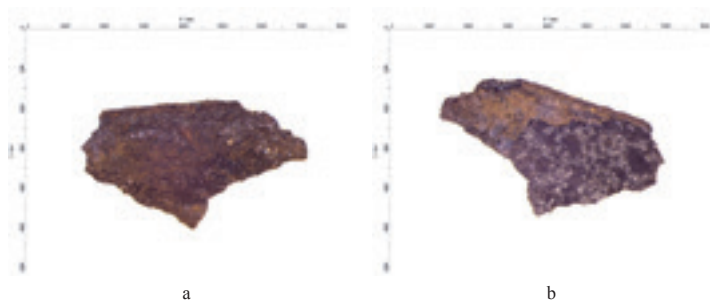


图3 万贵墓银锭灰黑色锈蚀物样品图
a. 正面 b. 背面

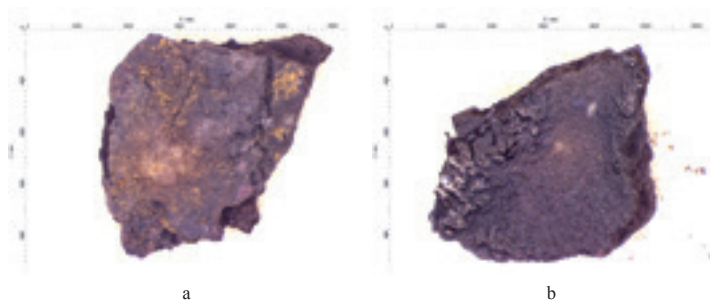


图4 万通墓银锭灰紫色锈蚀物样品图
a. 正面 b. 背面

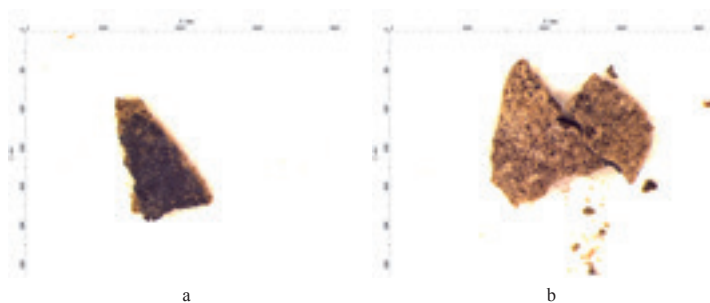


图5 杏叶纹银执壶灰黑色及褐色土锈样品图
a. 正面 b. 背面

存在。万通墓银锭灰紫色锈蚀元素组成与万贵墓类似，银含量高达79.62%，氯含量为19.52%。杏叶纹银执壶土锈钙含量高达76.69%，硫含量为10.2%。

（三）物相分析

1. 微区拉曼分析结果

激光拉曼测试光斑尺寸为1 μm ，在小光斑下的银器锈蚀物拉曼光谱测试结果见图12。表3为常见银锈蚀物拉曼光谱的特征峰位。由图和表可知，残银盆拉曼谱带230 cm^{-1} 处的特征峰位说明银器表面可能有氧化银、氯化银或硫化银生成，结合X射线荧光元素分析结果中其表面检测到了硫元素，说明其表面有硫化银或氧化银。在475 cm^{-1} 和1002 cm^{-1} 附近的谱带为S—O键的伸缩振动，谱带1080 cm^{-1} 处的峰位与O—O以及Ag—O键的伸缩振动有关，1335 cm^{-1} 是C—O的伸缩振动，说明银器在含硫和氧的环境下，表面发生氧化。而残银盆和杏叶纹银执壶在1597 cm^{-1} 是C—C键的伸缩振

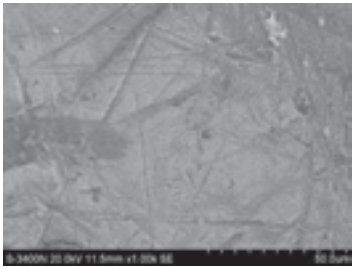


图6 未腐蚀银币表面SEM图(×1000)

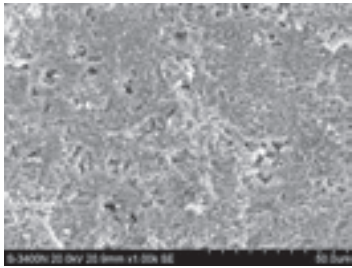


图7 残银盆灰黑色锈蚀物SEM图(×1000)

