

## 故宫养心殿门窗玻璃的科学分析研究

曲亮<sup>1</sup> 杨波<sup>2</sup> 庄立新<sup>1</sup> 陈坤龙<sup>2</sup> 赵鹏<sup>1</sup>

(1. 故宫博物院, 北京, 100009; 2. 北京科技大学, 北京, 100083)

**摘要** 平板玻璃为清代中西交流的重要例证, 在清代宫廷多处建筑门窗中得到了广泛的应用。本文采用便携X射线荧光能谱仪对养心殿门窗的16件平板玻璃进行了原位检测分析。结果显示, 其中两件样品为铅玻璃体系, 其他14件样品均为钠(钾)钙体系, 生产时间均为19世纪后半叶之后。不同殿座, 相同殿座不同方位的平板玻璃成分存在相近或不同的状态, 成分的不同可能与其生产年代及生产原料和工艺的不同有关。

**关键词** 故宫 清代 平板玻璃 生产年代 原料

### 引言

养心殿为清宫内一处重要建筑(图1), 其位于内廷西南, 北接西六宫, 南邻御膳房。正对乾清宫西庑间的月华门, 其优越的地理环境非常适合皇帝日常生活和处理朝政, 自雍正帝起几乎取代了乾清宫<sup>[1]</sup>。康熙帝解除海禁后, 西方物品陆续传入中国, 其中包括钟表、珐琅、玻璃等。养心殿作为主要的皇帝生活区域, 也出现了大量的西方物品。据《各作成做活计清档》, 在雍正元年十



图1 养心殿正殿外景

月初一，记有在养心殿后寝宫“穿堂北旁东西窗安玻璃两块”的谕旨（《养心殿造办处史料辑览》第一辑：雍正朝），这应是宫内最早安装玻璃的记载。随着中西交流的日益频繁，平板玻璃的使用逐渐普遍起来。但国内平板玻璃的研究主要集中于探讨其在清代的使用及中西交流问题，目前关于平板玻璃的成分、工艺等性质的相关研究开展不足。考虑到养心殿的平板玻璃无法拆卸或取样分析，本文采用便携设备，在现场对其进行原位无损分析，积累相关数据，通过对数据的解析与对比，为我们能够深入认识清宫平板玻璃的属性及其历史、文化意义提供有利的信息，同时也有益于故宫古建筑的科学认知与保护。

## 1 实验样品与分析方法

本文以故宫养心殿不同殿座的门窗平板玻璃和镜子玻璃为研究对象（图2），样品详情见表1。不同殿座的分布位置见图3。

使用美国布鲁克公司型号为Tracer3-SD型便携式X射线荧光能谱仪（p-XRF）对玻璃样品进行主次量和微量元素的分析检测。主量元素检测时使用真空泵让仪器内部处于真空环境，样品基本贴着测试窗口，管电压15.00kV，管电流55.00 $\mu$ A，检测活时间为300s，利用仪器自带的曲线对主量元素进行定量分析；微量元素检测添加12mAl+1mTi滤片，非真空环境，管电压40.00kV，管电流10.30 $\mu$ A，检测活时间为300s，利用仪器自带的曲线对微量元素进行定量分析。

