

## 松滋市博物馆馆藏铜镜的初步科学分析

魏 蓓<sup>1</sup> 李华丽<sup>2</sup> 李冰洁<sup>3</sup> 江旭东<sup>1</sup> 胡 涛<sup>1</sup> 曾燕凌<sup>1</sup>

(1. 湖北省博物馆, 湖北武汉, 430077; 2. 松滋市博物馆, 湖北松滋, 434000; 3. 武汉大学, 湖北武汉, 430072)

**摘要** 松滋市博物馆现有馆藏文物2563件(套), 其中铜镜51件。本文利用光学显微镜、扫描电子显微镜、能谱仪、X射线光谱仪和拉曼光谱仪等对选取的11件具有代表性的样品进行初步科学分析。研究表明: 样品3#、样品4#、样品7#、样品8#、样品9#和样品10#为黄铜镜, 其余样品为铅锡青铜镜; 锈蚀产物中白色部分为白铅矿, 而绿色部分则可能为孔雀石、氯铜矿。其中, 样品1#在金相显微镜下,  $\alpha$ 相呈两端尖锐的长条状及针状, ( $\alpha+\delta$ )相连成网状; 样品2#和样品11#存在大量有害锈, 应立即与其他样品隔离。

**关键词** 铜镜 科学分析 锈蚀产物 有害锈

### 引 言

松滋位于湖北省西南部, 东临荆州, 西连宜昌, 南接武陵, 北濒长江。松滋古属荆州, 战国属楚, 秦属南郡, 隋朝大业年间属南郡。汉高祖五年(公元前202年)设县, 名高成。东汉建武六年(30年)裁高成, 并入孱陵(今公安县)。三国时属吴, 隶于孱陵, 但设乐乡督治(治于今澧市镇)。东晋咸康三年(337年)庐江郡松滋县(今安徽宿松县)流民避兵乱到此, 侨置松滋县, 从此县名延续至今<sup>[1]</sup>。松滋地形复杂, 高低悬殊, 空间气候差异较大。松滋历史悠久, 文化灿烂, 势必会催生出作为历史文化物质载体的历史文物的独特价值。



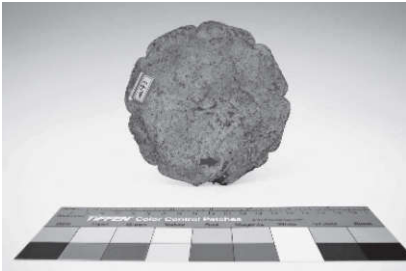
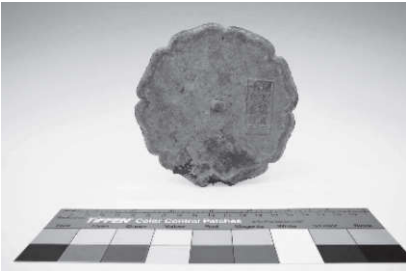


松滋市博物馆现有馆藏文物2563件(套), 其中铜镜51件。这些铜镜来源于发掘、采集、征集购买和旧藏。其中, 发掘的文物多半是配合农田基本建设和国家建设工程出土的; 征集购买、采集、旧藏、移交的文物也多是地下出土的。这些文物经过洪涝、雨水、气候、湿度、土壤等自然因素以及文物保存不当等人为因素的影响后, 出现了难以避免的损坏。

我们此次根据文物特点, 选取了11件具有代表性的铜镜, 利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线光谱仪(XRF)和拉曼光谱仪(Raman)等对样品进行了初步科学分析, 为下一步文物保护修复工作提供实验依据。