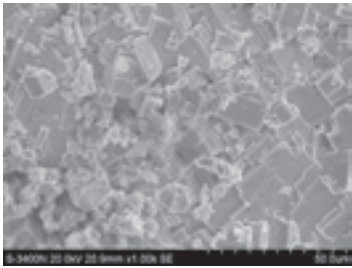


图8 万贵墓银锭灰黑色锈蚀物SEM图(×1000)

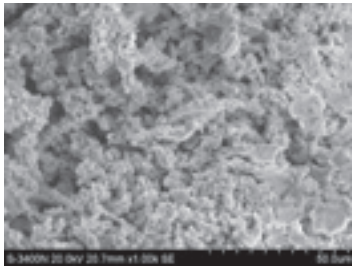


图9 万通墓银锭灰紫色锈蚀物SEM图(×1000)

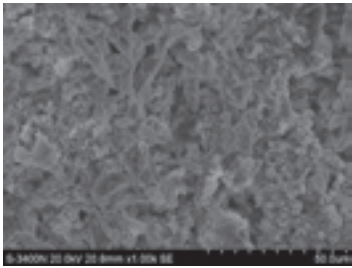


图10 杏叶纹银执壶褐色灰黑色锈SEM图(×1000)

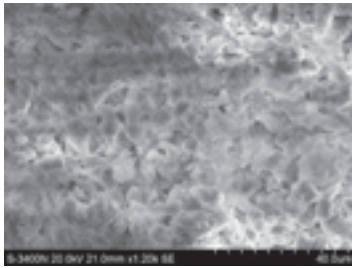


图11 杏叶纹银执壶褐色土锈SEM图(×1000)

表2 银器文物样品锈蚀物EDXRF分析结果（wt%）

测试样品	Al	Si	S	Ag	Cl	Ca	Fe	Cu
残银盆灰黑色锈蚀	8.02	18.15	7.69	38.40	—	7.98	2.40	17.09
万贵墓银锭灰黑色锈蚀	0.49	0.19	—	79.36	19.09	0.11	0.18	—
万通墓银锭灰紫色锈蚀	—	0.61	—	79.62	19.52	0.26	—	—
杏叶纹银执壶土锈	2.93	7.58	10.20	—	—	76.69	1.55	0.72

表3 常见银锈蚀物拉曼光谱的特征峰位^[10-13]

银锈蚀物	拉曼特征峰位/ cm^{-1}
Ag_2O	230—248, 342, 430, 487, 565, 933—950, 1072, 1100
Ag_2CO_3	204, 283, 732, 804—853, 1047, 1075, 1341, 1507
AgCl	143, 190, 233, 345, 409
Ag_2S	190—200, 230
Ag_2SO_3	460, 602, 964, 1078
Ag_2SO_4	460, 595, 623, 970, 1079

动,这可能与银器表面吸附有土壤等外界环境或曾经使用过程中残留的有机污染物有关。因为拉曼光谱测试范围为微米级,部分特征峰没有观测到,测试结果不能代表锈蚀物全部物质信息,因此进一步通过X射线衍射测试银器锈蚀物结果。

2. 微区衍射分析结果

衍射X射线光斑尺寸选择0.8mm,光斑尺寸较大,可以检测到更多的样品信息。图13为残银盆灰黑色锈蚀物的XRD图谱,通过与Jade 6.5 JCPDS数据库比对可知,黑色锈蚀物为辉铜银矿,四方晶系 $I4_1/amd$ (141)空间群,及直硫铜银矿,斜方晶系 $Pnma$ (62)空间群^[14]。结合X射线荧光检测结果,可以确定此件银器为银铜合金制作而成。纯银为软质金属,强度和硬度均较低。在金属银中添加铜、锌等其他金属组成合金可以增加合金的强度,使其不易变形,另一方面也可以降低纯银的熔点。

图14和图15分别为万贵墓及万通墓银锭灰黑色和灰紫色锈蚀物的XRD图谱,可见两座墓葬出土银锭锈蚀物均为氯化银一角银矿,属于面心立方晶系 $Fm-3m$ 空间群。

图16为杏叶纹银执壶褐色土锈的XRD图谱,可见表面附着的土锈为方解石碳酸钙,为六方晶系 $R-3c$ 空间群。

(四) 银器表面锈蚀物的形成及防护探讨

银器的锈蚀变色长久以来困扰着藏品研究及文物保护人员,许多研究者对此进行了深入探讨。银质文物常见的锈蚀物除硫化银和氯化银外,还有氧化银、硫酸银、有机碳化物、碳酸盐或羰基化