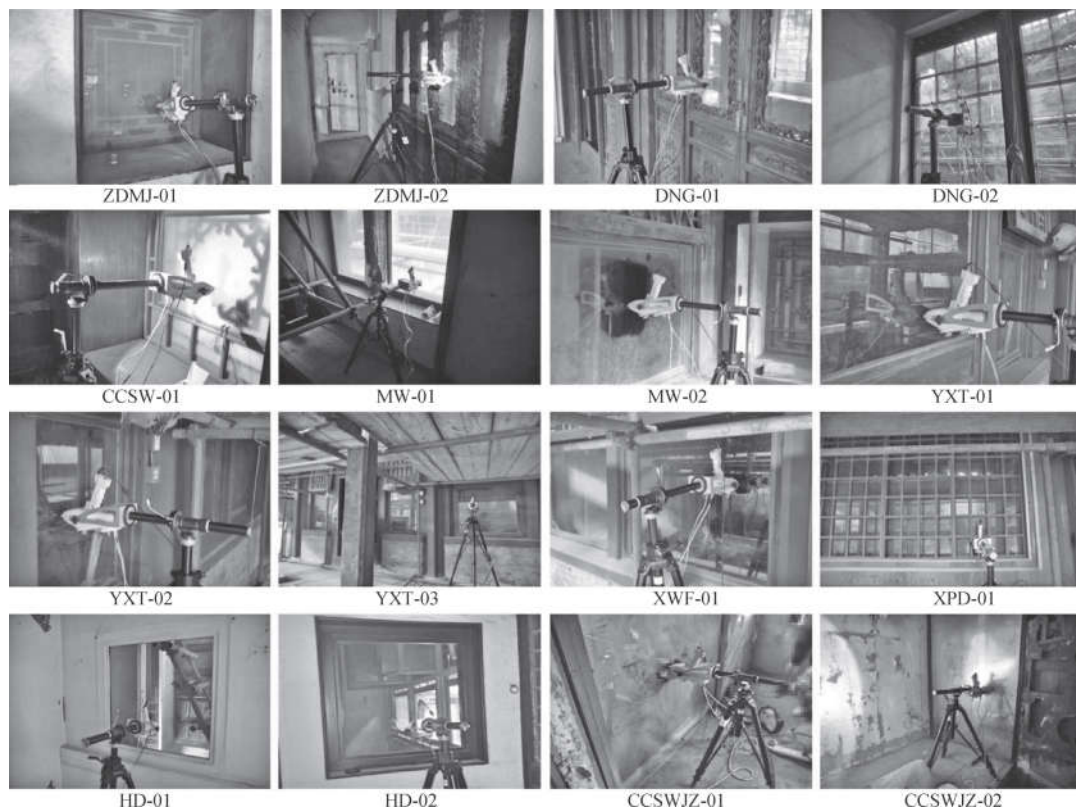


图2 养心殿测试的平板玻璃样品

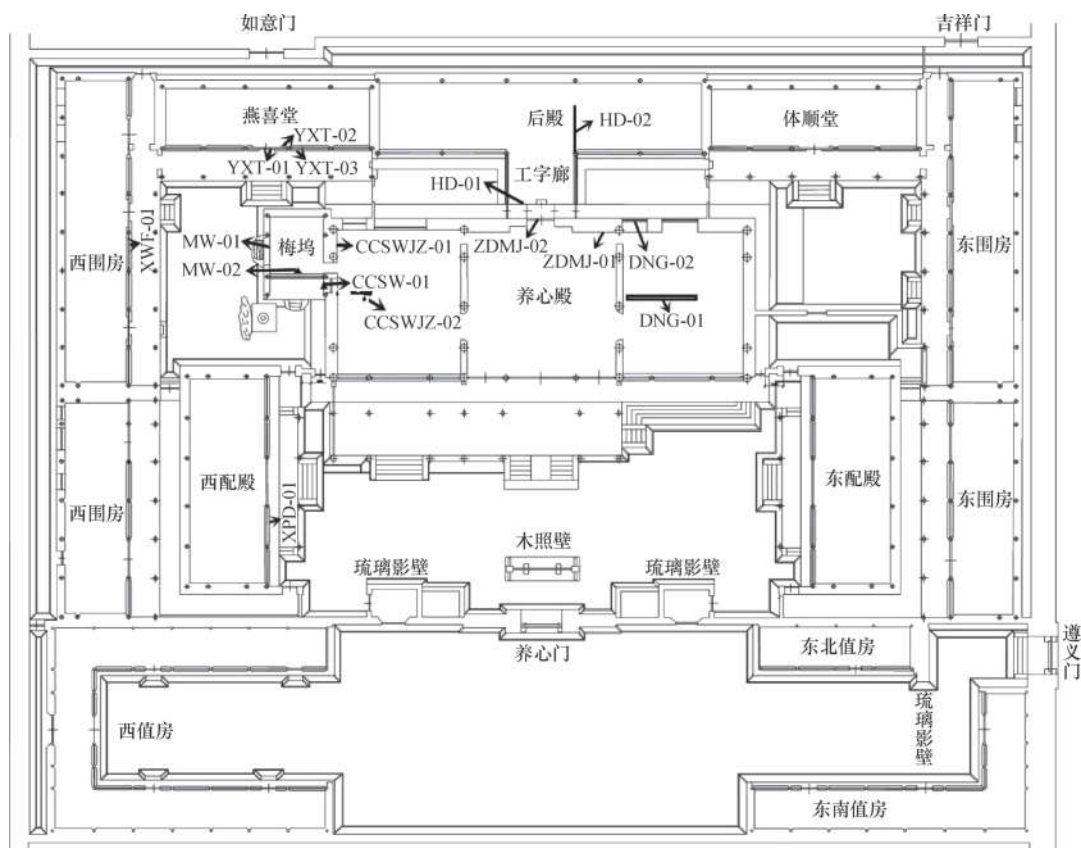


图3 故宫养心殿测量区域示意图

表1 故宫养心殿实验样品详情

样品号	样品位置	颜色及透明度	尺寸/cm			年代*
			长	宽	厚	
ZDMJ-01	养心殿正殿明间后檐东窗	无色磨砂不透明	75	75	—	年代不确定
ZDMJ-02	养心殿正殿明间后檐竹式隔栅	无色透明	118	39.5	—	1874年(同治十三年)
DNG-01	养心殿东暖阁中间碧纱橱	无色透明	40	134.5	—	1874年(同治十三年)
DNG-02	养心殿东暖阁西间后檐玻璃屉窗	无色透明	83	175	—	1893年(光绪十九年)
CCSW-01	养心殿长春书屋西墙玻璃	无色磨砂不透明	83	50	—	年代不确定
MW-01	养心殿梅坞西山墙窗户玻璃	无色透明	173.5	140.5	—	年代不确定
MW-02	养心殿梅坞前檐玻璃屉窗	无色透明	149	76	—	年代不确定
YXT-01	养心殿燕喜堂明间风门玻璃	无色透明	86	77.6	—	1874年(同治十三年)
YXT-02	养心殿燕喜堂明间风门东侧玻璃	无色透明	56	77.6	—	1861年(咸丰十一年)
