



艺术品中的铜和青铜

腐蚀产物，颜料，保护

Copper and Bronze in Art

CORROSION, COLORANTS, CONSERVATION

〔美〕大卫·斯考特 著

马清林 潘 路 等 译



科学出版社

www.sciencep.com

艺术品中的铜和青铜

腐蚀产物, 颜料, 保护

[美] 大卫·斯考特 著

马清林 潘 路 等 译

科学出版社

北 京

图字:01-2008-0623

内 容 简 介

《艺术品中的铜和青铜:腐蚀产物,颜料,保护》将腐蚀产物、颜料和保护结合起来进行了有益的探索,全书引用重要参考文献200余篇,几乎囊括了1800年至1999年的重要研究成果。作者从历史渊源、化学性质、矿物史及晶体结构诸方面对与铜有关的矿物及颜料等进行了归类,并根据自己的研究成果对文献中许多铜盐的合成方法进行了修订。

此书是一部综合性与跨学科性极强的总结性力作,对保护科学家、修复师、矿物学家、艺术史学家和学生,具有非常重要的实际用途。

Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation/David A. Scott

© 2002 J. Paul Getty Trust

First Published in English under the title *Copper and Bronze in Art* by Getty Publications

1200 Getty Center Drive, Suite 500

Los Angeles, CA 90049-1682

© 2009 Chinese translation Science Press

图书在版编目(CIP)数据

艺术品中的铜和青铜:腐蚀产物,颜料,保护/(美)斯科特(Scott, D. A.)
著;马清林等译. —北京:科学出版社,2009

ISBN 978-7-03-022980-9

I. 艺… II. ①斯…②马… III. 青铜器(考古) — 文物保护
IV. K866.41

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第140906号

责任编辑:孙 莉 雷 英/责任校对:桂伟利

责任印制:赵德静

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年1月第 一 版 开本:850×1168 1/16

2009年1月第一次印刷 印张:29 1/4

印数:1—1 600 字数:645 000

定价:268.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

中译本序

我在硕士学习期间,阅读过大卫·斯考特博士的 *Metallography and microstructure of ancient and history metals* 一书,之后与他有书信往来。2001年,承蒙导师李最雄博士和 Neville Agnew 博士的推荐,前往美国盖蒂保护所博物馆藏品研究实验室从事研究工作。大卫·斯考特博士为我的合作导师,时任实验室主任,他平易健谈,工作勤奋,知识渊博,近一年的合作研究对我后来的学术成长影响颇深,使我有学莫便乎近其人之感。当时我的研究内容为中国古代镀锡青铜器、两汉时期铁器及古代合成中国紫等,他的 *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation* (《艺术品中的铜和青铜:腐蚀产物,颜料,保护》) 是我案头的必读材料。此书内容丰富,知识面广,涉及学科多,词汇量大,部分章节阅读起来很是费力,当时即萌生过今后翻译此书的念头。2002年回国后我在中国文物报上做过介绍,后来得知此书获得2002年美国出版者协会美国最佳学者/艺术家图书出版奖。2003年我便试着翻译部分章节。2005年,在中国文化遗产研究院(原中国文物研究所)张廷皓院长的支持和科学出版社闫向东主任的鼓励下,我们与国家博物馆的同仁一道正式启动了此书的翻译工作。

该书将颜料、腐蚀产物和保护结合起来进行了有益的探索,全书引用重要参考文献200余篇,几乎囊括了1800年至1999年的重要研究成果。作者从历史渊源、化学性质、矿物史及晶体结构诸方面对与铜有关的矿物及颜料等进行了归类,并根据自己的合成研究成果对文献中的许多铜盐的合成方法进行了修订。由于作者在古代金属研究方面的深厚造诣和对艺术史的深刻理解,和谐地统一了铜和青铜文物的保护与原真性保全间的关系。并依据自己的实践,对近200年来铜与青铜艺术品保护方法进行了回顾与科学评述,对青铜器保护缓蚀剂做了大篇幅的描述,并对青铜器科学保护进行了展望。全书论述深入浅出,普适性和可读性强,学术价值与使用价值高,是铜和青铜艺术品研究与保护工作者必读的百科全书式著作。美国佛立尔艺术馆保护实验室主任 Paul Jett 评价此书时写到:“此书最大限度地考察了文物保护者与文物保护科学家工作中经常遇到的铜的化合物,这些研究成果纠正了过去一些错误的描述并发现了许多前些时候尚不明确的铜的腐蚀产物。在未来很长一段时间,此书将是铜与青铜材料的重要参考书。”德国艺术品研究所保护科学家 Gerhard Eggert 教授写到:“将化学上分别独立的颜料和腐蚀产物信息成功地结合起来,这是很了不起的设想。没有哪一个保护工作者与保护科学家能忽略这样重要的著作。”美国盖蒂保护所所长 Timothy P. Whalen 在序言中也写道:“这是一部综合性与跨学科性极强的总结性力作,它对保护科学家、修复师、矿物学家、艺术史学家和学生来说,确实具有非常重要的实际用途。”