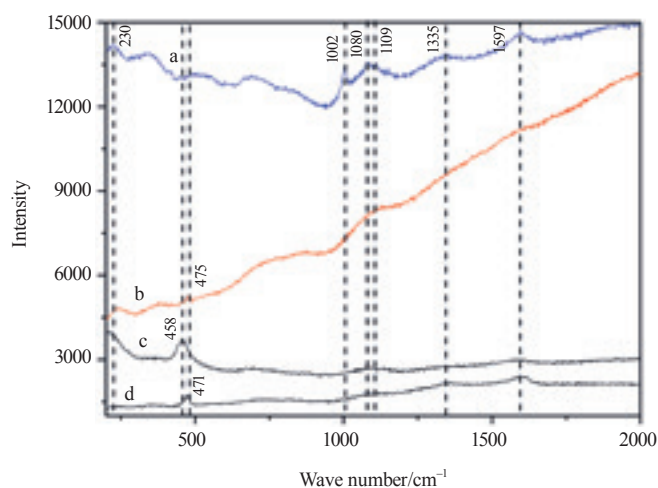


图12 银器锈蚀物拉曼光谱图

a. 残银盆 b. 万通墓银锭 c. 万通墓银锭 d. 杏叶纹银执壶

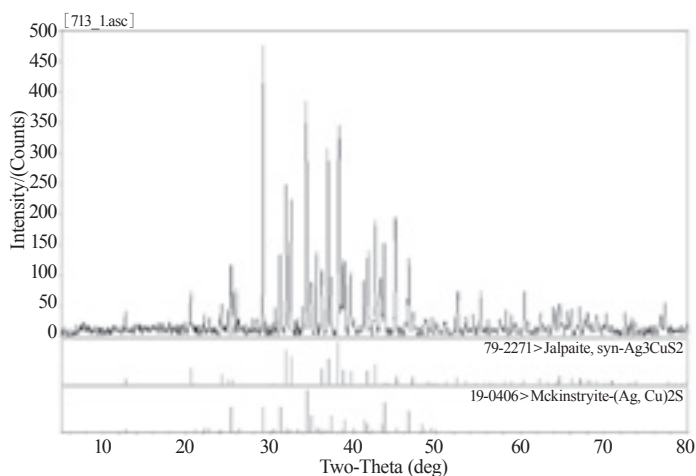


图13 残银盆灰黑色锈蚀物的XRD图谱

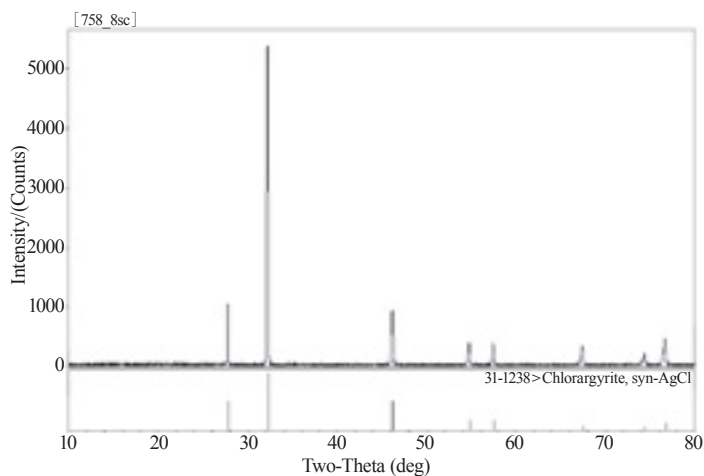


图14 万贵墓银锭灰黑色锈蚀物的XRD图谱

物等。关于银变色机理,有研究者认为,银器在漫长的地下埋藏环境中,出土前的锈蚀主要是银基体表面沉积腐蚀和结构薄弱点产生的化学反应或与电化学腐蚀,两者互相促进,使腐蚀不断蔓延发展,直到器物全部转变为腐蚀产物^[15]。出土时、出土后的保存过程中,接触到潮湿、富氧的大气环境中的硫化氢(H_2S)、羰基硫(COS)、二氧化硫(SO_2)、盐酸(HCl)、甲酸(HCOOH)、紫外线等,或者人为污染,加速了银的氧化腐蚀过程。银器文物的变色锈蚀往往是多种因素协同作用的结果^[16, 17]。关于环境对银器的影响,学者做了大量的研究,认为空气中存在硫化物和硫氧化物时,对银变色的影响较大,最终反应产物是黑色的硫化银^[18]。银不像铜、铁等金属那样表面先生成氧化物钝化腐蚀层,银较易生成硫化银层,长时间暴露会生成氧化银或硫酸银等二次产物^[19]。银器也易受到氯化物侵蚀,在表面生成无色或微带黄色的氯化银,暴露于光下会即刻变暗,直至紫褐色,逐渐向内部渗透锈蚀,引起器物体积膨胀及外形发生变化。英国博物馆的研究人员发现,存在于博物馆环境的羰基硫是造成银质文物变色的主要原因^[20]。Volpe L等研究^[21]发现环境相对湿度的增加会加速银的腐蚀。此外,紫外光也可以促进银离子化,加速银器的腐蚀变色^[22]。

