

大气污染物对白酒瓶烤标颜色的影响

杨齐

(四川普什醋酸纤维素有限责任公司, 四川 宜宾 644300)

摘要: **目的** 研究白酒玻璃瓶烤标变色的原因。**方法** 抽取相关车间里的大气与污水做 GC-MS 分析, 对烤标涉及的玻璃瓶进行成分分析, 以及 X 射线荧光光谱 (XRF) 与 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 对丝印玻璃釉和纸张进行热重分析 (TGA), 并做 SO₂, NO_x 熏蒸试验。**结果** 玻璃釉料含淡黄色 PbO, 经历 560~580 °C 高温烤标后出现显色反应, 形成鲜红色 Pb₃O₄。烤标上贵金属区域的亮度与有机物能否完全烧掉有关。烧烤后形成的红色图案区域 (红区) 中的 Pb₃O₄ 与大气中的 SO₂ 或 NO_x 反应变成棕黑色的 PbO₂ 而变色, 这就是玻璃瓶烤标变色的原因。**结论** 烤标上红区变色与大气污染物 SO₂, NO_x 有关。在带烤标的白酒包装生产、储存与使用过程中, 选址应远离重污染、潮湿区域。包装印刷材料应做耐 SO₂ 与 NO_x 的筛选测试。

关键词: 玻璃瓶; 烤标; 玻璃釉; 变色; 二氧化硫; 氮氧化物

中图分类号: TS851⁺.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)21-0172-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.21.024

Effect of Air Pollutants on the Color of Ceramic Decoration of Liquor Bottle

YANG Qi

(Sichuan Pacetati Co., Ltd., Yibin 644300, China)

ABSTRACT: The work aims to study the cause of discoloration of liquor glass bottle with ceramic decoration. The atmosphere and sewage around the workshop were extracted for GC-MS analysis. The related glass bottles with ceramic decoration were analyzed for composition by x-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and photoelectron spectroscopy (XPS). The screen printing enamel and paper used were subject to thermogravimetric analysis (TGA), and the SO₂ and NO_x fumigation test was performed. The enamel contained light yellow PbO, which showed chromogenic reaction after fired at 560-580 °C and formed red Pb₃O₄. The brightness of the precious metal area on the bottle was related to whether the organic matter could be completely burned out. The red Pb₃O₄ in the red area on the bottle reacted with SO₂ or NO_x to produce brown black PbO₂, causing discoloring. Therefore, the discoloration of ceramic decoration on the liquor glass bottles is found to be related to the atmospheric pollutant SO₂, and NO_x. In the production, storage and use of liquor packaging with ceramic decoration, the location is kept away from heavily polluted and humid areas. Packaging and printing materials are screened for resistance to SO₂ and NO_x.

KEY WORDS: glass bottle; ceramic decoration; glaze; discoloration; sulfur dioxide; nitrogen oxide

容器釉用于白酒包装行业, 可将装饰图案或标签通过丝印或喷涂到容器上。釉指很细的着色剂, 如金属氧化物粉末或无机粉末、助熔剂等分散在聚合物浆

料中形成的玻璃釉料^[1] (Glaze), 便于丝印。在低温闭式烤炉中, 工艺温度 t_f 在 500~600 °C 间维持一定时间烧除有机物, 色釉就烧结在玻璃瓶表面上, 这一

收稿日期: 2020-03-10

作者简介: 杨齐 (1963—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料深加工、化工、机械与企业管理。

过程称为烤标或烤花 (Firing)。期间, 标签上淡黄色图案经烧烤后转变为醒目的鲜红色。烤花在陶瓷、玻璃器皿上被广泛应用, 风惊缺陷等工艺质量方面^[2-4]问题的报道文献较多, 未见色变方面的文献。

在冬天, 常发现白酒玻璃瓶烤标红色图案区 (简称红区) 大面积变色, 贵金属装饰区 (简称贵金区) 从烤标炉出来后发现轻微发黄、失去光泽现象。对此一直苦无方向, 偶然发现仓库内部有一打开的下水道井, 以此为中心, 靠得越近的烤标变色越重, 表明变色可能与下水道里冒出的物质有关, 因此进行了模拟试验。将烤标瓶放置在污水处理厂的硫酸池上方, 2~3 h 后即变色; 放置在临近区域下水道里, 变色速度比污水处理厂稍慢; 放置在临近锅炉房的包装车间也变色; 放置在距离出问题的车间约 1 km 外的小河沟下水道也出现变色。综上, 特意抽取了污水处理厂、下水道的空气样本和污水样本进行了气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 等分析。

