


中国文化遗产研究院

中央级公益性科研院所基本科研业务费专项成果丛书·2013年

文物保护科技专辑 I

——金属·陶瓷·颜料

中国文化遗产研究院 编

 文物出版社

中国文化遗产研究院

中央级公益性科研院所基本科研业务费专项成果丛书·2013年

文物保护科技专辑 I

——金属·陶瓷·颜料

中国文化遗产研究院 编

文物出版社

中国文化遗产研究院《中央级公益性科研院所基本科研业务费专项成果丛书·2013年》编辑委员会

主 任 刘曙光
委 员 刘曙光 柴晓明 马清林 侯卫东
许 言 李战崎 丁 燕 于 冰
乔云飞 詹长法

本 辑 编 委 马清林 沈大娟 李 黎 宋 燕

图书在版编目 (CIP) 数据

文物保护科技专辑. 1, 金属、陶瓷、颜料 / 中国文化遗产研究院编.
—北京: 文物出版社, 2013. 9
(中央级公益性科研院所基本科研业务费专项成果丛书. 2013 年)
ISBN 978 - 7 - 5010 - 3838 - 1

I. ①文… II. ①中… III. ①文物保护 - 研究 - 中国 IV. ①K87

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 225164 号

文物保护科技专辑 I

——金属·陶瓷·颜料

编 者 中国文化遗产研究院
封面设计 周小玮
责任印制 陆 联
责任编辑 高梦甜
出版发行 文物出版社
地 址 北京市东直门内北小街 2 号楼
邮政编码 100007
<http://www.wenwu.com>
E-mail: web@wenwu.com

印 刷 北京君升印刷有限公司
经 销 新华书店
开 本 889 × 1194 1/16 印张 22.75
版 次 2013 年 9 月第 1 版第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 5010 - 3838 - 1
定 价 198.00 元

序

刘曙光

《国家中长期科学和技术发展规划纲要》（2006~2020年）提出，加大对中央级公益性科学事业单位的支持力度，建立稳定的支持机制。财政部为此专设了中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金（以下简称“基本科研业务费专项”），重点支持40岁以下中青年科研人员开展储备性、创新性、孵化性科研工作。这是国家重视和支持科学与技术工作的一项重大决策。作为以文物保护应用科学研究为主业的科研机构，中国文化遗产研究院是这项政策的受益者。

长期以来，我院一直致力于通过组织、实施重要（大）科研项目，发掘、研究文物保护领域传统技术科学化工作，以解决文物保护与发展过程中遇到的实际问题。但由于经费短缺，在较长时间内制约了我院科研工作的进展。在财政部和国家文物局的关心下，自2007年起，我院开始持续获得基本科研业务费专项资金支持，可以根据重点工作和主要研究方向自主设置课题。

自2007至2013年，我院总计获得基本科研业务费专项资金2654.5万元，先后设立了93个科研课题。这些课题涉及文物保护科技、文物保护工程与规划、社会科学等诸多方面，内容广泛。概括起来，基本科研业务费专项资金的使用，对我院基础建设和科学发展所起到的推动作用，主要涵盖以下四个方面：

一是促进我院逐步确立了“实际需求导向、重点领域突破”的科研基本原则，以及“以项目产生课题，以课题带动研究，结合文物工作和文物保护的实际需求开展科研工作”的科研模式，逐渐强化应用型科研成果对文物保护工程项目的支撑作用，提高工程项目的科技含量，强化软科学成果对文物保护管理决策科学化的支持力度。

二是产生了一批具有较高质量并实现其价值的科研成果，在重要的文物保护工程中较好发挥了技术支撑与引领作用。例如，我院通过基本科研业务费专项先后立项6个课题，投入220万元，支持广西北宁明花山岩画抢救性修复保护工程项目中渗水病害探测、颜料病害、保护材料与工艺、保护修复技术与方法、环境监测等方向的深入研究，确保了该工程项目的顺利实施，对全国相似石窟、古建筑等文物修复也起到了重要借鉴和示范作用。其他诸如高句丽墓葬壁画原址保护、哈尼梯田申报世界遗产项目、大运河保护规划编制及申报世界遗产项目、应县木塔稳定性监测与研究、援助柬埔寨吴哥古迹茶胶寺工程、海洋出水文物保护、大遗址保护行动跟踪研究等一批重点工作，都借助此项资金的支持而得以顺利开展并取得重要成果，在相关领域发挥了实质性的技术

支撑与导向作用。

三是通过承担基本科研业务费课题，我院锻炼和培养了一批业务强、学风好的青年科研带头人与科研骨干，初步打造了世界遗产研究、考古遗址公园规划、海洋出水文物保护等跨学科、专业化的创新团队，为提高我院的人才队伍素质、促进年轻一代科研工作者成长，奠定了重要基础。