相关研究认为,不同平滑程度的银器表面腐蚀程度不一。粗糙多孔的银器表面易发生腐蚀,水分和污染物质渗入基体,使其发生变色,比如腐蚀首先会出现在打磨沟槽、铆接的地方、鎏金银器的凹凸不平处^[23, 24]。在晶格有缺陷的地方要比晶格完整的区域更有利于变色膜的成核生长^[25]。不同的银基体组成也会造成腐蚀程度的不一,银基体中含

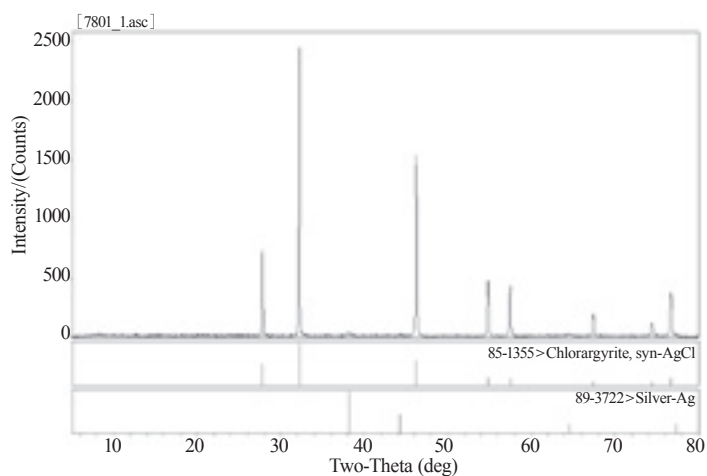


图15 万通墓银镜灰紫色锈蚀物的XRD图谱

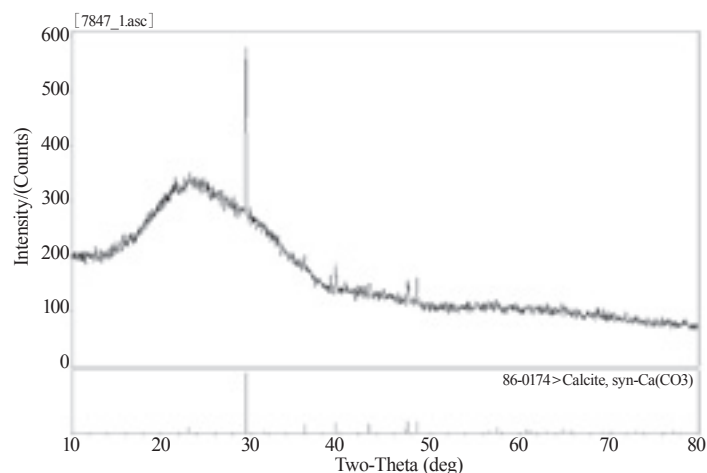


图16 杏叶纹银执壶褐色土锈的XRD图谱

锌、铁、铜、硫(Zn 、 Fe 、 Cu 、 S)等杂质时,这些杂质会和银间形成微电子,加速银的离子化,加速银的腐蚀变色^[26]。

本研究的四件银器均为考古出土,在几百年的时间处在一个湿度比较高、相对密闭的环境中,埋藏环境地下水中的酸碱盐等各种腐蚀介质与银表面接触。当腐蚀到一定程度,腐蚀速度趋于平缓。然而当考古出土后,银器与埋藏环境的化学平衡被打破,在大气环境污染物的影响下,腐蚀便会进一步加剧。由于银器本身元素组成及环境的差异,四件器物腐蚀物存在较大差别。因为馆藏残银盆为银铜合金,环境中的硫化物或硫氧化物侵入本体,灰黑色锈蚀物主要为辉铜银矿及直硫铜银矿。明万贵墓及万通墓银镜的埋藏环境中可能存在活性阴离子 Cl^- ,在潮湿或水环境中形成氯化银-角银矿。杏叶纹银执壶主要为银基体表面的沉积腐蚀,存在大量松软的褐色土锈方解石碳酸钙。若环境污染物质继