1 实验

1.1 样品

样品: 白酒玻璃瓶, 500 mL, 宜宾本地公司生产; 玻璃丝印釉、金膏与油墨, 分别购自英国、德国与国内的公司; 印刷纸张, 购自德国、韩国的公司; 空气、污水样本, 用空氧气袋抽取出问题的仓库下水道空气, 用锥形瓶装污水处理厂的污水样本。

1.2 仪器与测试方法

1) 空气和污水样品进行 GC-MS 分析, 仪器型号为 5977B MS 和 7890B GC, Agilent Technologies 公司生产。检测方法为 JY/T 003 与 GB/T 15481。

2) 对金膏、油墨、纸张进行热重分析 (TGA), 仪器型号为 TGA7, Perkin-Elmer 公司生产。测试气氛为空气, 升温速度为 10 °C/min。

3) 对金膏进行 X 射线荧光光谱 (XRF) 分析, 仪器为 Axios 公司生产。先用 Mini mill 研磨 300 s, 用硼酸镶边垫底压制成 ϕ 40 mm 的圆片, 再用 XRF 光谱仪进行无标样分析。

4) 烤标瓶 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 仪器型号为 XSAM800, Kratos 公司生产。

5) 玻璃瓶成分按 GB/T 1347—2008《钠钙硅玻璃化学分析方法》进行分析。

1.3 SO₂, NO_x 模拟测试

1) 烤标耐 SO₂ 腐蚀测试。将玻璃瓶烤标部分切下, 放入 5000 mL 干燥器中, 再在干燥器中放置一个装有 0.04 g 硫代硫酸钠的小烧杯, 往烧杯中加入 0.5 mL 浓度 1 mol/L 的硫酸, 即慢慢产生 SO₂。将干燥器迅速盖好, 然后在室温下放置, 每隔 1 h 将样品从干燥器里取出, 检查变色情况。

2) NO_x 腐蚀测试。类似于 SO₂ 腐蚀测试, 在干燥器中放置 100 mL 烧杯, 内加 30 mL 硝酸, 往烧杯中加 1 g 铜片, 即产生 NO_x。

2 结果与讨论

为分析烤标变色原因, 对烤标涉及的原材料 (包括玻璃瓶、纸张和丝印油墨) 进行了测试。

2.1 玻璃瓶

玻璃瓶成分见表 1。主要成分是无定型 SiO₂, 熔点高达 2000 °C, 须加入助熔剂如碱金属氧化物碳酸钠或碳酸钾, 使熔融温度降低至 1000 °C 左右。碳酸钠使玻璃可溶, 须加入第 3 组分碱土金属如 MgO, CaO 等。CaO 可保持玻璃的不溶性, 用量不足时玻璃开裂^[5]。MgO 可阻止玻璃失透延长使用寿命, 也可以抵消原料中的发色物质如 Fe₂O₃ 的颜色, 起脱色作用。表 1 中 C 样瓶耐稀酸不合格, 从分析结果看是钠、钾

表 1 玻璃瓶成分分析结果
Tab.1 Composition analysis results of glass bottles

序号	检测项目	质量分数/%			参考指标	各组分的作用
		H1 瓶	NH1 瓶	C 瓶		
1	SiO ₂	74.03	73.57	71.48	70~74	玻璃主要成分
2	CaO	8.29	7.04	6.04	8~12	稳定剂
3	MgO	0.65		1.33	8~12	脱色剂
4	Fe ₂ O ₃	0.027		0.036	1.5~2.0	杂质
5	Al ₂ O ₃	2.08		1.17	1.5~2.0	
6	K ₂ O	2.10		0.89	13~16	助熔剂
7	Na ₂ O	12.19	13.39	19.12	13~16	助熔剂
8	耐稀酸侵蚀	合格	合格	不合格		