YXT-03	养心殿燕喜堂东次间前檐窗西扇玻璃	无色透明	93.7	77.6	—	1861年(咸丰十一年)
XWF-01	养心殿西围房北起第五间前檐窗南扇玻璃	无色透明	100.7	79.5	—	同治时期(1862~1874年)

续表

样品号	样品位置	颜色及透明度	尺寸/cm			年代*
			长	宽	厚	
XPD-01	养心殿西配殿南次间前檐南扇屉窗玻璃	无色透明	—	—	—	1873年后（同治十二年后）
HD-01	养心殿后殿工字廊南隔断西方窗玻璃	无色透明	70.6	70.6	—	年代不确定
HD-02	养心殿后殿明间西缝嵌扇南侧方窗玻璃	无色透明	79.7	79.7	—	1871年后（同治十年后）
CCSWJZ-01	长春书屋北间西墙镜子		135	198.5	—	1773年（乾隆三十八年）
CCSWJZ-02	长春书屋矮床南墙镜子		96.5	157.5	—	乾隆时期

\*表示古建部庄立新依据现有档案资料初步判断结果，进一步研究工作正在进行中。

## 2 分析检测结果

在分析的16件平板玻璃样品中，我们发现两件玻璃样品图谱中铅（Pb）的峰强很高，这两件样品编号为CCSW-01和HD-01，图4和图5分别为这两件玻璃样品的分析图谱，从图谱中可以看出铅为主要成分，因此我们认为这两件玻璃为铅玻璃。由于超出定量分析范围，本文仅对这两个铅玻璃进行定性讨论。表2和表3分别为其他14件玻璃样品的主次量、微量元素组成表。