续渗入银器结构薄弱点,随着时间的延长,硫化银和氯化银等锈蚀物厚度会不断增加。由于锈蚀晶格和未腐蚀本体之间的体积大小等差异,会导致本体产生裂隙,导致表层锈蚀物剥落,造成锈蚀进一步蔓延,直至本体的全部破坏。图17为本研究绘制的银器锈蚀物的模拟形成过程示意图。

基于上述分析,建议对四件馆藏银器进行锈蚀保护时,用机械方法去除表面浮着的遮盖纹饰的土锈等松软锈蚀。如果器物已经发生锈蚀,且基体内部锈蚀程度较深,锈蚀物已经是文物信息的一部分;建议用合适的加固液进行渗透加固,同时采用苯并三氮唑(BTA)、2-巯基苯并咪唑(MBI)、1-苯基-5-巯基四氮唑(PMTA)等进行缓蚀,丙烯酸树脂、氟碳树脂等封护,以阻断光、氧化剂和各种腐蚀介质继续与银基体发生变色反应。在文物库房存放或展出时一定要控制好保存环境,避免紫外线的照射,减少与氧气、二氧化碳、水蒸气等的接触,同时应避免与氯化物、硫化物、氮氧化物等一些腐蚀性物质接触。有条件的话,建议放置在温度18—20℃、相对湿度为40%—50%洁净稳定的惰性气体保存环境中,最大限度降低外界不利因素的影响。

三、结论

本工作综合采用多种分析测试手段对首都博物馆馆藏的四件银器锈蚀物进行分析,初步探讨了锈蚀物的形成原因,并提出了针对性的修复和存放建议。得出的重要结论如下。

第一,各银器文物发生腐蚀后,基

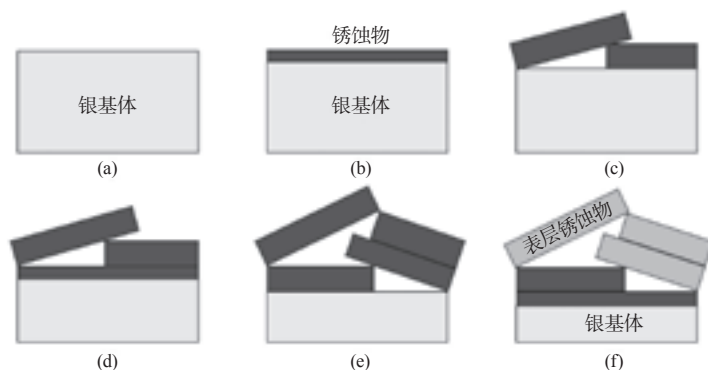


图17 银器锈蚀物的形成过程

体变粗糙疏松,表面覆盖着不同形貌的锈蚀物晶体颗粒。残银盆锈蚀区银含量仅为38.4%。明万贵墓和万通墓银锭腐蚀后灰黑色锈蚀的银含量均较高,均在79%以上。银执壶表面附着大量褐色疏松土锈,未检测到银元素。

第二,馆藏残银盆灰黑色锈蚀物为辉铜银矿及直硫铜银矿,万贵墓及万通墓银锭锈蚀物均为氯化银一角银矿,银执壶褐色土锈为方解石碳酸钙。馆藏残银盆的孔蚀洞以小孔洞居多,明万贵墓及万通墓银锭、银执壶锈蚀物晶粒以小粒径居多。拉曼光谱测试表明,残银盆和银执壶还吸附了土壤等外界环境或使用过程中残留的有机污染物。若环境污染物继续渗入银器结构薄弱点,随着时间的延长,硫化银和氯化银等锈蚀物厚度会不断增加,导致表面锈蚀物剥落,造成锈蚀进一步蔓延,直至本体的全部破坏。