中国辉煌的青铜时代产生了大量的青铜器具,毫无疑问,《艺术品中的铜和青铜:腐蚀产物,颜料,保护》一书未来在中国文化遗产研究和保护领域将具有重要参考与借鉴价值。翻译这样一部百科全书式著作,对译者而言,不仅需要勇气,需要坚韧不拔的干劲,也需要团队的密切合作。翻译过程既是逐字逐句学习理解的过程,也是锤炼中文准确表述的过程,三年多时间,大家付出良多。尤其是宋燕和王刃余,在校译过程中付出了大量的劳动。“道虽迩,不行不至;事虽小,不为不成”。看到即将付印的译稿,三年多的辛苦劳作释化成丰收的快慰。“鹤鸣于九皋,声闻于野”,“他山之石,可以攻玉”。希望此书散出的幽香,伴随着中国文化遗产保护研究科技事业的兴旺。

衷心感谢美国洛杉矶加州大学艺术史和考古系教授大卫·斯考特博士和美国盖蒂保护所资深项目科学家 Neville Agnew 博士在版权联系中给予的帮助,美国盖蒂保护基金会授予中文出版版权,中国文化遗产研究院张廷皓院长给予了出版资助,科学出版社闫向东主任积极组织编辑队伍。感谢科学出版社编辑与校对人员、中国文化遗产研究院王小梅和黄彬、甘肃省文物考古研究所李明华、甘肃省博物馆陈庚龄和田小龙、北京大学崔剑峰在翻译过程中给予的帮助。最后,感谢翻译小组的不懈努力和通力合作,正是基于大家的帮助和努力,成就了《艺术品中的铜和青铜:腐蚀产物,颜料,保护》中文版的面世。

翻译组成员及工作单位兹列如下:

中国文化遗产研究院:马清林、宋燕、田兴玲、胡源;

中国国家博物馆:潘路、成小林、马立治、程玉冰;

中国社会科学院考古研究所:王刃余。

本书翻译工作安排如下:

序言、前言、引言、第一章、第二章:马清林译;

第三章、附录 A、附录 B:田兴玲译;

第四章、第五章:王刃余译;

第六章:马立治译;

第七章:程玉冰译;

第八章、第十章:成小林译;

第九章、第十一章、图版:宋燕译;

第十二章:潘路译;

附录 C、附录 D:胡源译。

全书由宋燕、王刃余、潘路和马清林校译。

马清林

2008年9月4日

序 言

人类使用铜的历史可以追溯到一万年前的新石器时代。在后来的岁月中,利用铜合金制造青铜和使用铜化合物作为颜料,一直是人类利用金属材料的主题。

随着时间的推移,从青铜时代至今,人类对铜和青铜有了更深入和更普遍的使用,给我们留下了丰富的文化遗产,如果要使其传承下去,我们应对它们予以关注。保护领域的诸多挑战之一是寻找那些阻止铜和青铜制品及艺术品腐蚀的方法。这种努力之成功需要对腐蚀过程如何发生和为什么发生有深入的了解。

盖蒂保护所自建立以来,一直研究制作艺术品的材质,这是为了更好地理解它们的特性以及造成它们蜕变的原因。此研究的主旨是发展能够减缓这些材料退化和阻止其发生进一步损坏的保护方法。

此书的主要目标在于综述过去两个世纪以来出现的有关不同环境中铜和青铜腐蚀的文献,利用腐蚀产物中的一部分作为颜料,特别是古代物品上鲜明的蓝色和绿色颜料,以及从古至今曾用来处理铜合金物品的各种不同保护处理方法。

大卫·斯考特(David A. Scott)博士作为盖蒂保护所早期科学研究成员之一,他付出了相当大的精力和努力来研究古代和历史时期的金属物品,包括铜和青铜。作者介绍了自己对这一主题的看法,从通常被认为是跨度极大的不同研究领域,中提取出大量信息并从中找到重要环节。这样才有了我们所看到的这部综合性与跨学科性极强的总结性力作。它对保护科学家、修复师、矿物学家、艺术史学家和学生来说,确实具有非常大的实用价值。

这部著作是盖蒂保护所为那些有责任保护我们文化遗产的人们提供资源不懈努力的一部分。我希望此卷将提供给保护专业人员一个新的工具,帮助他们维护珍贵的文化遗产。

Timothy P. Whalen

盖蒂保护所所长

前 言

实际上,人类发现和使用铜要早于铁,这是由于铜比铁更易处理,来源也更为丰富。人们用铜器翻耕土壤;用铜器掀起战争的波澜,播撒伤痛的种子,宰杀牛羊和砍伐庄稼……然后是铁剑的缓慢到来;此时,青铜镰刀相形见绌,犁地者开始用铁器开垦土地,利用铁兵器作战的人们在黑暗的战场上取得更大优势,而战争也变得更为惨烈。

——LUCRETIUS^[1]

铜在人类历史发展进程中具有极其重要的作用。正如从自然界存在的铜化合物中可以提炼出金属铜,腐蚀过程又可缓慢地将这些铜制品恢复为当初制造它们的矿物形态。本书的作意是对有关这种神奇金属的研究文献进行了综述,着重于铜的腐蚀和铜腐蚀产物以及用作颜料的铜矿物。本书涉及的内容比较宽泛,包括对铜合金暴露环境及其保护方法的评论,也包括一些古代和历史上的技术信息以及铜和青铜器上铜锈的性质。本书无意写成一本像 Smithells (1983) 的著作或者《CRC 化学物理手册》(*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Weast 1984) 那样的标准参考书,也没有涵盖熔炼、提取、选矿或铜的合金化这样一些庞大信息,这些内容更适合于自成一体、另立新篇。