表2 14件平板玻璃的主次量元素组成（wt%）

序号	样品编号	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
1	ZDMJ-01	1.00	2.16	2.49	84.27	0.92	8.44	0.10	0.05	0.08
2	ZDMJ-02	0.92	2.86	2.51	83.82	0.93	8.15	0.18	0.05	0.09
3	DNG-01	1.01	1.26	1.30	80.72	0.02	14.65	0.26	0.04	0.24
4	DNG-02	0.99	1.44	2.85	83.93	0.96	8.98	0.24	0.04	0.08
5	CCSWJZ-01	0.98	1.93	2.32	73.80	6.53	13.23	0.10	0.03	0.59
6	CCSWJZ-02	0.48	2.27	1.79	84.27	3.78	6.51	0.13	0.00	0.27
7	MW-01	1.00	1.49	0.81	81.03	0.00	15.06	0.00	0.03	0.07
8	MW-02	1.02	1.72	2.78	84.05	1.16	8.54	0.09	0.07	0.08
9	YXT-01	0.93	1.26	0.97	81.78	0.00	14.45	0.00	0.03	0.07
10	YXT-02	0.93	1.95	0.93	81.85	0.00	13.65	0.10	0.02	0.07
11	YXT-03	0.56	2.05	1.05	89.76	0.00	5.98	0.00	0.01	0.08
12	XWF-01	0.92	1.08	0.98	82.53	0.00	13.88	0.00	0.03	0.07
13	XPD-01	1.02	1.11	2.87	84.78	1.14	8.41	0.02	0.07	0.08
14	HD-02	1.02	1.57	0.90	80.78	0.00	15.14	0.03	0.01	0.07

表3 14件平板玻璃的微量元素组成 (ppm)

序号	样品名称	Cr	Ba	Cu	Ni	Zn	Pb	As	Sr	Zr
1	ZDMJ-01	0.0080	0.0000	0.0000	0.0011	0.0000	0.00	0.0000	0.0042	0.0153
2	ZDMJ-02	0.0073	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.00	0.0000	0.0036	0.0148
3	DNG-01	0.0030	0.0000	0.0027	0.0009	0.0287	0.01	0.0396	0.0078	0.0038
4	DNG-02	0.0066	0.4516	0.0000	0.0012	0.0000	0.00	0.0002	0.0216	0.0089
5	CCSWJZ-01	0.0000	0.0000	0.0009	0.0014	0.0007	0.00	0.0003	0.0654	0.0034
6	CCSWJZ-02	0.0006	0.0000	0.0000	0.0011	0.0013	0.00	0.0050	0.0168	0.0034
7	MW-01	0.0074	0.0000	0.0000	0.0000	0.0108	0.01	0.2552	0.0036	0.0009
8	MW-02	0.0080	0.0000	0.0000	0.0012	0.0000	0.00	0.0002	0.0040	0.0189
9	YXT-01	0.0074	0.0000	0.0000	0.0000	0.0121	0.01	0.2587	0.0035	0.0011
10	YXT-02	0.0076	0.0000	0.0042	0.0013	0.0030	0.00	0.0003	0.0100	0.0045
11	YXT-03	0.0090	0.0000	0.0477	0.0004	0.0063	0.01	0.0826	0.0083	0.0020
12	XWF-01	0.0084	0.0000	0.0000	0.0009	0.0000	0.00	0.0000	0.0093	0.0046
13	XPD-01	0.0086	0.0000	0.0016	0.0011	0.0001	0.00	0.0003	0.0042	0.0182
14	HD-02	0.0073	0.0000	0.0000	0.0006	0.0082	0.01	0.1082	0.0060	0.0026

