

契丹考古学术
会议材料

豪欠营辽代古墓中金属网套上 锈蚀物的结构分析

北京钢铁研究总院

陆金生

契丹考古学术会议筹备组印

1983年6月

豪欠营辽代古墓中 金属网套上锈蚀物的结构分析

陆 金 生

(北京钢铁研究总院)

摘 要

用X射线衍射、离子选择电极、电感耦合等离子体发射光谱、化学分析等手段研究了金属网套及其锈蚀物的物相组成、晶体结构及元素组成。证实其锈蚀物是由 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Cu_4SO_4(OH)_6$ 、 Cu_2O 三种物相所组成。后两种物相在过去年铜器锈蚀物研究的文献中已有报导,而 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 物相则是首次发现。文中讨论了各物相的生成机理、上述各物相均在古墓挖掘前即已形成,并非出土后保存不善所致。这一鉴定结果可帮助分析历代地质变化时女尸所处的环境,并为保护古铜器的研究工作提供重要资料。金属网套及铁钉的成分分析为锈蚀物的结构分析及研究古代冶炼技术提供了依据。

前 言

在我国内蒙古自治区发现了距今已有九百年的辽代残墓群,对其中保存完好的墓室挖掘后发现有一具完整的契丹族女尸,“木乃伊”,全身套有金属丝网络,外用绢绸包裹。女尸出土后,注意到尸体胸、腹部的呈六边形的网眼上有绿色的锈蚀产物。根据其颜色、文献报导及以往的经验初步认为是铜的氯化物(如氯化亚铜),若生成此物相,根据氯离子的特性,它必将继续进行电化学生点侵蚀,这样^对金属网套的保存带来危害,为了揭

示锈蚀的秘密及文物保护，因此用X射线衍射等综合手段揭示了锈蚀物。

试验方法及条件

一、结构分析

分别用X射线衍射仪和Guinier相机照相法测定了金属网套表层、中层及内层的锈蚀物的物相组成。

1. X射线衍射仪

衍射仪通常使用的样品框架需要数百毫克甚至上千毫克样品，而锈蚀物粉末样品很少，只有十多毫克样品，为此使用了特殊制样法[1,2]，以(531)晶面的单晶硅作载体，在略大于X射线照射面积的单晶硅表面用乙醇湿润，再将小心取下的锈蚀物粉末样品均匀放入此范围内，滴加数滴无水乙醇，用软木条按顺序螺旋式搅拌至粘糊状，由于液体表面张力的作用，样品表面逐渐光滑平整。

试验是在飞利浦公司的全自动粉末X射线衍射仪(APD-10)上进行的。用自动寻峰PS指令(Peak Search)，衍射仪的各项参数通过人机对话选择(见表1)。使用Cu K_α辐射，管压40KV，管流40MA。

为了使照射到样品上的X光束面积不随2θ角能力而变化，使用了自动发散狭缝，它可以提高高角度衍射线的强度。为了提高衍射线的峰背比值，在衍射仪的衍射光束上加有石墨单色器。

2. 照相法

金属网套锈蚀物的表层绿色粉末的微量极少，用衍射仪特殊制样法也无法解决，而且由于锈蚀物的晶粒非常细小，用衍

表1. 用APD 10行射仪测量
锈蚀物样品的各种参数

*AM10

MODE = PS :
LOWER ANGLE := 10.00 :=
UPPER ANGLE = 100.00 :=
TIME/BREM = .5 :=
PKTIME/BKGTIME = 4 :=
PEAK REJECT REL TO BKCR = YE :=
MIN PK/BKG INT RATIO = 3.0 :=
RM FSC = 2.0 := 1
PPLIST = 10 :=
CASS REC OUTPUT = 0 :=
KALPHA2 STRIPPING = YE :=

*PP10

NR OF POINTS/INTERVAL = 200
BKG FACTOR = 2.0
STEP SIZE = .02
NB = 2
NT = 7
ND = 4
NR = 2
NP = 1

*AP10

NR OF POINTS/INTERVAL = 200 :=
BKG FACTOR = 2.0 :=
STEP SIZE = .02 := .05
NB = 2 :=
NT = 7 :=
ND = 4 :=
NR = 2 :=
NP = 1 :=