助熔剂过多。表 1 中看不出玻璃中存在可变色的物质, 于是对烤标涉及的原材料(如纸张、油墨)进行了分析。

2.2 烤标丝印油墨

所有有机物在 t_f 为 560 ~ 580 °C 下均应被烧掉, 因此对所有丝印油墨作 TGA, 结果见表 2。油墨在 TGA 测试出现恒定质量后的温度 t_h , 高于烤标工艺温度 t_f 上限(580 °C)时, 油墨中的有机物会燃烧不完全, 烤标有轻微发褐的可能, 也会影响光泽度。由表 2 可知, 白金膏 G0、黄金膏 A 与黄金膏 G 不适应选定的烤标工艺温度。

2.3 印刷纸张分析

印刷标签纸的 TGA 结果见表 3。残留物就是纸张中的无机填料, 含量均基本相同, 且 t_h 远低于 t_f , 因此纸张中的有机物在 t_f 下能完全烧除, 不会引发贵金属的色相、色泽问题。

2.4 玻璃瓶烤标

取玻璃瓶烤标上发黑、发褐的区域样品进行 XPS 分析, 结果见表 4。XPS 能探测玻璃表面数微米深的区域, 检测极限的质量分数为 1%。

在铂金区并没有检测到 Pt, 而只检测到 Au, 见表 4。铂金膏中 Au 的质量分数为 6.3%, 而 Pt 质量分

数只有 0.75%, 低于仪器可探测范围, Pt 在其中只起调色作用。陶瓷工业中的饰金工艺历史悠久^[6], Au 可以用许多金属来调成白、黄和红色, 是高档次陶瓷、玻璃制品的装饰方法^[7]。Au 不比 Pt 活泼, 纯金是所有金属中最不活泼的, 不与氧气反应因此不会生锈和失去光泽。Pt 的热膨胀系数与钠钙玻璃相似, 因而适合装饰白酒玻璃瓶, 也不会氧化而失去光泽。当 Pt 的价格升到比 Pd 高时, 经常用 Pd 替代 Pt。Pd 在通常气氛下具有抗光泽失去能力, 但在 800 °C 以下的空气中加热时会氧化。观察到铂金膏 G1 烤标后的亮度合适, 但有隐患, 因此贵金区轻微发褐, 不是氧化所致。XPS 结果中均出现了 C 元素, 是分散玻璃釉的有机聚合物未完全烧掉而残留下来的, 这才是贵金区轻微发褐的原因, 因此铂金膏 G1 不适宜烤标工艺温度。

对于烤标红区, XPS 分析探测到了 Pb, 铅类物质是变色的内因, 详细分析如下所述。

2.5 污水、大气测试结果

2.5.1 气体样本

GC-MS 检测到, 无论是污水处理厂还是下水道里的气体, 除了正常的空气成分外, 均含有较高浓度的 SO₂, 前者更高, 而仓库下水道里的稍低, 因此初步判断由红区变色系 SO₂ 造成。

表 2 烤标丝印油墨 TGA 结果

Tab.2 TGA results of ceramic decoration screen printing ink

序号	材料名(牌号)	生产厂商	恒定质量后温度 t_h /°C	残余物质量分数/%	有机物残留	烤标结果
1	白金膏 A	AS 公司	510	6.58	完全烧掉	光亮
2	白金膏 G1	H 公司	500	7.07	完全烧掉	光亮
3	白金膏 G0	H 公司	620	8.80	烧不完全	略发褐
4	白金膏 P	JM 公司	550	10.13	完全烧掉	光亮
5	黄金膏 G	H 公司	580	12.50	烧不完全	略发褐
6	黄金膏 A	AS 公司	600	11.27	烧不完全	略发褐
7	封面油 5	S 公司	350	0	完全烧掉	
8	封面油 8	PF 公司	380	0	完全烧掉	
9	调墨油 8	SD 公司	410	0.22	完全烧掉	

表 3 印刷纸的 TGA 分析结果

Tab.3 TGA results of printing paper

公司	吸水量/%	残留物质量分数/%	t_h /°C
韩国 Y 公司	8.75	8.7	430
德国 D 公司	7.5	8.12	430
韩国 P 公司	7.2	8.7	470
韩国 S 公司	6.75	8.7	450

表 4 XPS 分析结果
Tab.4 XPS analysis results

序号	探测区域	玻璃样瓶	元素
1	铂金发褐区	C 瓶	O, Na, Ca, Si, Au, C
2	铂金发褐区	H1 瓶	O, Na, Ca, Si, Au, C
3	红色图案变色区	NH 瓶	O, Pb, C