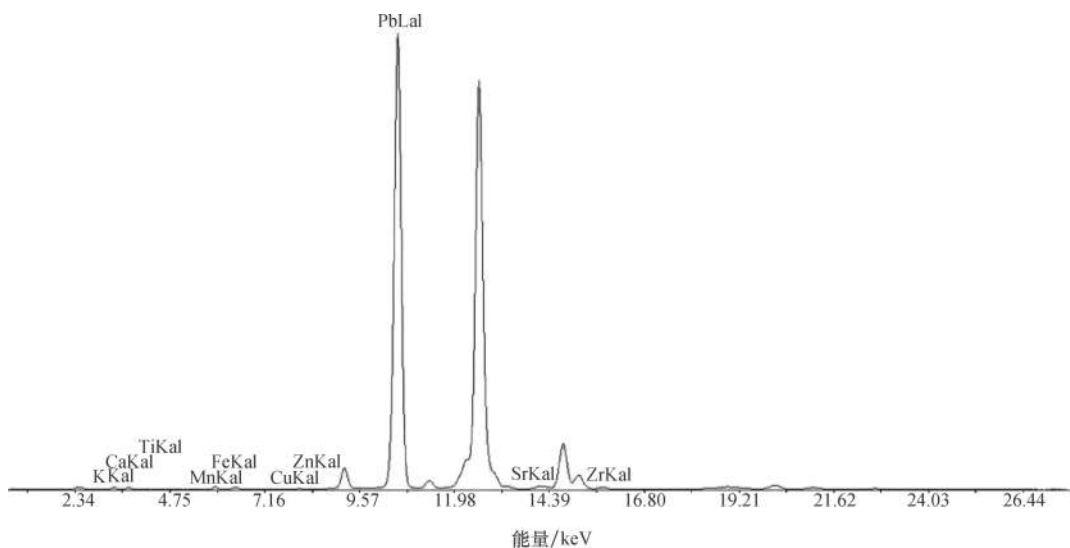


图4 CCSW-01样品的X射线荧光图谱

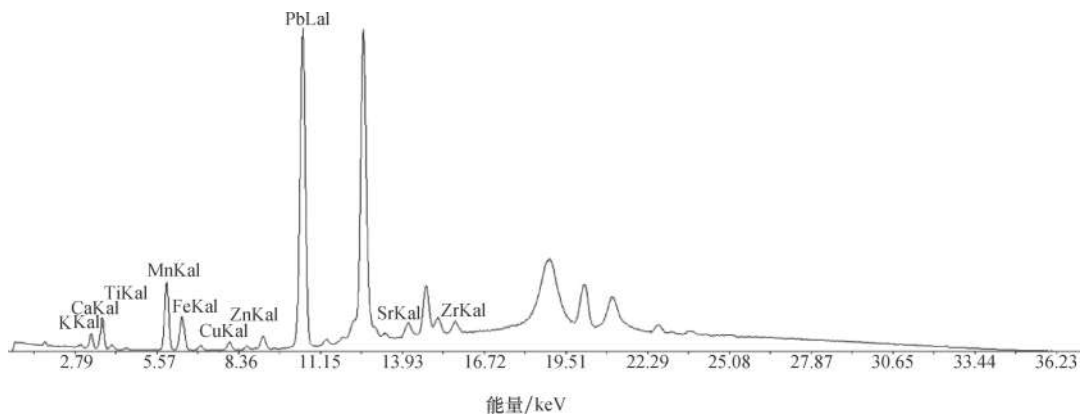


图5 HD-01样品的X射线荧光图谱

从图4、图5和表2、表3数据可知,除CCSW-01和HD-01为2件铅玻璃外,其余14件均为钠(钾)钙玻璃。钠(钾)钙玻璃中 $\text{SiO}_2$ 含量很高,均在70%以上; $\text{CaO}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 是主要的助熔剂,含量有一定的不同。14件样品中均含有1%~3%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,含有少量的 $\text{MnO}$ 和 $\text{As}$ ,着色元素含量( $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$ 等)均较低。

从表2和表3的分析数据可知,实验所测不同殿座的平板玻璃存在差异,正殿明间测量的两件平板玻璃成分相近,均含有中等含量的 $\text{CaO}$ (约8%)。长春书屋的两面镜子有一定区别,CCSWJZ-01的 $\text{K}_2\text{O}$ 含量和 $\text{CaO}$ 含量均高于CCSWJZ-02。梅坞两件玻璃样品均不相同,MW-01的 $\text{CaO}$ 和 $\text{As}$ 含量高于MW-02,且MW-02样品成分与正殿明间的两件样品相近。东暖阁两件样品的成分存在一定的差异,DNG-02样品与正殿明间样品和梅坞2号样品相近。燕喜堂三件样品存在一定区别,YXT-03样品的 $\text{CaO}$ 含量明显低于其他两件样品,着色元素 $\text{CuO}$ 含量较其他相对较高。XWF-01号样品与HD-02样品成分相近,均比XPD-01号样品的 $\text{CaO}$ 含量高。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 玻璃的分类及组成特征