*LC

射仪绘出的图形漫散宽化。为了准确地测定表层锈蚀物的晶体结构，使用了Guinier相机照相法。

用APD 10行射仪的发生器，用Nonius四重样品的2型Guinier相机，直径为114.6毫米，以 $Co K_{\alpha}$ 辐射，管压40KV，管流30MA，在双面乳胶底片上曝光4小时。

二、成份分析

1. 电感耦合等离子体发射光谱分析

此次挖掘的保存完好的墓室被编号为M6，另外还有两个已被破坏的墓室分别编号为M2和M3，在这三个墓室中均发现有金属网套，在M6墓室中还发现数根锈蚀严重的铁钉，这些金属的化学成份均用此种方法分析。

首先将少量样品放入石墨电极孔穴中，用弧光氙发射光谱法进行全面定性后，再用本方法做定量分析。

铁钉成份分析：称0.25克样品于烧杯中，加1:1 HCl 10毫升，HNO₃ 2毫升，加热溶解，煮沸片刻，移入25毫升容量瓶中，稀释至刻度，进行光谱分析。ICP光源，灯丝6伏，阻流0.75安培，栅流100毫安，曝光30秒，本院自制的炬管及锆流雾化器，分析线为Mn 293.3 nm、Ti 334.9 nm、V 327.6 nm、Al 396.1 nm、Cr 357.8 nm、Ni 341.4 nm。由于样品几乎已经全部氧化，因此所报的含量是包括锈蚀物在内的全部样品的含量。

铜及铜锌合金（金属网套）成份分析：称0.1克样品，用1:1 HCl滴加HNO₃加热溶解，煮沸片刻，移入100毫升容量瓶中并稀释至刻度，用与上述方法相同条件测定。高含量锌的含量是取上述分析溶液经稀释10倍后，用原子吸收法测定，用贫燃气，Zn的分析线为213.9 nm，为降低测定灵敏度，需

将燃烧器偏转。

2. 离子选择电极——测氯

取一定量试样于25毫升烧杯中，滴加1:2硝酸10滴溶样。加2M柠檬酸钠缓冲液5毫升，移入25毫升容量瓶并稀释至刻度，摇匀。溶液返回原烧杯中，接入氯离子选择性电极及甘汞电极（饱和 KNO_3 盐桥），电液搅拌4分钟，停搅1分钟后测定其电位值。

工作曲线的配制：取氯标准溶液0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0毫克，于25毫升烧杯中，按试样操作处理，测定电位值，绘出 $E - PCl$ 曲线。

3. 化学分析法——测磷 用钒酸盐比色法。

分析结果

一、X射线衍射结构分析

用Guinier相机照相机测定金属网套表层锈蚀物的衍射花样数据及照片见表2和1。测定全部锈蚀物的衍射花样数据及照片见表3和图2。

将全部锈蚀物粉末样品取下后，用X射线衍射仪测定其物相组成，衍射花样数据及衍射图形见表4和图3。

表2、3、4的物相鉴定结果表明，金属网套的表层锈蚀物绿色粉末是带有三个结晶水的磷酸铜物相，其分子式为 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 。该物相由Hanawalt等人首先确定^[3]，属正交晶系，标准衍射数据见表5，但是至今仍未对该物相指认，也没给出其晶胞参数。

表2、 金属网套的表层锈蚀物用Guinier
相机测得的衍射花样数据

No	I/I ₀	D (Å)	相鉴定结果 <chem>Cu3(PO4)2·3H2O</chem>	
			D	I/I ₀
1	100	9.9	9.9	100
2	30	6.9	6.9	25
3	40	3.02	3.02	8.7
4	5	2.89		
5	20	2.66	2.65	20
6	40	2.42		
7	15	2.17		
8	5	1.89		
9	40	1.71	1.71	1.5
10	20	1.61	1.61	5
11	5	1.51	1.50	10