无论是作为绘画材料还是金属的腐蚀产物,即使它们是相同的化合物,颜料、腐蚀产物和矿物也常常被认为是相互独立的。此书的目的之一就是将这些在不同研究兴趣下常常被分别看待的物质整合起来。

由于保护的目的是阻止继续腐蚀和变化的进程,所以腐蚀可认为是保护实践整体的一部分。因而,这里的保护处理方法是从小化学观点出发,而不仅仅是考虑某个物品,那样的话可能会产生完全不同的分支主题。在这里,处理方法基本上单独作为一条回顾技术进展的线索,而不是将受保护的物品种类作为行文的线索。

由于此书的主题是铜,涉及的其他合金元素将简略提及。的确,此书中“青铜”将作为普通概念使用,即作为一种人造合金,包括在古代普遍使用的所有铜合金,就像文艺复兴时期用“青铜”一词包括了种类繁多的合金一样。事实上,它们常常是三元或四元黄铜合金,由铜、铅、锡和锌组成。因此,写青铜合金时,很难准确界定那些可能存在的各种各样的合金及其腐蚀产物的变迁。铜合金腐蚀产物中的次要元素组成在此将被提及,但不进行深入描述。

镀金和在铜表面贴金是另一个重要主题,尽管这通常是从金而不是基体合金来考虑。由于有关在金属表面镀金的详细述评最近已经发表(Drayman-Weisser 2000),因此,这一主题未作深入讨论。

青铜的神奇之处在于,它既适合作为装饰品,也适于一般用途。它可以呈现出很多种青绿色,从模仿金的华丽黄色到墨玉的黑色,从橄榄的淡绿色到大海闪耀的灰绿色。它的表面既能够呈现银子般的反射效果,也能呈现朱砂一样的红色,变化的光泽从暗淡色到红斑色或者金色,又或是大马哈鱼的粉红色。与青铜不同,金不会变色,同样铁也不会产生吸引人的锈层。没有其他合金会像青铜一般拥有如此多的特性:它能使钟声沉郁而浑厚,能使旋梯的扶手精巧而细致,能使青铜时代的青年雕塑呈现出优雅的气质,能使抛光的佛像庄严而稳重,还能使利剑的故事尘封在锈壳之下。从斧刃的锋利到胸腹的坚固,青铜已成为力与美的象征。

青铜主要由铜制作,它还是布满锈蚀后仍受到人们喜爱的金属之一。相对于青铜的原始色调,许多观赏者甚至更喜爱锈蚀的青铜表面。青铜不断的受到腐蚀,它亲历了消逝已久的过去,见证了岁月的流逝,而这些都可以从它与氧气、水和二氧化碳以及土壤的相互作用中找到实证。随岁月流逝,在青铜上产生的矿物非常之多,其微妙之处难以尽述。不论上锈和抛光是否出于有意,也不论是否已发生腐蚀,青铜都具有一种来源于耐久性和艺术品味与风格多样化的迷人品质。它将比我们的生命力更长久,而且仍会受到我们后人的赞赏,正如那些在几百年甚至几千年前创造的青铜作品一直被今天的我们所赞赏一样。

此书的创作灵感来自于1963年 Rutherford J. Gettens 为 Smithsonian 协会撰写的一篇文章,在此文中作者回顾了当时关于古物上金属腐蚀产物的认识(Gettens 1963a)。我写本书时,距 Gettens 的文章发表已经过去了37年,尽管仍有很多问题有待于未来研究,但我们对这一主题的知识面已经得到了非常大的拓展。在21世纪之初,我们回顾此书中列举文献的发行状况,从中可以发现一些规律。如图1所示,大量关于铜器保护主题的出版物在19世纪60年代前后有显著的增长,然后在第一次世界大战前略有下降。在20世纪20年代和30年代稍有恢复后,由于二战将至,出版物的数量急剧下降。第二次世界大战后在20世纪50~80年代出版物数量呈现了指数增长,是保护专业建立和发展的明证。现在,即在本书完成的1999年,我们可以看到上述的增长趋势已为稳定的出版物数量所取代,我们可以看到,本书所引文献中1990至1999年出版的数量与在此前10年中出版的文献在数量上持平,都是170种左右。

显然,在大量已出版的文章中,笔者只将其中与本书主题相关的一小部分文章纳入书中,但近乎随机分布的文献发表日期足以表明本书所引文献具有一定的可靠性。既然今后相关文章数量不太可能大幅下降,那么研究人员当然可以满怀期待对本学科的发展