2.5.2 液体样本

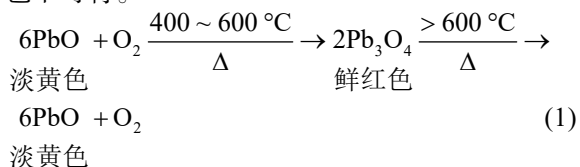
液体样本取自污水处理厂的污水, 即该厂处理含丝印油墨涂料等的废水。采用 GC-MS 检测到水里含有微量的 SO_2 , 此外还含有来自于涂料油墨的物质: 二甲基-1,3-二氧五环、1,4-二氧己烷、2,3-二氢-1,4-己烷、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、四氯乙烷、四氯乙烯、己醇、二甲基二丁烯、苯酚、苯甲酚以及醋酸(按含量依次降低顺序排列)。

为确定污水对红区是否有影响, 取污水置于塑料袋中敞口, 在其上空悬挂烤标瓶, 数小时后发现烤标变色, 由此证明红区变色与污水有关。用丝印油墨的溶剂作单独的熏蒸测试以及用醋酸浸泡, 均没有变色现象。结合上面气体样本测试结果, 得出结论为红区变色系 SO_2 造成。

这一结论也能印证观察结果, 出现变色的玻璃瓶均在 1 楼, 而放在 2 楼的均未出现这种现象。这是因为 SO_2 比空气重, 更易在低洼处地面集聚。

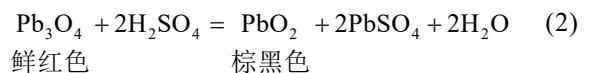
2.5.3 玻璃瓶烤标变色原因讨论

烤标釉料丝印金膏中含有较高的 Pb, 不含 Pb 的金膏烤标后不亮、粘结不牢。因为 PbO 可以降低玻璃的熔融温度, 从而使烤标能牢固地粘附在玻璃瓶的表面上。PbO 在 $560 \sim 580 \text{ }^\circ\text{C}$ 下会氧化为红色的 Pb_3O_4 ^[8-9], 这一产物俗称红铅、红丹, 烤标的显色反应见式(1)。未烤之前标签上只能见到淡淡的黄色图案, 是 PbO 的颜色, 烧烤过后转变为醒目鲜红色, 这就是出现鲜亮红色图案的原因。这是一可逆反应, 如果 t_f 过高, 红色的 Pb_3O_4 又会慢慢分解为淡黄色的 PbO, 所以前述烤标白金区域不亮, 想通过提高 t_f 来改善也不行。

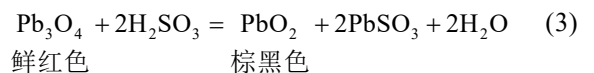


红区中铅可能的存在方式为 Pb_3O_4 与 PbO, 以 Pb_3O_4 为主。PbO 可与 SO_2 反应, 生成白色硫酸铅, 可用于定量监测环境污染^[10]。 Pb_3O_4 是一种碱性颜料, 不耐酸, 用于玻璃釉与陶瓷釉, 早年也用于防锈涂料中, 称为红丹漆。因其易与油漆中的游离脂肪酸作用生成铅皂, 使漆膜趋于紧密, 并可中和水中的酸性物, 起到保护金属作用。

Pb_3O_4 易与硫酸发生反应, 见式(2), 产生 PbO_2 , β 晶型 PbO_2 为棕黑色物质。 PbO_2 是铅酸电池反应的基础^[11]。



大气中存在 SO_2 , 与水气能发生极其缓慢的反应, 形成亚硫酸。亚硫酸与 Pb_3O_4 会发生如式(3)所示的反应, 从而导致红区变为棕黑色。模拟测试时红区被污水以及 SO_2 熏蒸后逐步变为棕黑色, 也证实了 PbO_2 的生成。现在行业内称烤标变色现象为返铅。反应(1)是可逆反应, 变色后的烤标是否可以通过复烤来恢复颜色呢? 实验证明棕黑色的 PbO_2 无法通过烧烤成为红色的 Pb_3O_4 , 从另一方面证明烤标变色不是烧烤过度所致。