表3 全部锈蚀物用Guinier相机测得的衍射花样数据

No	I/I ₀	D	相鉴定结果							
			Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ 13-398		Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O 22-548		Cu ₂ O 5-667		Cu 4-836	
			D	I/I ₀	D	I/I ₀	D	I/I ₀	D	I/I ₀
1	20	9.75			9.9	100				
2	10	6.90			6.9	25				
3	13	6.45	6.38	40						
4	7	5.83	5.89	4						
5	20	5.39	5.36	40						
6	7	4.94	4.93	6						
7	7	4.26	4.25	1						
8	25	3.91	3.90	85	3.90	5				
9	15	3.34			3.34	10				
10	30	3.19	3.19	40						
11	20	3.12								
12	40	3.01			3.0	87	3.02	9		
13	10	2.92	2.923	20						
14	7	2.78								
15	15	2.68	2.678	50						
16	5	2.63	2.628	8	2.65	20				
17	10	2.61	2.601	18						
18	25	2.52	2.521	100						
19	100	2.47	2.466	10			2.465	100		
20	7	2.425	2.421	4						
21	10	2.185	2.190	14						
22	80	2.135	2.140	10			2.135	37		
23	30	2.090							2.088	100
24	7	1.965	1.969	8						
25	10	1.806							1.808	46
26	20	1.740					1.743	1		
27	15	1.714			1.71	15				

表4 用X射线衍射仪(APD-10)测得全部锈蚀物的X射线衍射花样

No	I/I ₀	D	相鉴定结果					
			Cu ₄ SO ₄ (OH) ₂ 13-398		Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O 22-548		Cu ₂ O 5-667	
			D	I/I ₀	D	I/I ₀	D	I/I ₀
1	14	7.0124			6.9	25		
2	13	5.0757						
3	14	4.9502						
4	13	4.7872						
5	13	4.6431						
6	14	4.5489						
7	16	3.9042	3.90	85	3.90	5		
8	15	3.3476			3.34	10		
9	32	3.1857	3.19	40				
10	17	3.1350						
11	18	3.1029						
12	38	3.0151			3.02	87	3.02	
13	25	2.9824						
14	22	2.9181	2.923	20				
15	20	2.8708						
16	17	2.6808	2.678	50				
17	31	2.5146	2.521	100				
18	100	2.4658	2.466	10			2.465	
19	17	2.4502						
20	48	2.1352	2.140	10			2.135	
21	16	1.5188						
22	45	1.5108						
23	17	1.4934						
24	33	1.2894						

其中層及內層的銹蝕物分別是砒式硫酸銅和氧化亞銅。

砒式硫酸銅的分子式為 $Cu_4SO_4(OH)_6$ ，該物相由DeWolff 首先確定 [4]，屬單斜晶系，晶胞參數分別為 $a = 12.756$ ， $b = 9.863$ ， $c = 6.03$ 。

氧化亞銅的分子式為 Cu_2O ，屬立方晶系，點陣常數 $a = 4.2696$ 。

金屬線是由以銅為基的立方晶系的金屬所組成（見表 3）。銹蝕物的各層物相整理如下：

層次	物相	晶系
表層	$Cu_3(Pu_4)_2 \cdot 3H_2O$	正交晶系
中層	$Cu_4SO_4(OH)_6$	單斜晶系
內層	Cu_2O	立方晶系
基體	以銅為基的金屬	立方晶系

~ 10 ~

表5 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 物相
的标准衍射花样数据
(卡片号 22—548)

D	9.9	6.9	4.80	4.33	3.90	3.34	3.02	2.65	2.54	2.49	2.41
I/I ₁	100	25	8	15	5	10	87	20	5	5	5

D	2.34	2.15	1.93	1.71	1.66	1.61	1.50	1.43
I/I ₁	5	8	8	15	5	5	10	5

为了验证上述物相鉴定结果，特作了成份分析

二、金属丝及铁钉的电感耦合等离子体发射光谱分析

(I.C.P)

分别对此次挖掘的保护完整的墓 M6 及已被破坏的 M2 及 M4 的金属网套及 M6 内发现的已锈蚀严重的铁钉用 I.C.P. 法作了成份分析 (见表 6 及表 7)。