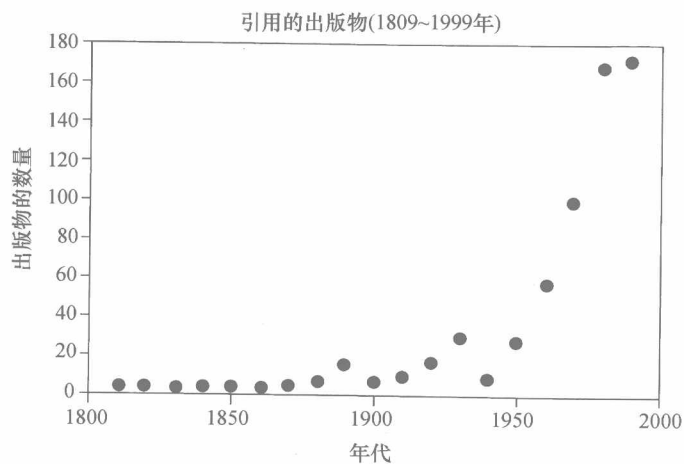


图1 图表中按出版时间和数量显示自1809年至1999年间相关出版物的出版变化状况

拭目以待,这既包括学科本身在以往学术论著基础上不断扩展,同时也包括了科研探索、保护实践与档案管理上的日臻完善。

注 释

- [1] Lucretius *De rerum natura* (On the nature of the universe), ca. 50 B. C. E. (Lucretius 1961:1) 宇宙的本原,约公元前50年。

致 谢

我非常感谢我的妻子, Lesley Ann Moorcroft, 感谢她在过去四年此书写作过程中自始至终的支持。许多人在插图材料方面提供了帮助, 还有人阅读了此书部分文本并提出了有益建议。美国波士顿艺术博物馆藏品和纺织品保护与科学研究部主任 Arthur Beale 阅读了此书的草稿并提出了建议。德国斯图加特艺术研究院藏品保护部的 Gerhardt Eggert 教授、费城艺术博物馆保护部主任 Andrew Lins 以及美国洛杉矶艺术博物馆保护中心前资深化学研究员、现洛杉矶保护顾问科学家 John Twilley 的评论和敏锐的建议对本书具有非常大的价值。

许多机构和个人提供了复制照片资料的许可, 我将在书末逐个对他们表示感谢。首先也是最重要的, 我非常感谢盖蒂博物馆图片部, 特别是 Jackie Burns、Louis Meluso 以及已故的 Charles Passela, 感谢他们一贯的支持和在提供本书所用负片方面的帮助。我对华盛顿弗里尔艺术馆的保护人员表示感谢, 特别是 W. Thomas Chase、Paul Jett 和 Elizabeth West Fitzhugh, 感谢他们重要的支持和在部分插图上提供的帮助。我也很高兴感谢东京国立文化财产研究所保护技术部金属和石质文物研究组组长 Shigeo Aoki, 提供了镰仓大佛的幻灯片; 大英博物馆图片服务部和博物馆理事会准许复制他们藏品的图片; 伦敦博物馆保护部的 Helen Ganiaris 提供了伦敦滨水几个遗址出土的青铜器照片和埃及青铜器上氯磷钠铜矿锈蚀层照片, 这张照片的使用也得到埃及探索协会的许可; 私人研究者和修复师 Dana Goodburn-Brown, 提供了腐蚀黄铜的扫描电子显微镜照片和来自伦敦博物馆发掘物中一件青铜器表面浸蚀后的照片; 美国洛杉矶艺术博物馆保护中心科学家 Pieter Meyers 提供了日本 Shumei 文化基金会收藏物品的图片和信息; 加拿大保护研究所的 Lyndsie Selwyn 提供了温哥华室外青铜研究项目的图片资料。Nigel Seeley 给我鼓励良多, 我从与他的交流中获益不少, 他是伦敦国家基金会的保护管理人。美国洛杉矶自然博物馆馆员 Tony Kampf 提供了铜硝石样品; 华盛顿斯密森研究院国家自然博物馆提供了软砷铜矿样品; 其他几种矿物样品, 包括磷铜矿 (libethenite)、羟氯铜矿 (botallackite)、副氯铜矿 (paratacamite), 由英国皇家矿物学校、英国帝国理工大学、伦敦大学和伦敦 South Kensington 大英博物馆 (自然史部) 提供, 这些是 1985 年我在伦敦大学考古研究所研究矿物期间的样品。

几位参与毕业实习的学生对本书中描述的一些配方进行了实验, 以此方式完成了他

们见习期间的研究工作,他们是亚利桑那州立大学的 Aniko Bezur、布拉德福大学考古科学系的 Evelyn Gill Godfrey 和东京国立艺术大学的 Yoko Taniguichi。Bezura 对伦敦华莱士藏品中一件样品上的 nauwamite 腐蚀物进行了扫描电子显微镜分析;Taniguichi 和作者一起进行了大量粉末 X 射线衍射分析,对研究过程中产生的碱式碳酸铜类矿物进行了更深入的定性分析。自愿研究者 Avron Spector 对使用 Minolta CM-1000 分光光度计提供了热情帮助。Eva Sander 在 1985 年,Francine Wallert 在 1994 年,帮助翻译了部分德语手稿文献。盖蒂保护所博物馆研究实验室职员助理 Ellen South 帮助组织了插图和表格的绘制工作,并承担了大量的通信工作以及引用许可的申请工作。我感谢以下盖蒂保护所过去和现在的科学组成员,尽管名单不是很完整:Francesca Bewer、Eric Doehne、Eric Hansen、William S. Ginell、Herant Khajian、Narayan Khandekar、Michael Schilling、Dusan Stulik、Alberto Tagle 和 Arie Wallert。另外,盖蒂保护所信息中心的 Valerie Greathouse 和 Thomas Shreves 竭尽全力从盖蒂数据库和其他图书馆资源中将极难查询的参考文献一一列出。我要感谢盖蒂博物馆以下员工极有价值的帮助,他们是:Jane Bassett、Brian Considine、Maya Elston、Joe Godla、Abby Hykin、Jerry Podany 和 Lisbet Thoresen。