四是通过基本科研业务费课题的开展，为我院科研合作机制和评价体系向着“职责明确、评价科学、开放有序、管理规范”的现代科研院所发展提供了契机。

然而，毋庸讳言，对于我院这样专业领域较为宽泛的科研单位来说，选择适宜的经费投入结构与相对优先次序，仍是需要坚持探索的问题。我们认识到，在基本科研业务费专项的管理使用过程中，单位发展方向、重点科研项目设置和个人研究兴趣的结合，还存在着一个必要的磨合期。要使科研工作者个人的兴趣服从于事业发展大局的需要，在立项以及后期各个阶段，都需要精密的科学筹划和指导管理。

此外，由于课题承担者专业背景差异较大，长期困扰我院的工程项目与科研项目“两层皮”现象，在自主科研业务费专项上亦有表现。如何更好地发挥基本科研业务费专项资金储备性、创新性、孵化性功能，抓好重大科研问题的凝练与确定发展远景和路径，既考虑科研自身规律（科学性、探索性和不确定性），又照应科研成果在工程项目的实践性和可操作性，促进应用技术研发和文物保护工程实际相结合，仍是需要我们今后积极探索和科学实践的重要任务。

本专辑汇集了2007至2011年度我院已结题的基本科研业务费专项成果，既是对以往工作的总结汇报，也借以表达我们不断改进工作现状、提高工作水平的决心。“言之无文，行而不远”，将一个较大的课题内容在有限的篇幅内清晰展显，在一定程度上体现着研究者的提炼与概括能力，同时亦是一次提高与自我修正的学术历练。我们衷心感谢财政部、国家文物局的关心和支持，也由衷地希望及时得到同行的指正与批评。

2013年7月29日

PREFACE

Liu Shuguang

In the *National Guideline on Medium-and Long-Term Program for Science and Technology Development (2006 ~ 2020)*, the state has promised to enhance the support for central public research institutions with stable mechanisms. Consequently, the Ministry of Finance has created the Central Public Research Institution Basal Research Fund (hereafter the Fund), which sponsors young scholars below 40 to carry out research projects that have potential, innovative and incubative natures. It reflects the state's strategic commitment to the development of science and technology. As an institution oriented towards applied studies of cultural heritage conservation and utilization, the Chinese Academy of Cultural Heritage (CACH) is a beneficiary of the policy.

CACH has long been dedicated to solving practical problems emerging in cultural heritage conservation and development, by organizing and undertaking significant scientific research projects, and by exploring approaches to the scientific protection of traditional relics' conservation techniques. However, these programs used to be constrained due to lack of funding. With the support of the Ministry of Finance and the State Administration of Cultural Heritage, the Fund has been annually allocated since 2007 to CACH to organize major research projects according to our own key work schedules.

From 2007 to 2013, CACH has received the Fund totaling RMB 26,545,000 *yuan*, with which 93 research projects have been granted. The projects range from cultural heritage conservation technologies, conservation engineering and planning, to social sciences research. With the funds, CACH's institutional constitution and scientific development are largely fostered in four major aspects:

First, our philosophy in research have been further reinforced, which should be demand-oriented and key-focused. As a strategy, research subjects should be derived from practical works, from which academic explorations should be grounded, so that all researches could be closely associated with cultural heritage conservation practices. It is in this way that we try to maximize the application of our research in cultural conservation projects, and upgrade the quality of the latter. Meanwhile, our social sciences researches also have strived for supporting and contributing to the state's cultural conservation policy-making.

Second, a number of research projects have made substantial progress and found advanced application in real conservation works. An exemplar is a series of six projects for the Rock Painting of the Mountain *Huashan* in Ningming, Guangxi. The series, with a total funding of RMB 2,200,000 *yuan*, explores a variety of aspects for salvage rescue and restoration of the rock painting, including examination of water-seepage and pigment diseases, conservation materials and techniques, restoration techniques and methods, and environment monitoring. The series of research is not only contributory to the restoration in practice, but also serves as an instructive model for other restoration projects of China's rock grottos or ancient buildings. Similarly, the Fund have benefited many other substantial projects, such as the protection of Koguryo Tomb's mural

paintings in situ, World Heritage nomination for the Hani Terrace, Conservation Plan and World Heritage nomination for the Grand Canal, the monitoring and analysis on the stability of Ying County's Wooden Pagoda, the international project at Cambodia's Takeo Pagoda, the conservation of underwater heritage, the retrospective and longitudinal study of Large-scale Archaeological Sites, etc. These projects have made remarkable academic advancement and identified future potentials for researches in relevant fields.