三、离子选择电极及钒酸盐比色法分析结果

取金属网套表层锈蚀物分别用离子选择电极及比色法测定氯和磷的含量 (见表 8)

表 8 表层锈蚀物中氯、磷元素的含量

元 素	Cl	P
含 量	0.2	4.8

讨 论

表 6 用 I.C.P 测定金属网套的各元素含量 (重量%)

墓号 \ 元素	Ag	Al	Zn	Ni	Cr	Mn	Si	Sn	Fe	Pb
M2	1.0	0.005	10	0.01	<0.005	<0.005	0.01	0.03	0.05	1~2
M4	1.0	0.005	11	0.01	<0.005	<0.005	0.01	0.03	0.05	1~2
M6	1.0	0.02	<0.01	0.01	<0.005	<0.005	0.01	0.03	0.01	1~2
M6	1.0	0.02	<0.01	0.01	<0.005	<0.005	0.01	0.03	0.05	1~2

表7 用I.C.P测定铁钉各元素含量(重量%)

元素	Mn	Ti	V	Si	Al	Cr	Ni
含量	0.06	<0.003	<0.003	2.5	0.03	<0.01	<0.01

一、古铜器的各种锈蚀物

为了保护已出土的古铜器，必须对它们表面生成的锈蚀物进行分析，过去人们对这些锈蚀物作了大量的研究工作。锈蚀物的生成与周围环境有着密切关系，有些是在出土之前即已形成，另外一些则是在出土之后由于保护不当所致。如自然界空气中的氧和二氧化碳、臭氧、以及氮的氧化物、潮湿空气及水中的氯、空气污染的二氯化硫或三氧化硫、尸体腐烂析出的硫化氢及磷与铜或铜铁器作用都有可能生成各种锈蚀物，目前已发现的各种古铜器的锈蚀物整理于表9中，可看出其种类是很多的。

二、 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的物相鉴定

该物相是首次发现的古铜器的稀有锈蚀物。它是在特定的环境中形成的。为确保分析、鉴定结果的可靠性，特从M6女尸胸腹部金属网套锈蚀物的表层取少量兰绿色粉末样品用Guinier相机照摄，所得结果主量相全是 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 物相，并用此粉末样品用钒酸盐比色法测定了磷的含量为48%（见表8），按照其分子式换算出锈蚀物表层样品中该相的含量为70%左右。也就是说两种手段从不同的角度验证了这一分析结果。由于X射线衍射分析结果未发现铜的氯化物，而根据以往的经验认为这种锈蚀物应该是氯化铜的氯化物，为此又对此粉末样品测定了氯含量仅为0.2%，按照 CuCl 分子式换算出该

表9 已知古铜器各种锈蚀物的物相

物相种类	各物相分子式
氧化物	Cu_2O 、 CuO 、
硫化物	Cu_2S 、 CuS 、 $CuFeS_2$ 、 $(CuFe)_{12}Sb_4S_{13}$ 、 Cu_5FeS_4
氯化物	$CuCl$ 、
羟基氯化铜	$Cu_2(OH)_3Cl$ 、
羟基碳酸盐	$Cu_2(OH)_2CO_3$ 、 $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$
羟基硫酸盐	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$
羟基磷酸盐	$Cu_2(PO_4)(OH)$
稀有锈蚀物	$Cu_{19}(SO_4)Cl_4(CH)_{32} \cdot 3H_2O$ $Na_2Cu(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Cu_2(OH)_3Cl \cdot H_2O$

相的含量仅为0.55%，这样低含量超出了X射线衍射分析的检测灵敏度。因此用三种手段对锈蚀物表层粉末进行了研究，排除了铜的氯化物相存在的可能性，肯定了该粉末样品主要是由 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 相所组成，在古铜器稀有锈蚀物中增加了一个新的物相。

三、对古代冶炼技术的看法

通过I、C、P分析结果可以看出，九百年前辽代契丹族的冶炼铜、铁等技术已经很发达，通过对墓M2、M3、M6金属网套分析表明，当时即可冶炼黄铜（M2、M3）又可以冶炼纯铜，除去Zn、Al元素外，其它各元素在不同墓室的含量基本相同，说明当时的冶炼方式是稳定的，而且杂质的含量也不高，因而能够拉成细而均匀的铜丝。