我特别感谢盖蒂保护所首席项目专家 Neville Agnew,作为盖蒂保护所信息和交流组的负责人,当此书手稿还在酝酿之中时,他就欣然接受了出版此书的想法。在此,我要感谢以下同仁的一贯支持:我非常感谢盖蒂保护所所长 Timothy Whalen 和前任所长 Miguel Angel Corzo,他们核准出版此书;盖蒂博物馆馆长 Deborah Gribbon 和前任馆长 John Walsh,他们允许我访问博物馆的不同部门,幸亏他们,我才有幸获得这么有益的建议。

最后,我还要非常高兴地感谢盖蒂出版部的员工和顾问,他们的共同努力才使此书得以出版,特别是出版协调人 Dinah Berland,他巧妙地协调了此项目许多的编辑工作;Elizabeth Maggio 编辑了文本;Scott Patrick Wagner 对修改进行了录入并编辑了参考文献;Amita Molloy 协调此书印制;Jim Drobka 承担了本书的设计任务。

当在如此宽泛的领域中进行工作时,这样一部书将不可避免地囿于作者本人的喜好。由于这个广阔研究领域中的新研究和新成果将不断产生,此书中的部分内容或许会很快落伍,但我还是希望,此书中的绝大部分内容在未来许多年中依然能够提供有用的参考信息。

引 言

铜器入土千年,纯青如铺翠……铜器坠水千年,则纯绿色,而莹如玉。未及千年,绿而不莹。传世古,则不令入水土,惟流传人间,色紫褐而有原砂斑,甚者,其斑凸起,如上等辰砂。入釜,以沸汤煮之,良久,斑愈见。

——赵希鹄^[1]

中国的宋代(960 ~ 1279),也就是鉴赏家赵希鹄撰写上述文字的时候,古代中国青铜器就已经被中国人发现和研究了。的确,早在古代青铜器表面色泽唤起西方人兴趣之前,那些中国艺术滥觞期的青铜器物就已经是中国人艺术创作灵感和魅力的来源了。这种早期对铜锈的欣赏可以从赵希鹄对青铜器进行试验的事实看出,即将铜器在水中煮沸以观察器物最轻微的反应和表面变化。

正是这种实证主义的探索精神构成了本书的写作基础,本书正是希望通过回顾以往关于铜和铜化合物,特别是与艺术和考古相关的那些文献来继承并发扬这样一种光荣的历史传统。后面章节探究了在各种环境中铜锈生长和腐蚀产物产生的化学过程,也探究了古代和历史时期以铜和铜化合物为基础制造颜料的技术发展过程。

像其他许多金属一样,铜是我们日常生活中很重要的元素。它是电和热的极佳导体。最显而易见的就是我们身边的铜管和铜线。现今普遍使用的铜制品还包括铜炊具,装饰性的构件与装置,传统治疗关节炎方法中使用的铜手镯,铜屋顶及铜币,同样也有用作颜料和玻璃色料的铜化合物、特殊润滑剂和其他新材料,如铜钇钡氧化物 $\text{Cu}_3\text{YBa}_2\text{O}_7$, 以及那些相关联的逐渐变得重要的超导材料(Nagano 和 Greenblatt 1988)。

今天,也许铜在工业中变得不再至关重要,但它仍是最基本的商品之一,这从它在维持生物生命中所起的重要作用就可以看出。尽管铜在地壳中含量仅为 70ppm,在海水中含量为 0.001 ~ 0.02ppm,但是铜作为我们身体中的微量元素有助于血红蛋白的形成;它可在蓝血的软体动物和甲壳类动物血蓝蛋白内传输氧气(就如铁在红血动物的血红蛋白中的作用),铜还存在于海藻灰、多种海珊瑚虫以及人类的肝脏中。

铜的元素符号是 Cu,在元素周期表中原子序数为 29,原子量为 63.5。铜的原子质量主要来自于两种天然同位素, ^{63}Cu 和 ^{65}Cu ,它们的相对天然丰度分别为 69.17% 和 30.83%^[2]。

图 2A 显示的是一块产自北美东部大湖区的铜枝晶样品。一千年前它就被用于制作简单的装饰品和刀具。正是由于在样品中有很长的孪晶平面，在固体金属中沿滑移平面会出现不一般的生长特征以及相对于熔炼后的铜来说并不典型的腐蚀模式（图 2B）。