本文利用SPSS(Statistical Package for Social Sciences)软件对14件平板玻璃的荧光数据进行聚类分析。由于平板玻璃样品中轻元素( $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ )受真空影响大,虽然测试时使用了真空泵,但这两个元素的特征能量较小,穿透能力弱,测试效果不佳,故在数据处理时,使用主次量元素中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 七个组分含量作为变量,将每个样品作为一个事件。使用中位数聚类法、平方Euclidean距离的方法对14组样品数据进行系统聚类分析得到树形图(图6)。

由图6可知,可将14件平板玻璃分为三组。

a组:样品编号为MW-01、HD-02、DNG-01、YXT-01、XWF-01、YXT-02。此组的组分特点为无 $\text{K}_2\text{O}$ 、高 $\text{CaO}$ (>13%)。此组样品中MW-01、YXT-01的 $\text{As}$ 含量较高(>0.2%),玻璃生产过程中澄清剂应为 $\text{As}$ 的氧化物,生产时间可能为1830~1870年<sup>[2]</sup>,YXT-01为1874年安装,与我们推断的玻璃生产时间较接近。该组其他样品含有较低或不含有 $\text{As}$ ,澄清剂可能使用了其他原料。DNG-01的 $\text{MnO}$ 含量较高,该样品使用的脱色剂应为含 $\text{Mn}$ 氧化物。

b组:样品编号为ZDMJ-01、ZDMJ-02、MW-02、DNG-02、XPD-01、CCSWJZ-02、YXT-03。该组又可分为3个小组,b1组为ZDMJ-01、ZDMJ-02、MW-02、DNG-02、XPD-01,含有约1%的 $\text{K}_2\text{O}$ 含量,约8%的 $\text{CaO}$ 含量,几乎不含有 $\text{As}$ ,依据Dungworth<sup>[3]</sup>的研究,19世纪后半叶玻璃生产中加入一定量的硝酸钾用来替代 $\text{As}$ 的氧化物作为澄清剂发挥作用,由此可推断此组样品均为19世纪后半叶生产的平板玻璃。由样品的背景信息可知ZDMJ-01、ZDMJ-02两件平板玻璃均为1873年安装,DNG-02为1893年安装,这几件均与我们推断年代相近,而MW-02、XPD-01安装年代不详,但依据其成分特征,可初步推断为19世纪后半叶生产。DNG-02的钡含量最高(>0.4%),推测玻璃生产时可能加入了某种含钡的原料。b2组为CCSWJZ-02,该样品含有中等含量的 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{CaO}$ 。b3组为YXT-03,该样品的特征为无 $\text{K}_2\text{O}$ 含量, $\text{CaO}$ 含量偏低。

c组:样品编号为CCSWJZ-01,该组含有相对较高的 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{CaO}$ 含量。CCSWJZ-01和b2组的