Third, with the projects supported by the Fund, many young scholars in CACH have strengthened their academic capability and become more dedicated to heritage conservation. In addition, interdisciplinary research teams have been forged in such key fields as World Heritage studies, archaeological heritage park planning, and restoration of underwater cultural heritage. The teams, imbued with creativeness, are the basis of CACH's future in the academia.

Fourth, through management of the Fund CACH has been able to better streamline the quality control mechanism for research projects management in terms of team organizing and performance assessment, in an aim to develop into a more modernized research institute that is responsible, accountable, open and disciplined.

For CACH, an institution involved in relatively broad and multi-disciplinary fields, it is a difficult task to explore a proper balance in allocating a large sum of fund and giving an effective order of priority. We are fully aware of the long way yet to journey for gearing up to establish an integrate relationship between CACH's long-term goals, the research projects' objectives, and individual's academic interests. In order to better coordinate and guide individual work towards key goals of CACH, more sophisticated organization and management-mechanism is necessary at every phase of the research projects.

In addition, the variety of researchers' backgrounds tends to result in disconnection between practical-based works and academic-oriented projects, an old obsession in CACH which has also been not avoidable in the Fund projects. We will keep working hard to explore practical approaches to further integrate academic research of uncertain and unpredictable nature with real works of definite and pragmatic nature, to identify key research projects with strategic visions, and to make full use of the Fund in supporting potential, innovative and incubative research.

Herewith, we present volumes of reports from the funded research projects between 2007 and 2011. The publication is not only a summary of previous attainments, but also a proof of our determination to improve and advance our work performance. A Chinese saying tells us the importance of writing in itself: Non-elegant words will not become popular. It indeed takes great capability to present a grand project in a paper of limited length, a rewarding training process for our scholars. Hereby, we are especially grateful to the Ministry of Finance and the State Administration of Cultural Heritage for their solitudes and supports. Last but not least, colleagues' comments and critiques are heartedly welcome and appreciated.

目录 | Contents

- 003 出土稳定型高度矿化青铜器腐蚀特征与成因初步研究
张治国
Preliminary Study on the Corrosion Character and Formation Reason of the Stable
Highly Mineralized Bronze
Zhang Zhiguo
- 036 青铜腐蚀与土壤环境关系研究
马菁毓 王菊琳
A Study on the Relationship between Bronze Corrosion Character and Soil Environment
Ma Jingyu, Wang Julin
- 072 室外铁质文物保护材料长期有效性评价研究
沈大娟 马立治 何本桥
Study on the Evaluation of the Validity of Coating Material for Out-door Iron Objects
Shen Dawa, Ma Lizhi, He Benqiao
- 101 宁夏灵武窑出土瓷器的成分分析
宋 燕
A Study on the Composition of the Porcelains from Lingwu Kiln,
Ningxia Hui Autonomous Region
Song Yan
- 129 海洋出水陶瓷、金属和木质文物保护前期研究
李乃胜 张治国 沈大娟
Preliminary Research on the Protection of Marine Archaeological Porcelains,
Metals and Waterlogged Wood
Li Naisheng, Zhang Zhiguo, Shen Dawa

- 215 战国秦汉时期人工合成颜料研究
张治国
A Study on the Man-Made Color Pigments During the Warring States Period and Qin and Han Dynasties
Zhang Zhiguo
- 259 激光清洗技术在无机文物保护修复中的应用研究
张晓彤 张鹏宇 杨晨 周双林
Study on Laser Cleaning Techniques in the Conservation and Restoration of Inorganic Cultural Heritages
Zhang Xiaotong, Zhang Pengyu, Yang Chen, Zhou Shuanglin
- 306 低场核磁共振分析技术在纸张保护中的应用研究
王珊 张亦弛 王珏
A Research on the Application of LF-NMR in Paper Preservation
Wang Shan, Zhang Yichi, Wang Jue
- 355 后记
Postscript

目录 | Contents

- 003 出土稳定型高度矿化青铜器腐蚀特征与成因初步研究
张治国
Preliminary Study on the Corrosion Character and Formation Reason of the Stable
Highly Mineralized Bronze
Zhang Zhiguo
- 036 青铜腐蚀与土壤环境关系研究
马菁毓 王菊琳
A Study on the Relationship between Bronze Corrosion Character and Soil Environment
Ma Jingyu, Wang Julin
- 072 室外铁质文物保护材料长期有效性评价研究
沈大娟 马立治 何本桥
Study on the Evaluation of the Validity of Coating Material for Out-door Iron Objects
Shen Dawa, Ma Lizhi, He Benqiao
- 101 宁夏灵武窑出土瓷器的成分分析
宋 燕
A Study on the Composition of the Porcelains from Lingwu Kiln,
Ningxia Hui Autonomous Region
Song Yan
- 129 海洋出水陶瓷、金属和木质文物保护前期研究
李乃胜 张治国 沈大娟
Preliminary Research on the Protection of Marine Archaeological Porcelains,
Metals and Waterlogged Wood
Li Naisheng, Zhang Zhiguo, Shen Dawa