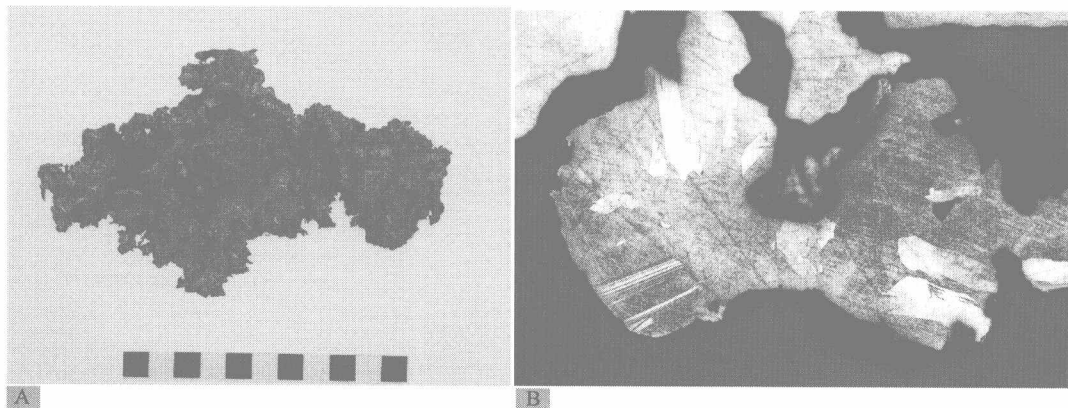


图 2 天然铜：A. 来自 Grate Lakes 的典型树枝状天然铜块，长 15.8cm；B. 显微照片显示出典型的天然铜的显微结构，如很长的孪晶线、孪晶中的精细带形条或非常细微的沉淀区；在三氯化铁乙醇溶液中浸蚀（放大倍数为 $\times 180$ ）。由于天然铜常常在非常大的压力下形成和生长，所以通常可在重新形成的晶粒中看见波形纹状的集中滑移线（Scott 1991）。作者的藏品

在“旧世界”和“新世界”文化中，最重要的铜合金当然是“砷铜”，但最常遇到的铜合金还是铜锡合金，我们称之为“锡青铜”或直接称其为“青铜”。术语“青铜”在这里将会用来涵盖众多不同的铜合金，在合金金属成分还不清楚或者与我们当下所论无关时，我们便可以用“青铜”来指代。通常将铅加入到铜和锡的混合物中，在低温下便可熔化产生一系列铜-锡-铅的三元合金，使得青铜更易于铸造，也能使铸造品的产量更大。这样还会使锡的使用量大为节省，因为锡在古代毕竟是相对贵重的金属。

铜和神话

拉丁语中的铜“*cuprum*”，源于 *aes Cyprium*，意思是来自塞浦路斯的金属，一个在罗马时代以供应当地所炼之铜而著称的地区。在《自然史》（约公元 77 年）一书中，老普林尼（Pliny the Elder）写道：“在塞浦路斯最先发现了铜，它也可以从另外一种石头中取得，称作‘*chalcitis*’，即铜矿石^[3]。”罗马神话甚至用符号 ♀ 将铜和塞浦路斯联系了起来，这是一个变化了的埃及十字标志（在古埃及被看作是生命的象征），它象征着铜和黄道带中的金星（〔罗神〕维纳斯）。在罗马神话中，维纳斯是阿芙罗狄蒂（〔希神〕爱与美的女神）的后继者，阿芙罗狄蒂是希腊女神，她将塞浦路斯作为敬拜

她的主要领地。在现代,“铜”和塞浦路斯之间的联系一直被铜的化学符号 Cu 所维系。

铜的使用已被古代美索不达米亚神话所铭记。这些传说讲到一些神居住在地心最深处,他们逍遥于天上神灵的约束之外。这些神灵的主神是 Enmesarra 或 Nindara,他是一位战神,其特殊使命是和魔鬼、妖怪、瘟疫作战。Enmesarra 是魔界的主宰,掌握着隐秘处的金属和矿产珍宝。他有着铜质的皮肤,来自产铜的山里。Enmesarra 是夜间的太阳,在其一半的行程中他隐去了行踪,就如同古埃及的太阳神 Ra 化身为 Atum 一样。像太阳一样,Enmesarra 准备从地心走出,向人类世界展现金属铜的迷人光彩 (Partington 1935)。

在人类技术发展的这一早期阶段,铜不仅是装饰用金属,也确实是实用金属,它易于提炼和加工成小饰件,例如胸饰或 tupus (南美斗篷的别针)、戟 (中世纪的武器)、青铜凿 (有刃斧) 以及刀具。在山中置火的确可用来提炼金属,例如,如果放火焚烧山坡上的草木,大火的热量即会使沉积的金矿熔化为金水的细流。

从铜矿到金属铜的物质转变以及早期对天然铜的使用,一直是令人着迷的话题:在 Gordon Childe 所使用的“排列类似”(即 homotaxis,不同时代或相距很远的地质矿床在化石和地层分布上的相似性)或“演进阶段”的概念中,他将人类使用铜的早期阶段与人类社会发展的“零阶段”相对应。这个阶段,也就是 Glyn Daniel 所讲的“eochalcic episode”(即新石器时代晚期开始使用铜的阶段)。现在看来,这些人们生造的术语已经变得晦涩难懂。而将人类过去使用铜的整个时代统称为“青铜时代”的提法相对于上述的那些术语而言则更加明确易懂,这也凸显了铜与铜合金在人类从狩猎—采集阶段向定居农耕阶段转化过程中的特殊重要性。这一转变和金属使用的增加紧密相关,最初是铜和青铜,后来是铁。