第三,建议用机械方法去除表面浮着的遮盖纹饰的土锈等松软锈蚀。如前文所述,如果器物基体内部有害锈蚀程度较深,可用加固液进行渗透加固,同时进行缓蚀封护,以阻断各种腐蚀介质继续与银基体发生变色反应。在文物库房存放或展出时避免紫外线的照射,减少与氧气、二氧化碳、水蒸气等的接触。同时应避免与氯化物、硫化物、氮氧化物等一些腐蚀性物质接触。建议放置在温度18—20℃,相对湿度为40%—50%洁净稳定的惰性保存环境中,最大限度降低外界不利因素的影响。

致谢:本研究受到北京市文物局“一对一”科研帮带“无损科技检测技术在金属文物(青铜器、金银器)制作工艺中的研究”课题资助。感谢课题负责人首都博物馆赵瑞廷研究馆员在研究中的悉心指导。

参考文献

- [1] 黄盛璋. 论中国早期(铜铁以外)的金属工艺[J]. 考古学报, 1996(2): 143-164.
- [2] 齐东方. 中国早期金银器研究[J]. 华夏考古, 1999(4): 68-85.
- [3] 马菁毓, 张可, 程博, 等. 福建唐代陈元通夫妇墓出土银质文物的微观结构分析[J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21(3): 59-66.
- [4] 朱铁权, 王宏, 陈兆镜, 等. 重庆忠县翠屏山崖墓群出土晋代金银器的分析研究[J]. 江汉考古, 2011(18).
- [5] 崔剑峰, 刘爽, 魏东, 等. 中国乌银工艺的首次发现和初步研究[C]//吉林大学边疆考古研究中心. 边疆考古研究(第7辑). 北京: 科学出版社, 2008(7): 314-321.
- [6] BASTIDAS D M, CANO E, GONZÁLEZ A G, et al. An XPS study of tarnishing of a gold mask from a pre-Columbian culture[J]. Corrosion Science, 2008, 50(6): 1785-1788.
- [7] YANG C J, LIANG C H, WANG P, et al. Investigation of the tarnish film on the surface of commemoration silver coin[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(4): 629-632.
- [8] 安志敏. 北京西郊董四墓村明墓发掘记——第一号墓[J]. 科学通报, 1951(12): 1250-1255.
- [9] 郭存仁. 明万贵墓清理简报[C]//北京市文物研究所. 北京文物与考古: 第三辑. 北京: 北京旅游出版社, 1992.
- [10] WATERHOUSE G I N, BOWMAKER G A, METSON J B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FTIR and Raman spectroscopic study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001, 3(17): 3838-3845.
- [11] GOUADEC G, COLOMBAN P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2007, 53(1): 1-56.
- [12] MATINA I, WIESINGER R, JEMBRIH-SIMBUERGER D, et al. Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database[J]. E-Preservations science, 2012(9): 1-8.
- [13] MATINA I, WIESINGER R, SCHEREINER M. Micro-Raman investigation of early stage silver corrosion products occurring in sulfur containing atmospheres[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44(5): 770-775.
- [14] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [15] 高晓阳. 馆藏银器的保护研究[C]//中国文物保护技术协会, 重庆市文化遗产研究院. 中国文物保护技术协会第九次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2018.
- [16] 方景礼, 蔡孜. 镀银层的变色与防护——机理与方法[J]. 中国科学(B辑), 1988(5): 473-480.
- [17] GRAEDEL T E, KAMMLOTT G W, FRANEY J P. Carbonyl sulfide: Potential agent of atmospheric sulfur corrosion[J]. Science, 1981, 212(4495): 664-669.
- [18] 张丽丽, 王振尧, 韩薇. 银的变色及抗变色研究[J]. 装备环境工程, 2007(1): 4-10.
- [19] 潘晓通. 博物馆预防性保护研究之一: 银器的腐蚀及应对措施[J]. 文物保护与考古科学, 2006(4): 62.
- [20] VOLPE L, PETERSON P J. The atmosphere sulfidation of silver in a tubular corrosion reactor[J]. Corrosion Science, 1989, 29(10): 1179-1196.
- [21] 王菊琳, 栾莉, 张治国, 等. 模拟宋代银制品在NaCl溶液中的腐蚀行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1418-1422.
- [22] 李贤成. 镀银防变色处理[J]. 材料保护, 2002(11): 61-62.
- [23] 沈勇, 张惠芳, 王黎明, 等. 银器的变色和防护技术[J]. 上海工程技术大学学报, 2005(2).
- [24] 周浩. 引起银器文物腐蚀变色的主要原因[N]. 中国文物报, 2007-12-07(8).