- 215 战国秦汉时期人工合成颜料研究
张治国
A Study on the Man-Made Color Pigments During the Warring States Period and Qin and Han Dynasties
Zhang Zhiguo
- 259 激光清洗技术在无机文物保护修复中的应用研究
张晓彤 张鹏宇 杨晨 周双林
Study on Laser Cleaning Techniques in the Conservation and Restoration of Inorganic Cultural Heritages
Zhang Xiaotong, Zhang Pengyu, Yang Chen, Zhou Shuanglin
- 306 低场核磁共振分析技术在纸张保护中的应用研究
王珊 张亦弛 王珏
A Research on the Application of LF-NMR in Paper Preservation
Wang Shan, Zhang Yichi, Wang Jue
- 355 后记
Postscript

出土稳定型高度矿化青铜器腐蚀特征 与成因初步研究*

中国文化遗产研究院文物修复与培训中心 张治国

摘要: 本文针对高度矿化青铜器, 利用金相显微镜、扫描电镜、离子色谱、X 射线荧光和 X 射线衍射等现代科学分析检测手段, 对中国北方地区的河南、甘肃、陕西和南方地区的浙江、湖南、广西等地共计 24 个具有高度矿化特征的典型青铜文物样品的腐蚀类型、腐蚀特征和形成原因进行分析研究, 对南北两处青铜器埋藏土壤进行离子成分测试。本研究为该类青铜器的科学研究与保护修复提供了基础数据和参考。

关键词: 高度矿化青铜器 腐蚀特征 成因

Preliminary Study on the Corrosion Character and Formation Reason of the Stable Highly Mineralized Bronze

Zhang Zhiguo

Abstract: The metallographic microscopy, scanning electron microscopy and energy - dispersive spectrometry (SEM - EDS), ion chromatography (IC), X - ray fluorescence and X - ray diffractometer were employed to investigate the corrosion type, corrosion character and reason of formation of 24 highly mineralized bronze samples, the imbedding soils of the bronzes were also analyzed. These samples were excavated from Henan, Gansu, Shanxi in northern China and Zhejiang, Hunan, Guangxi in southern China. This study provided the basic data and reference for the scientific research and protection of highly mineralized bronzes.

Keywords: Highly mineralized bronze, Corrosion character, Reason of formation.

1 引言

青铜是铜与锡的合金, 颜色青灰, 故名青铜。铜的熔点是 1083℃, 锡和铅分别是 232℃ 和 327℃,

* 本课题得到了中国文化遗产研究院的一贯支持和帮助, 实地调查与样品采集得到秦始皇帝陵博物院、故宫博物院、甘肃省文物考古研究所、长沙市博物馆、浙江温州瓯海区博物馆、广西合浦县博物馆等单位和相关人员的大力支持和协助。

铜加锡或铅后，熔点可降低至 700℃ ~ 900℃ 之间，但其硬度更高，是铜或锡的大约两倍，所以易融化和铸造成型。青铜时代处于铜石并用时代之后，早期铁器时代之前，在世界范围内的编年范围约为公元前 4000 年至公元初年。中国的青铜文化起源于黄河流域，始于公元前 21 世纪，止于公元前 5 世纪，大体相当于文献记载的夏、商、西周和春秋时期，约经历了 1500 余年历史。

古代青铜器冶炼工艺由含多种元素的铜矿石混合冶炼或铜矿石加锡、铅矿石冶炼的低级阶段发展到利用纯度较高的铜、锡和铅冶炼的较高水平。中国青铜器主要是夏、商和两周时期遗物，也有部分汉、唐及后期遗存。这些青铜器历经千载留传至今，是人类社会发展遗留下的重要文化遗产，是源远流长的中国历史和古代文明的有力见证，是我们研究中国先民历史、文化、艺术和古代金属冶炼等技术发展的极其重要的实物资料。

出土青铜器经过几千年的埋藏，受到土壤中水、氧气、阴阳离子以及微生物等埋藏环境中各种因素的侵蚀而逐渐损毁或糟朽，通常称之为“腐蚀”或“矿化”。腐蚀层出现疏松、发泡、裂隙、剥落等是目前我国馆藏青铜器常见的腐蚀现象。有些青铜器锈层致密、表面光亮，保存状况良好；有些青铜器则锈蚀严重、表面疏松，绿色锈蚀物不断地从锈蚀层中钻透出来，这类锈蚀俗称“发锈”，文物保护者一般称其为“粉状锈”，而将这种病害称为“青铜病”；除了这两类青铜器外，还有一类青铜器，锈蚀程度很高，一般占完整青铜器体积的 50% 以上，甚至接近完全锈蚀，但其大部分形制和纹饰仍得以保持，未出现明显的粉状锈症状，本文将这类青铜器称之为出土稳定型高度矿化青铜器，简称高度矿化青铜器。