表7所列出的铁钉各元素含量中Si的含量较高，这是由于铁钉锈蚀极为严重，而且积多空隙中含有土壤，带入Si，因此分析结果Si含量偏高。其它各元素含量很低，接近现代的08弗钢板或纯铁的成分。

近千年前少数民族能达到这样水平的冶炼技术是很不简单的。

四、锈蚀物各种物相生成机理的探讨

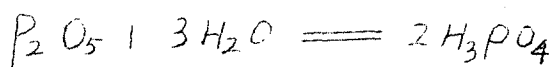
有人认为，古墓中的墓葬铜器经常生成碱式碳酸铜，以孔雀石—— $Cu_2(OH)_2CO_3$ 或兰铜矿—— $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ 两种形式存在，由于其外貌及稳定性都很好，有时被称为“好的铜锈”，开始也曾怀疑本锈蚀物中有该物相存在，鑑定结果否定了这一推断，这是因为本锈蚀物生成的环境与其它条件不同。

用各种手段鑑定的结果已在前面给出，在探讨各物相的生成机理时，不但要考虑周围环境，更要注意时间这个概念。金属网套在各种条件下，经过九百多年所生成的几种锈蚀物相的过程是非常复杂的，它是多种因素影响的结果，要想揭示这个过程要有丰富的地质、化学知识，而这正是本人所欠缺的。本文只能根据已知的一些条件，对各物相的生成机理（主要对 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 物相）作一个简要地、初步地推断。

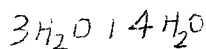
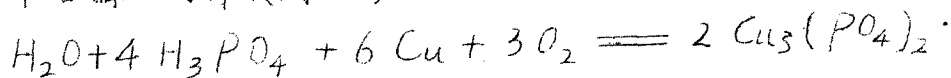
墓室中的氧与铜网套作用生成红色的氧化亚铜，它是以一种金属完全转化为氧化盐类的中间氧化物而出现。

金属网套与尸体仅隔一层衣服，随着时间的延续，尸体的胸、腹部位逐渐腐烂，肌体的硫氨基酸、硫胺素及其衍生物等也会分解出 H_2S [5]，在腐烂分解出的液体，潮湿空气中，硫离子与铜离子作用，生成铜的硫化物，在潮湿状态和有氧气存在时，经长时间作用，则能氧化为可溶性的硫酸铜 [6]。腐烂尸体的氨基酸，在潮湿状态下可分解出 (OH) ，与 $CuSO_4$ 相互作用即可能生成碱式硫酸铜。

人体中除骨骼外，血液及组织中也含有磷，大多为有机磷化合物，如磷酸酯、二磷酸酯和三磷酸酯，还有无机磷酸盐，当然骨骼中的磷含量更高，大多以磷酸复盐形式存在，尸体腐烂后分解出的磷与氧作用，生成 P_2O_5 ，在液体中则可生成磷酸。



在液体中，磷酸在氧气存在的情况下与铜长时期作用，生成带有三个结晶水的磷酸铜 [6]，



以上三个物相的生成机理，根据已知情况作了如上初步推断，这只能说是一个初步的尝试。

结 论

一、通过X射线衍射等综合手段的研究,证实九百年前契丹族尸体身着金属网套上所生成的锈蚀物是由 Cu_2O 、 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ 及 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三种物相所组成。上述各物相均在古墓挖掘前早已形成。其中的 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是新发现的古铜器稀有锈蚀物。

二、分析了金属网套的化学成份,证实墓M6为铜锌合金—黄铜,而M2及M3则是纯铜,除银和铅外,其它元素含量均很低,而银和铅的延展性也非常好,因此能拉出细而均匀的金属丝。九百年前少数民族地区能达到这样高的炼铜技术是很不容易的。

三、文内初步讨论了本锈蚀物的各种物相的生成机理

x x x x x

x x x x x

本研究工作是在姚影澄、郭培棠高级工程师的指导下进行的,参加本项实验工作的有慎维嘉、王海舟、马玉双、章雅文等位工程