目前已经有醋酸铅试纸来快速检测食品中 SO_2 含量的方法^[12], 就是通过试纸变黑来判定, 但反应方程式有所不同。

贵金属区主要由 Au 调色而成^[13]。Au 比较稳定, 不易变色。由于存在以 Ag 替代 Pt 来调节黄金颜色的可能, 如果金膏中含有 Ag, 遇到 SO_2 以及室内外空气中的 H_2S 时也会变色、失去光泽^[14], 生成 Ag_2S , Ag_2SO_3 和 Ag_2O 。市场上有不含 Pb 的烤标金膏, 经 XRF 测试含有大量的 Se 和 Bi, Bi_2O_3 也是玻璃助熔剂, 用它制作的烤标瓶经过 SO_2 测试发现不变色, 但价格非常昂贵。

大气中的 SO_2 有 2 个来源: 污水处理厂的硫酸池和锅炉房的煤炭燃烧后产生。川南的煤炭含硫量较高, 厂区曾有火电厂, 城区有两大火电厂, 现在都已经关闭, 污水处理厂已经拆迁。火电厂 SO_2 的排放标准也已经降低^[15]至原来的 $1/6 \sim 1/10$, 见表 5。因为大气质量大为好转, 所以现在罕有烤标变色的报道, 但污染物做不到零排放, 仍应采取必要的防色变措施。

由表 5 可知, 大气污染物除了 SO_2 外, 另外还有 NO_x , 均为酸性气体, NO_x 对烤标是否有影响, 分析如下所述。发电厂与汽车尾气中的 NO_x 主要成分为 NO, 也有少量 NO_2 与其他氮氧化物。NO 接触空气后氧化为 NO_2 , 与空气中的水汽反应形成硝酸以及强氧化性的亚硝酸^[16], 对红区同样有发生反应(4)与

(5)的可能。为此进行了模拟测试,证实 NO_x 会使烤标红区变色,见图1。

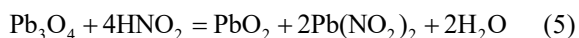
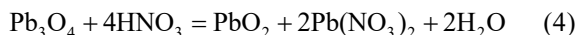


表5 GB13223 火电厂大气污染物排放标准的变迁
Tab.5 Changes of air pollutant emission standards for
GB13223 thermal power plants mg/m^3

年度	SO_2	NO_x
1996	1200 ~ 2100	650 ~ 1000
2003	400 ~ 1200	450 ~ 1000
2011	200	100 ~ 200
2014*	50	100

注: *为重点控制区标准



a 原始烤标瓶 b NO_x 腐蚀测试后

图1 玻璃瓶烤标

Fig.1 Ceramic decoration on the liquor glass bottle

冬天大气污染更严重的北方地区,没有报告烤标变色现象,应与北方地区比较干燥、大气中的水气含量比较低有关。反应(3),(4)与(5)都需要水的参与,即 SO_2 与 NO_x 被水吸收后形成对应的强酸,才能让红色的 Pb_3O_4 变为棕黑色的 PbO_2 。AZE 等^[17]观察到有足够水分的情况下, SO_2 会造成防锈漆褪色,同样说明潮湿空气是变色的必要条件之一。除了硫酸、亚硫酸、硝酸外,采用家庭常见的草酸进行模拟测试,也能使得红区变色,但家用醋不会。

烤标在我国白酒瓶上的装饰应用才 20 多年,许多测试方法标准没有建立起来。国外啤酒瓶有用烤标装饰工艺,相应的测试方法有 ASTM C735—04 耐酸性测试、ASTM C777—04 玻璃瓶烤标耐硫化氢的测试方法。我国的白酒玻璃瓶烤标行业应建立类似的耐酸、耐硫化物测试方法标准。

3 结语

大气污染物 SO_2 与 NO_x 会使玻璃烤标红区变色、失去光泽,因此在生产、储存与使用各个环节,都须考虑选址远离污水处理厂、火电厂等污染重、潮湿的

区域,并且要位于高地上,因 SO_2 , NO_x 比空气重易流向低洼地。酒类销售到其他城市时,也要作预防。污染重、空气湿度高的城市,可能会有此问题。此时烤标瓶应做隔离包装,如用聚乙烯(PE袋)包装,避免漏气。烤标瓶置于瓦楞纸箱中时,瓶子也应该用 PE 袋包装好,与大气隔离。

参考文献:

- [1] PAN Zhi-dong, WANG Yan-min, HUANG Hui-ning, et al. Recent Development on Preparation of Ceramic Inks in Ink-jet Printing[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 12515—12528.
- [2] 崔利军. 解读日用陶瓷产品的贴花纸网印及装饰工艺[J]. 网印工业, 2016(11): 26—32.
CUI Li-jun. Interpretation of Decal Screen Printing and Decoration Technology of Daily Ceramic Products[J]. Screen Printing Industry, 2016(11): 26—32.
- [3] ALI A, JALIL A R, SALLEH M R, et al. The Exploration Methods of Consistent Raku Firing Glaze Effect Framework[C]// (eds) International Colloquium of Art and Design Education Research (i-CADER 2014), Singapore, 2015: 153—159.
- [4] PEKKAN K, BASKIRKAN H, ÇAKI M. Development of Gold-bronze Metallic Glazes in a Clay-based System for Stoneware Bodies[J]. Ceramics International, 2018, 44(5): 4789—4794.
- [5] AKTAS B, ALBASKARA M, DOGRU K, et al. Mechanical Properties of Soda-lime-silica Glasses Doped with Eggshell Powder[J]. Acta Physica Polonica A, 2017, 132(3): 436—438.
- [6] 龚保家, 汪赛云. 浅谈贵金属材料在陶瓷首饰设计中的应用[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(1): 105—107.
GONG Bao-jia, WANG Sai-yun. Application of Precious Metal Materials in Ceramic Jewelry Design [J]. Journal of Ceramics, 2016, 37(1): 105—107.
- [7] 陆景波. 一种适于工业生产的陶瓷制品黄金装饰工艺方法: 中国, 201610142474.9[P]. 2016-06-22.
LU Jing-bo. A Gold Decoration Process for Ceramic Products Suitable for Industrial Production: China, 201610142474.9[P]. 2016-06-22.
- [8] SOUZA M F. Efeito Da Composição De Vidros Chumbo-Borato Na Formação E Crescimento De Nanopartículas De Pb[D]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2015: 64—69.
- [9] NAFES M, IKRAM M, ALI S. Thermal Stability of Lead Sulfide and Lead Oxide Nano-crystalline Materials[J]. Applied Nanoscience, 2017, 7(7): 399—406.
- [10] WANG Xiao-jun, ZHANG Lian-shui. SO_2 Gas Physi-

- cochemical Removal Through Pulse Streamer Discharge Technique Assisted by Vapor Additive[J]. *Journal of Chemistry*, 2015(2): 1—10.
- [11] IWAI T, MURAKAMI M, TAKAI S, et al. Chemical Transformation of PbO_2 Due to Local Cell Reaction on the Cathode of Lead Acid Battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 780: 85—89.
- [12] 杨若朦, 林芳, 袁磊. 一种古蔡氏二氧化硫快速检测装置与检测方法的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(8): 288—295.
YANG Ruo-meng, LIN Fang, YUAN Lei. Study on a Kind of Ancient Cai's Sulfur Dioxide Rapid Detection Device and Method[J]. *Journal of Food Safety and Quality Detection*, 2019, 10(8): 288—295.
- [13] SHIRAISHI T, TILLEY R J D. An Estimation of the Reflectivity of Some Monophasic Binary Gold Alloys[J]. *Gold Bull*, 2014, 47: 75—82.
- [14] 张冠星, 薛行雁, 孙华为. 熔断器用银带变色初步分析[J]. *贵金属*, 2017, 38(S1): 45—49.
ZHANG Guan-xing, XUE Xing-yan, SUN Hua-wei. Preliminary Analysis of Silver Band Discoloration for Fuse[J]. *Precious Metals*, 2017, 38(S1): 45—49.
- [15] GB 13223—2011, 火电厂大气污染物排放标准[S].
GB 13223—2011, Emission Standard of Air Pollutants for Thermal Power Plants[S].
- [16] 杜文敏. 实证探索二氧化氮与水反应生成的一氧化氮的去向[J]. *教育与装备研究*, 2016, 32(8): 55—58.
DU Wen-min. Empirical Research on the Direction of Nitric Oxide Generated by the Reaction of Nitrogen Dioxide and Water[J]. *Education and Equipment Research*, 2016, 32(8): 55—58.
- [17] AZE S, VALLET J M, BAEONNET A, et al. The Fading of Red Lead Pigment in Wall Paintings: Tracking the Physico-chemical Transformations by Means of Complementary Micro-analysis Techniques[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2006, 18(6): 835—843.