古代青铜器腐蚀矿化的原因比较复杂，与青铜材质、制作工艺、出土环境都有密切的关系。近年来，国内外学者陆续开展了一系列成因分析与保护工作，但目前对这类高度矿化青铜器的腐蚀特征与形成原因的研究不够系统，尚不完善。本文在前人研究基础上，对我国南北方各三个省份共 24 个高度矿化青铜器样品和两地区青铜器埋藏土壤样品进行了较为系统的分析研究工作，力图初步总结我国古代高度矿化青铜器的腐蚀特征，并对其成因进行初步探索。

2 文献综述

2.1 青铜器腐蚀特征研究

青铜是一种合金，除主要成分铜、锡、铅外，还含极少量铁、镍、锌、锰、硅、砷、磷等元素，及一些未熔融矿物杂质。青铜合金成分的不同，以及先天铸造缺陷，使其腐蚀行为不同，导致锈蚀产物存在一定的差异。

历经千年埋藏与环境变化，青铜器除了少数特殊原因而保存较为完好外，多数青铜器表面都积聚较厚的色彩丰富、富有质感的锈蚀产物。由于每件青铜器合金成分不同和所处环境不同，其腐蚀产物与形成原因也不相同。青铜器上形成的锈蚀主要有^[1]：

氧化铜：CuO、黑铜矿，黑色；

氧化亚铜：Cu₂O、赤铜矿，红色；

碱式碳酸铜（有三种）：

(1) $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, 孔雀石、石绿, 暗绿色;

(2) $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, 蓝铜矿、石青, 蓝色;

(3) $[2\text{CuCO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, 蓝色;

碱式氯化铜 (有两种同分异构体):

(1) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、氯铜矿, 绿至墨绿色;

(2) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、副氯铜矿, 淡绿色。

氯化亚铜: CuCl 、氯化亚铜矿, 白色;

硫化铜: CuS 、靛铜矿、方蓝铜矿, 靛蓝色;

硫化亚铜: Cu_2S 、辉铜矿, 黑色;

硫酸铜: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、胆矾, 蓝色;

碱式硫酸铜: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、水硫酸铜矿, 绿色;

二氧化锡: SnO_2 、锡石, 白色;

碳酸铅: PbCO_3 、白铅矿, 白色, 等等。

国内外学者对青铜器锈蚀结构与产物进行了大量研究, 尤其在“粉状锈”研究领域开展了大量工作。徐毓明^[2]总结“粉状锈”的锈蚀机理为: 环境中的氧气、氯离子、水分与青铜中的铜经过电化学腐蚀, 先后在铜器表面生成碱式碳酸铜、氧化铜及氧化亚铜层。由于反应中有盐酸产生, 其在铜器内部不断扩展氯化亚铜层, 同时, 随着氧气与水分沿裂隙渗入, 氧化亚铜、氯化亚铜不断地转化成碱式氯化铜。加之碱式氯化铜本身又为疏松的粉状物, 氧气与水分仍可深入。这样, “粉状锈”便可不断地生成, 使器物溃烂、穿孔。根据这种机理, 建议采用化学、物理方法, 将氯化亚铜除去, 或用薄膜将器物与腐蚀环境隔开。张晓梅等^[3]运用等离子体发射光谱 (ICP-AES)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、金相分析等方法, 对从周原遗址及宝鸡强国墓地所采集的青铜残片的成分、结构进行剖析, 比较了合金基体与表面层的成分变化及表面的结构形态。结果表明腐蚀呈现明显电化学特征, 有选择性腐蚀, 高锡相优先被腐蚀, 在完全矿化层与合金基体之间形成部分腐蚀区的过渡层。因自然腐蚀导致表面层富集 Sn、Pb、Si、Fe。氯离子可穿过腐蚀层沉积于表面层并向基体延伸。程德润等^[4]对各不同时期的带有粉状锈的青铜器文物残片进行了化学成分的全分析。在对古青铜器及其“粉状锈”分析的基础上认为: 从青铜本体分析结果来看, 虽然各个时期青铜成分有所不同, 但一般都是铜、锡、铅三元合金体, 且含有许多杂质元素。“粉状锈”属于点蚀, 通过扫描电镜进行表面分析, 后用原子吸收、环炉技术进行了成分分析, 得出其表面主要为铜、铅的化合物, 含锡量甚微; 而主体中, 除铜、铅的化合物外, 锡的化合物含量占较高的比例; “粉状锈”的成分除了含铜、氧元素以外, 还有锡、铅等元素, 主要是碱式氯化铜、氧化铅和二氧化锡的混合物, 并认为是合金本身的不均匀性导致青铜器点蚀的发生与扩展, 是除环境影响外最根本的影响因素; 还推断了“粉状锈”锈蚀过程的点蚀产生、扩展的显微组织的断面模型, 指出锈蚀蔓延的条件是潮湿、含氯离子的环境。