铜 的 开 发

旧世界铜开发的进展

人类使用天然铜的历史至少可以追溯到一万年前,发生在人类史前早期而且地理分布范围广大。公元前 8000 年左右,新石器时代的人们开始使用天然金属铜,他们将铜制成小型的装饰品和简易的锋刃。人类开发天然铜矿第一个无可置疑的证据来自于土耳其东南部 Cayonu Tepesi 尚未使用陶器阶段的新石器时代遗址,在那里发现了由孔雀石和天然铜构成的距今 9250 ~ 8750 年的珠子。另外,在安那托利亚和美索不达米亚都发现了公元前七八千年经过加工的铜质遗物。甚至在这样早的时期,一些铜制品已经采用了加热退火处理以便可以锻打成形,而灵敏的延展性也是天然铜的主要特性之一 (Muhly 1986)。

在安那托利亚 Catal Hüyük 等遗址已发现了冶炼铜的证据——原始炉渣。时代在公元前 6000 年。人们偶然或有意熔炼含砷的铜矿导致了原始的、带有金色和优良硬度的砷铜合金第一次出现，一部分这些早期合金或许来自于熔炼铜-砷混合矿物，如橄榄铜矿 $[\text{Cu}_2 (\text{AsO}_4) (\text{OH})]$ 或光线石 $[\text{Cu}_3 (\text{AsO}_4) (\text{OH})]$ (Rapp 1986)。

真正的铜锡合金是在公元前 4000 ~ 前 3000 年之间的旧世界时代开始制造，在青铜时代它们被广泛和普遍的制造。锡通常以锡石 (SnO_2) 形式存在，但锡的来源、锡的采矿、锡的提炼以及和不同金属合金化所需要的技术发展线索仍不清楚，因而，锡青铜的出现时间仍然留有许多谜团。

新世界的进展

在新世界中天然铜的使用很普遍，尤其是在公元前 3000 ~ 前 1000 年的著名的北美旧铜器文化中 (the Old Copper Culture)，这个时期人们以当地出产的铜料制造饰品和斧子。检测结果显示新世界的铜匠已经发现加工和退火的方法。美国俄亥俄州 Mound 市的 Hopewell 文化就是目前已知的这种制铜传统的最好例子之一。

由于天然铜在新世界中特别丰富，在基督时代它仍然被北美和阿拉斯加本土居民使用，这样的情形一直持续到 15 世纪西班牙征服美洲之后的历史阶段。然而，只有在南美，文化的发展使铜、砷-铜合金的提炼以及后来的锡青铜制造成为可能。砷铜的使用可能在公元前的几个世纪出现，其区域包括今天的秘鲁等地，后来，冶金知识才传播到其他地区。

新世界中真正的锡青铜合金是在公元后的最初几个世纪出现的，这比旧世界的发展晚了很多。这种发展时间上的差异证明了美洲铜冶金术的独立发展过程。新世界中的锡青铜与印加帝国在 13 ~ 15 世纪的霸权有特殊联系，但实际上在含锡很丰富的地区人们已经发现了更早的冶铜遗存，这些区域属于今天南美洲的玻利维亚、阿根廷和智利。

黄铜的发展

黄铜是铜和锌的合金，由于精炼锌时熔炼温度必须超过锌的沸点，因此早期黄铜的生产受到很大限制。由于出现了合炼锌矿与铜矿的技术，在罗马时代黄铜才真正变得重要，罗马人自公元前 45 年开始生产黄铜硬币。Craddock (1995) 已将金属锌选矿和制造的早期历史发展作了详尽的回顾；Tylecote (1976) 则讨论了锌的熔炼和合金化过程。

特别早期的黄铜制品已在巴基斯坦 Taxila 发现。黄铜硬币自公元前 1 世纪在西南亚的 Bithynia 和 Phrygia 开始出现。含锌 10% ~ 20% 的黄铜其色泽很像金，如同砷和锡在

青铜中起到的作用一样，锌的使用也同样增加了黄铜的硬度和强度。黄铜在古代印度特别流行，其使用持续了 2000 年，用于制作庙宇的屋顶、家具、炊具和贮存容器 (Lambert 1997)。在文艺复兴之前，许多物品被认为是青铜制品，但事实上它们是用铅黄铜铸造的，这些器物被沿用至今。

铜锌合金由于具有金黄色色泽而广受赞赏，并且常常被人们误当作金子。这些与金相似的合金都有特别名字，如“金色铜” (ormolu, 铜锌锡合金)、“王子的金属” (prince's metal)、“曼海姆金” (Mannheim gold) 或者“铜制的冒牌金” (pinch-beck)^[4]。金色的黄铜合金可以打制成薄铜箔或铜叶，它们常常被不恰当的称作“金粉”。如果仔细着漆并除去光泽，这样的物件可能只有通过化学分析才能与金区别开。

正如早期金属匠人发现的那样，在铜中添加砷、锡、锌或铅可以使合金的颜色发生巨大改变，同时也能改变合金的物理和化学性能；还可以改变这些合金制品遭受腐蚀的类型与程度，无论这些物品是铸造还是锻打成形。