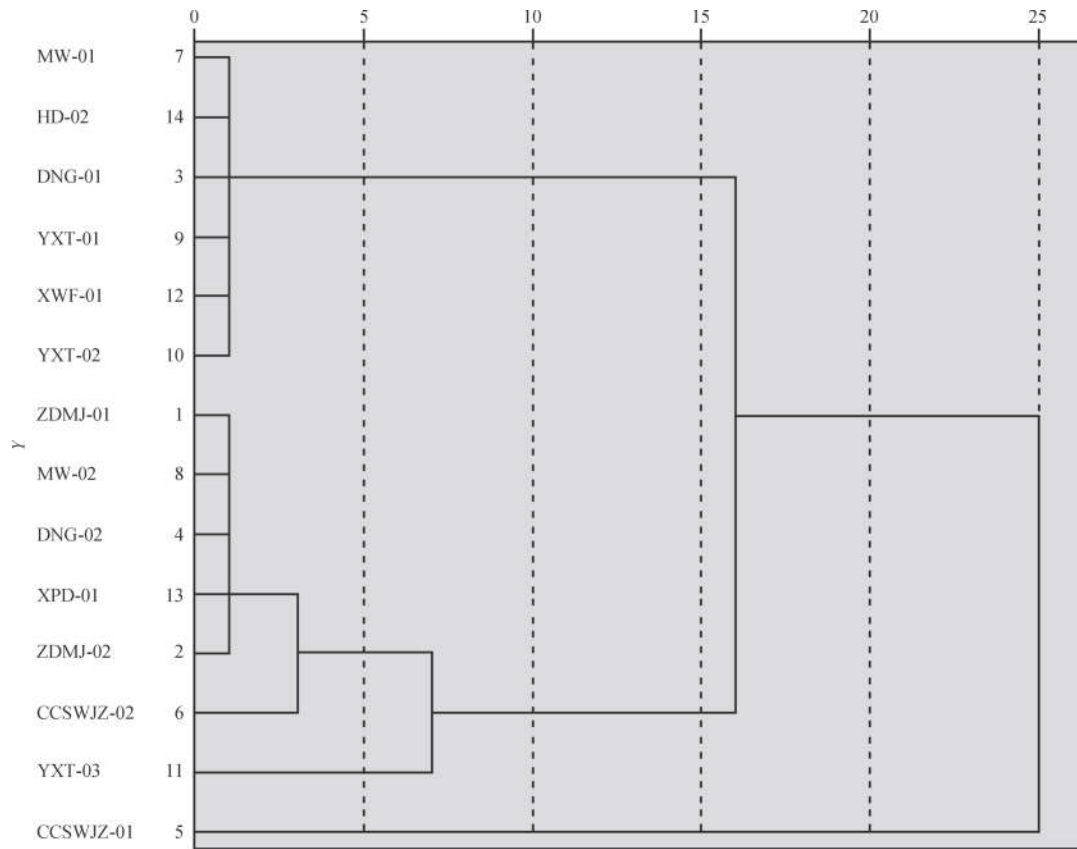
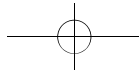


图6 平板玻璃的荧光数据聚类图

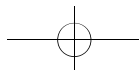
CCSWJZ-02均为乾隆时期安装的镜子，二者成分上虽存在一定的差异，但两件样品中均有一定的MnO含量，由此判断玻璃生产中使用的脱色剂与DNG-01相似，应为含Mn氧化物。

所有16件养心殿门窗玻璃样品的荧光图谱中磷的特征峰强非常低，根据此推测这些玻璃在生产时，所用的助熔剂中可能没有草木灰。由Dungworth对英国平板玻璃的研究<sup>[4]</sup>可知，平板玻璃的成分中无磷含量，玻璃生产时使用的助熔剂为路布兰纯碱，时间为1835年路布兰纯碱大量用于平板玻璃生产后。因此，我们谨慎推断养心殿平板玻璃生产时使用的助熔剂有可能为纯碱，时间为1835年后。DNG-01、DNG-02的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>较高，可能是玻璃生产时使用的石英原料洁净度较差。

综上分析，养心殿尚在使用的不同殿座的门窗平板玻璃中，除正殿明间的两件平板玻璃成分相近，推测为同一时间，同一批次、同一产地生产。除此之外，其他殿座不同方位门窗所使用的平板玻璃生产原料、工艺、年代均存在一定的差异。

### 3.2 铅玻璃的讨论

前文提及，本文的实验样品中CCSW-01和HD-01为铅玻璃，为探讨这两件铅玻璃原料的异同性，我们将其图谱进行对比，结果见图7。从图7中可以看出，两件铅玻璃元素组成含量差异较大，



CCSW-01的Pb含量明显高于HD-01，而其Si、Ca、Mn、Fe元素含量则较HD-01低，但两件样品的K含量相当，二者成分之间的差异应源于不同的原料或原料配方。在测试中，我们发现两件样品在透光性上也有区别，CCSW-01为磨砂玻璃（图8），该地方对面为一张矮床，可能为休息地方，使用磨砂玻璃可能与该地的作用有关。HD-01为同治时期（1862~1874年）安装，窗玻璃较透明，但在玻璃内部可见一些圆形小气泡（图9，该图是在玻璃后方的一段距离放上黑白条纹木板，使用相机在玻璃前面合适的距离处透过平板玻璃拍摄黑白条纹得到的气泡图），可能是由于此件玻璃中铅含量较低，玻璃生产中加入铅，主要作用为降低玻璃生产时的温度黏度，铅含量低可能导致玻璃生产过程中玻璃的流动性较差<sup>[5]</sup>，产生了一些小气泡。