王昌燧等^[5]用 XRD, SEM, TEM 以及 XRF 等方法分析安徽省春秋晚期蔡侯墓出土的编钟“粉状锈”, 认为“粉状锈”主要由绿色腐蚀层和棕红色腐蚀层组成, 这两个交替排列的腐蚀层, 是青铜合金不断遭到腐蚀的结果。绿色腐蚀层的组成主要有多晶形态的氯铜矿, 分子式为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 少量赤铜矿 (Cu_2O) 晶体和结晶状态较差的锡石 (SnO_2), 其中部分锡石常与氯铜矿或赤铜矿混合在一起;

棕红色腐蚀层以赤铜矿晶体为主,另有少量与赤铜矿混合存在的锡石,上述两层中应该都有微量氧化亚铅 PbO 存在。编钟基体主要为铜锡合金,其中 α 、 δ 和 β 相铜锡合金都占一定比例,此外,还有少量含铅夹杂物。SEM 和 TEM 的分析指出,基体中整个 $\alpha + \delta$ 共析体区域都有赤铜矿、氯铜矿晶体和结晶状态很差的锡石等物质存在。这些粉状锈成分的产生,使 $\alpha + \delta$ 各共析体区域变成了腐蚀缝隙, α 固溶体之间腐蚀缝隙的存在以及 α 固溶体边缘 Sn 含量的增高,表明“粉状锈”对编钟的腐蚀为晶间腐蚀类型^[6]。由于“粉状锈”各成分的密度都低于铜锡合金的 1/2,故一旦“粉状锈”生成,其体积必然膨胀,从而将一部分腐蚀产物挤到基体外面,时间一长,编钟基体表面上即逐渐生成疏松的“粉状锈”腐蚀层。与此同时,环境中的氧分子和水分子,特别是氯离子,便顺利地通过疏松的腐蚀层和基体上的腐蚀缝隙,沿着 $\alpha + \delta$ 共析体不断向深层腐蚀。这种恶性循环的腐蚀过程,终将使基体内 α 固溶体晶粒之间的结合力丧失殆尽,而使整件青铜文物彻底破碎。王昌燧等^[7]还通过铸造不同成分的铅锡青铜合金块,在相同条件下人为地对它们进行腐蚀,分析结果表明:锡含量高于 20% 的青铜块不易生成“粉状锈”,锡含量在 10% 左右的青铜块通常具有典型的晶间结构,最易生成“粉状锈”。

范崇正等^[8]模拟自然条件,在仿古青铜合金表面进行人工腐蚀,得到与古青铜器“粉状锈”类似的化学物质,对“粉状锈”的生成条件进行分析,认为氯化物、水分及氧化气氛是基本要素,而氯离子的存在是关键,研究工作以实验及热力学计算结果为依据,对“粉状锈”形成的化学机理进行了探讨,认为“粉状锈”的延展迅速是由于两个恶性化学循环的结果。他还利用 XRD、SEM 方法检测不同地点出土、染有“粉状锈”的古青铜残片,研究表明^[9]，“粉状锈”生成的途径之一是晶间腐蚀,并通过制备几种铜锡合金单相样品研究证明,高锡相易被腐蚀,而亚稳态比相邻的 δ 相更易被腐蚀,证明了晶间腐蚀是电化学腐蚀的结果。同时他们利用电子结构分析方法分别对各相中原子共价键上的电子对数进行计算,求出各相中各类原子的能级及各合金相的能量,表明在各类 Cu - Sn 合金中,含 Sn 量越高的相越不稳定,因此当 δ 相与 α 相构成原电池时, δ 相首先被腐蚀。铁付德等^[10]利用 SEM-EDS 和 XRD 等分析仪器,对青铜器腐蚀过程进行研究,得出青铜腐蚀与埋藏环境存在物质交换、其结果为形成腐蚀产物并存在于器物界面以及有害“粉状锈”引发腐蚀不断进行的原理等结论。罗毅等^[11]探讨了青铜“粉状锈”中生物因素的影响。实验结果表明,微生物在青铜腐蚀中起了促进作用。

2.2 青铜器腐蚀机理研究

青铜器久埋地下,地下土壤环境对其腐蚀机理影响很大。由于我国地域辽阔,纬度跨度大,不同地区的降雨量、年平均温湿度等气候条件差异明显,土壤环境也有较大不同,其中的各种可溶性盐类对青铜器或多或少都有一定危害;出土后的青铜器暴露在大气中,又会受到大气中的氧、二氧化碳、水气、有害气体等物质的继续侵害和腐蚀^[12]。