作为颜料的铜矿物

天然铜矿物——孔雀石和蓝铜矿自公元前 6000 年以来就是很重要的颜料，由于这些绿色和蓝色矿物的沉积物相对不足，人们逐渐开始使用人工合成的铜的化合物加以补充。在公元纪年之前，这种相对不足导致人们试图制造稳定的绿色和蓝色颜料用于壁画和墓葬，稍后更用于手稿和绘画的创作之中。在这一过程中，发现了许多有意思的含铜化合物和颜料的化学合成技术，如碱式碳酸铜的使用，这种技术经过了一代代人不断地改良和传承。

以铜为基础的颜料和着色剂与铜腐蚀后的产物有密切的关系。由于富于变化而绚烂夺目的蓝色和绿色可以人工制造出来，所以有意识地腐蚀铜和铜合金在过去经常用来制造人工颜料。后来，生产特殊颜色颜料的配方成为绘画材料本身的一个重要部分。在许多情况下，这些以铜为基础的蓝色和绿色颜料是不太容易识别的。写作此书的目标之一就是要提供目前能够得到的与这些化合物相关的背景信息，并在必要的地方补充分析技术和方法以及历史资料等方面的信息。

古代青铜和铜锈层

艺术史学家、研究者、收藏家和科学家长期以来被古代青铜器的美学价值所吸引，为那些制造它们的不知名的艺术家巧夺天工的技艺所着迷。两件收藏在盖蒂博物馆的青铜器显示了铜锈层某些方面的特点：铸造精良的希腊青铜塑像——年轻的逝者（图

版1)，保留了赤铜矿和孔雀石铜锈，在上面斑点状分布着由于过去爆发坑状腐蚀所导致的红色水泡状物，可能来自“青铜病”（将在第四章讨论）。保存完好的赫耳墨斯头像方形柱（古希腊用作路碑或界碑等）（图版2）上的铜锈层含有孔雀石和蓝铜矿，它们覆盖在生长很好的赤铜矿薄层上。图3显示了在铜合金表面由于腐蚀作用而出现的一些变化。

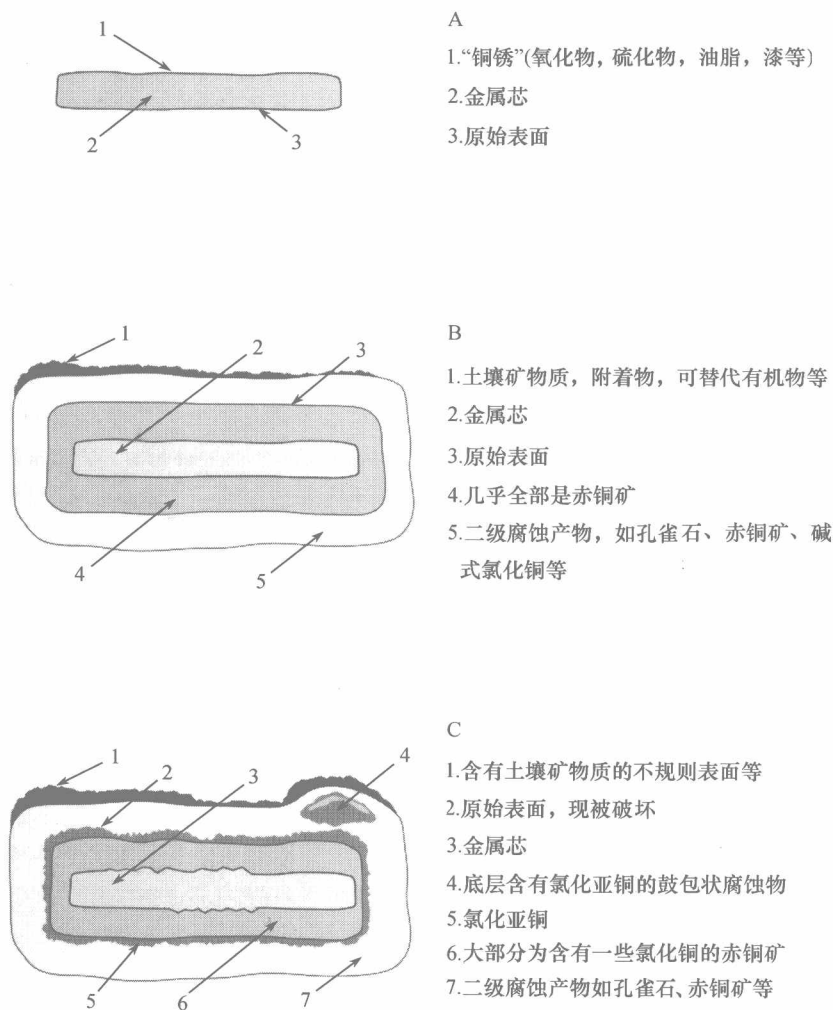


图3 金相样品横截面线绘图显示了腐蚀结果在铜合金表面的不同表现: A. 在腐蚀过程中保持了外形; B. 合金表面由于腐蚀而破坏; C. 覆盖有锈层的金属芯