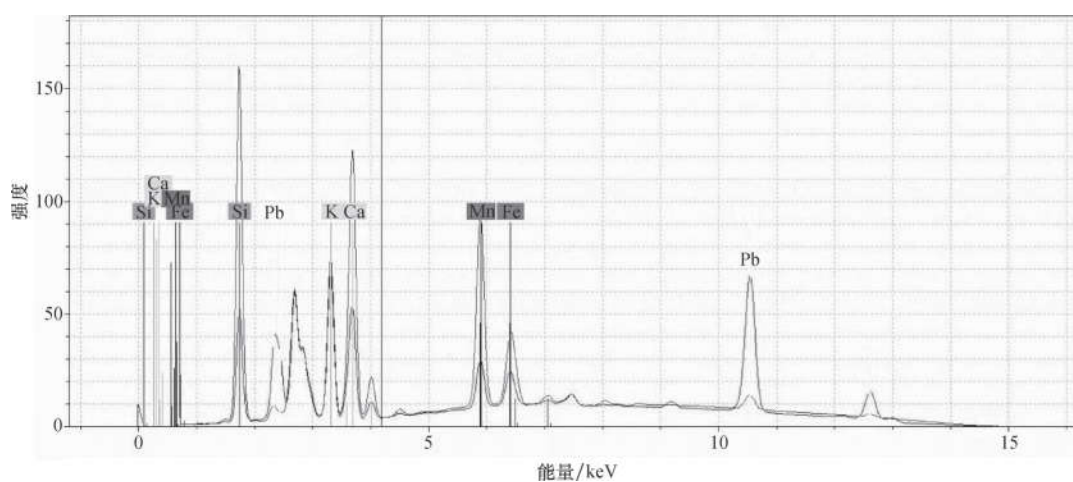


图7 两件铅玻璃图谱对比图



图8 CCSW-01窗玻璃



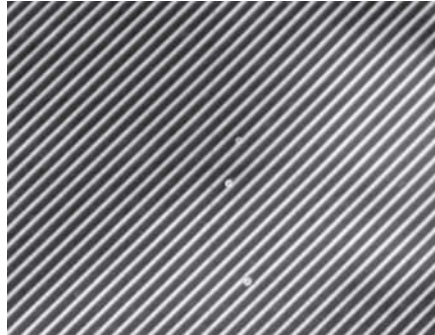


图9 养心殿后殿工字廊南方窗玻璃中可明显见到的圆形小气泡

## 结 语

本文对故宫养心殿门窗玻璃进行了原位无损分析测试,分析结果表明,所测的16件玻璃中,长春书屋的磨砂玻璃和后殿的其中一件玻璃为铅玻璃,其余均为钠(钾)钙玻璃。养心殿不同殿座使用的门窗平板玻璃元素组成存在一定的差异,说明这些玻璃的生产原料、工艺、时代存在一定的差异。

致谢:本文特别感谢故宫博物院科研课题资助(课题编号:KT2015-11),以及北京大学考古文博学院邹非池先生在实验过程中的帮助。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 郭福祥.康熙时期的养心殿.故宫博物院院刊,2003,(4):30-34.
- [ 2 ] Dungworth D. The value of historic window glass. The Historic Environment: Policy & Practice, 2011, 2(1): 21-48.
- [ 3 ] Dungworth D, Wilkes R. Wentworth Castle Conservatory, Stainborough, South Yorkshire: Chemical Analysis of the Flat Glass. English Heritage, 2010.
- [ 4 ] Dungworth D. Chatsworth house greenhouse, chatsworth, derbyshire. An investigation of the flat glass. Research Department Report, 2009, 90: 2009.
- [ 5 ] [https://en.wikipedia.org/wiki/Lead\\_glass](https://en.wikipedia.org/wiki/Lead_glass).