青铜腐蚀的实质是多种化学和电化学反应的集中体现,其反应速度相应受到土壤电解质浓度、地下温度以及微生物等的影响。同时,器物深埋地下,处于相对封闭的体系,会出现化学反应平衡,但这种平衡是相对的、暂时的^[13]。

青铜器腐蚀机理的影响因素较多,涉及金属腐蚀学和土壤腐蚀学,基本分为“膜电池”理论、小

孔腐蚀机理、晶间腐蚀机理和选择性腐蚀机理。

“膜电池”理论

Lucy^[14]根据青铜腐蚀产物的排列和结构,提出“膜电池”理论,认为阴阳极过程分别在膜(通常是 Cu_2O 膜)的外层和内层进行。膜的下表面起阳极作用,上表面起阴极作用。腐蚀孔内产生的 CuCl 在膜下表面氧化生成二价的铜离子。膜上表面的阴极过程主要是由铜离子还原形成一价铜离子。而反应中的亚铜离子一部分是由蚀孔内,通过膜上的空洞扩散出来,另一部分由膜上表面阴极还原反应产生的。Lucy^[15]研究了点腐蚀中 CuCl 结晶的生长。这些凹点显示了其化学电池的功能,形成 CuCl 的赤铜矿(Cu_2O)不仅充当一个阻挡层,以减少被溶解的铜离子流失到凹点,还作为一个双性电极,参与 Cu_2O 内表面的阳极反应和外层表面的阴极反应。亚铜离子通过 Cu_2O 膜扩散,并被水中的氧气氧化形成铜离子。部分铜离子被溶解于土壤中的地下水,另一部分可能形成碱性盐而沉淀下来,也有一些在外层隔膜表面又恢复到亚铜状态。

小孔腐蚀机理

May^[16]认为小孔内的铜阳极溶解形成 Cu_2Cl_2 ,然后 Cu_2Cl_2 水解生成 Cu_2O ,最后形成腐蚀产物瘤。Pourbaix等^[17]也认为铜孔蚀的基本因素是 Cu_2Cl_2 的形成,但又认为蚀孔内 Cu_2Cl_2 水解产生 HCl ,导致低的 pH 值才是最重要的。Pourbaix的实验认为^[18],中性条件下,在铜、赤铁矿及天然 CuCl 存在的腐蚀点内部, pH 的中性环境将不会出现,这三种物质将在 $\text{pH} = 3.5$, $E = +270\text{mV}_{\text{SHE}}$ 条件下处于稳定的平衡状态,在这些情况下,腐蚀反应是可逆的;若凹点内的电极电位高于 $+270\text{mV}_{\text{SHE}}$,凹点将长大,若电极电位低于 $+270\text{mV}$,凹点将停止生长并能重新沉淀析出金属铜。在有铜、赤铁矿及天然 CuCl 存在的腐蚀鼓包中,平衡值要求 pH 为酸性并含有大量的 CuCl 络合物。这与Sharkey和Lewin(1971)^[19]提出的模式相反,Sharkey和Lewin发现, pH 值大约是4.0的溶液中, CuCl 的浓度达到铜离子的20%~30%时,氯铜矿较副氯铜矿占优势;在仍有较高级的铜络合物的条件下,如 CuCl_2 , CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} ,副氯铜矿再一次变为占优势。铜络合离子的浓度在溶液中可能变化很大,并很难观测出其不同异构体的相对数量,以获取埋葬条件下任何有用的资料。

关于“青铜病”产生机理,祝鸿范^[20]、许淳淳等^[21]认为用小孔腐蚀(或缝隙腐蚀)来描述更为合理。由于金属基体含有杂质,或由于铸造时产生的小孔或裂缝,在这些小孔或隙缝内会形成一些缺氧的区域,在表面吸附作用和毛细作用下,更容易在小孔或隙缝中积聚水分,从而优先产生电化学腐蚀,孔内的金属离子化并水解而使孔内的 H^+ 增加。在孔的外部就会有腐蚀产物形成。这种腐蚀孔一旦形成,腐蚀孔内的腐蚀速度就会加大,从而加深局部腐蚀。孔内的腐蚀速度之所以增大,主要是自催化作用的结果。祝鸿范等^[22]为探求符合文物保护要求的青铜器保护处理方法,对青铜病的形成过程和原因进行了模拟小孔腐蚀实验研究。对青铜模拟闭塞电池内的化学和电化学状态的变化,进行了不同氯离子浓度和不同 pH 值溶液条件下的电化学测试。实验结果证明,青铜闭塞孔穴腐蚀能导致蚀孔内 Cl^- 浓缩、 pH 值降低、腐蚀电流增大、局部腐蚀加速,导致青铜病的形成。青铜病的闭塞孔穴腐蚀特征的研究,对进一步探求符合文物保护要求的青铜器保护处理方法具有较好的理论指导意义。

晶间腐蚀机理

原思训等^[23]对周原及宝鸡强国墓地的青铜器进行ICP-AES成分分析,确定为铜、锡二元合金及

铜、锡、铅三元合金，金相分析表明，其金相组织为单相的。固溶体及多相的 α 、 $(\alpha + \delta)$ 共析体，铅常以游离态存在于单相和多相体系中，因此存在大量的晶间和相界。晶界腐蚀的情况在上述所有青铜残片的表面及内部都可观察到。这是因为 α 固溶体晶内与晶界区、不同相区的合金成分存在着差异，导致电化学性质不同，晶界区、相界区处于以很大电流密度进行阳极溶解的活性状态，当土壤电解液中存在某种氧化剂时，形成腐蚀原电池，晶界为阳极，晶粒为阴极，从而导致晶界区快速溶解，产生晶界腐蚀。表面锈蚀沿晶界、裂纹和空洞等向基体内延伸，从而为外部电解液进入基体提供了通道。由电极电位表可知^[24]，铜的电极电位高于锡和铅，故在电解液中铜比锡和铅都稳定。青铜合金中的铜原子与纯铜金属中的原子所处的状态不同，由于锡原子较易被氧化，从而破坏了铜原子的金属键，使铜原子也易于被氧化，因此青铜合金中的高锡相即 δ 相首先被侵蚀。随着腐蚀程度加深，低锡相 α 相也会被腐蚀。由于 $(\alpha + \delta)$ 共析体内晶界较多，所以 $(\alpha + \delta)$ 相比纯 δ 相更易腐蚀。这就是金相显微镜下观察到的一些青铜残片上腐蚀沿着 $(\alpha + \delta)$ 共析体往里推进，直至青铜消失，且在部分腐蚀区外层可看到未被腐蚀的残留的岛屿状 α 相。如果对青铜合金进行退火处理，则可形成单一均匀的等轴晶。对单一的等轴晶，由于其化学成分均匀，不易形成腐蚀原电池，所以比较耐腐蚀。在前面分析的青铜残片中，呈现退火组织的均非常薄，但能耐两千年的自然腐蚀过程仍保留有金属基体，就是一个很好的证明。刘煜等^[25]对天马一曲村周代晋国墓地出土的青铜残片的结构、成分进行了分析检测，得出了相同的结论。氯离子明显有沿着缝隙、缺陷等向纵深侵入的倾向并沿晶界形成腐蚀通道。

选择性腐蚀机理

据文献报道，青铜腐蚀层的主要组成是含铜的化合物，一般是二价铜盐，并被认为是铜发生了优先选择性腐蚀的缘故^[26]。也有研究表明，大量青铜文物腐蚀层中存在锡化合物，并认为锡发生优先选择性腐蚀，这些例子最初在高锡青铜中发现^[27]，但也在低锡青铜中遇到^[28]，在各种不同的介质中都有。有人把它解释为在腐蚀性环境中铜选择性腐蚀并向环境介质中迁移，使得基体发生改变从而使锡以水合锡氧化物在表面富集，但并没有说明在青铜开始发生腐蚀时究竟是铜优先腐蚀还是锡优先腐蚀。

一般情况下 δ 相（富锡相）优先腐蚀，但有时也有相反的情况发生， α 相优先腐蚀，残留 δ 相^[29]。这可能是由于气候、土壤及保存条件不同所致。如 Macleod 所说的腐蚀取决于氧的分压^[30]，在海水中，暴露于富氧环境中，富铜的 α 相被腐蚀，在缺氧的条件下，富锡的 δ 相被腐蚀^[31]。R. Walker^[32]用微区探针以及 XPS 研究了含锡 11% 的青铜器在海水中的腐蚀行为，表明在富氧的海水中富铜区域优先腐蚀，而在缺氧的海泥下富锡区域优先腐蚀。Taylor^[33]也作了类似的报道。而 Polan 发现当含锡青铜器在热的或蒸汽相的盐水中，锡优先溶解。Robbiola 等通过实验得出离子的迁移是所观察到的腐蚀层形成的关键^[34]。

2.3 青铜器腐蚀特征与组织成分的关系研究

古代青铜器合金主要分为铜锡二元合金和铜锡铅三元合金，含有铁、镍、金、银和锑等多种微量元素^[35]。

对青铜器腐蚀的研究开始较早，利用自然科学方法对古代金属文物进行研究的工作可以上溯到 18