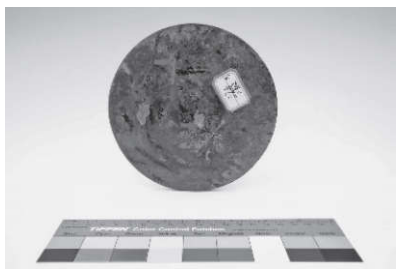



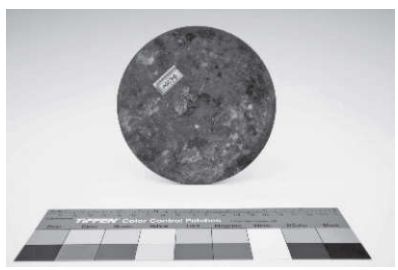

## 1 实验材料与方法

如表1所示, 样品取自铜镜体与现有磕口不能拼接的残片或锈蚀产物, 其中金相样品需要进行切割、镶嵌、打磨、抛光等常规金相处理。样品的显微组织观察和表面锈蚀产物的成分测试分别在金相显微镜 (DM2700M型, Leica公司, 德国) 和便携的X射线荧光光谱仪 (Niton XL3t 950型, 赛默飞世尔科技公司, 中国) 上进行。样品的合金成分测定在装配有能谱仪的扫描电子显微镜 [Phenom XL型, 复纳科学仪器 (上海) 有限公司, 中国] 上进行。样品的锈蚀产物的化学组成在激光扫描共聚焦显微拉曼光谱仪 (LabRAM HR型, HORIBA公司, 法国) 上进行, 测试条件为: 物镜为50倍, 光斑直径为 $1\mu\text{m}$ , 激光器波长为532nm。



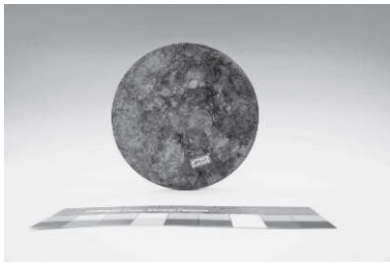
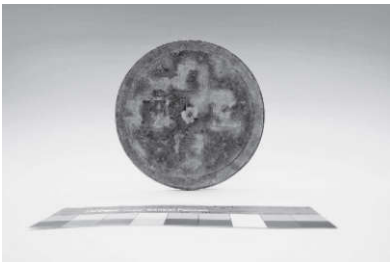
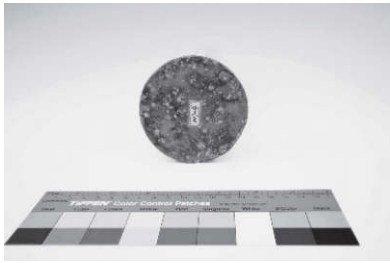

表1 松滋市博物馆馆藏铜镜取样表

样品号	年代	器物取样照片	
		镜面	纹面
1#	汉代		
2#	宋代		
3#	元代		

续表

样品号	年代	器物取样照片	
		镜面	纹面
4#	明代		
5#	宋代		
6#	南北朝		
7#	明代		
8#	宋代		

续表

样品号	年代	器物取样照片	
		镜面	纹面
9#	明代		
10#	明代		
11#	汉代		

## 2 实验结果与分析

### 2.1 成分分析

#### 2.1.1 XRF分析

结果如表2所示, 样品1#、样品2#、样品5#、样品6#、样品11#表面锈蚀产物含有的元素成分主要有Cu、Sn、Pb、Fe等元素, Cu、Sn、Pb应源于器物本体, 说明样品基体为Cu-Sn-Pb三元合金。样品1#镜面的Sn含量平均值约为48.97wt%, 纹面的Sn含量约为37.76wt%, 磕口面的Sn含量约为26.48wt%, Sn含量较高, 说明样品基体为高Sn青铜。样品2#、样品5#、样品11# Ag和Zn含量极低, 应为实验误差。样品1#、样品6#中Fe等元素, 样品2#、样品5#、样品11#中Fe、S等元素可能源于样品表面锈蚀中附带的泥土。同时, 样品1#、样品5#、样品6#锈蚀产物不含有害锈的主要产物Cl元素, 而样品2#、样品11#锈蚀产物含有害锈的主要产物Cl元素, 由此推断样品1#、样品5#、样品6#

表2 样品表面锈蚀产物的元素组成 (单位: wt%)

样品号		Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ag	S	Cl	Bal
1#	镜面	45.67	47.26	4.96	0.00	1.20	0.00	0.00	0.00	0.91
	镜面	40.50	50.67	5.58	0.00	1.74	0.00	0.00	0.00	1.51
	磕口	67.00	26.48	5.79	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.56
	纹面	55.48	37.76	4.60	0.00	1.35	0.00	0.00	0.00	0.81
2#	纹面	33.64	7.00	12.65	0.07	0.14	0.03	1.56	6.80	38.11
	镜面	35.48	18.06	38.48	0.17	1.50	0.00	0.00	0.00	6.31
3#	镜面	58.88	2.51	4.10	27.40	1.20	0.00	0.00	0.00	5.91
4#	镜面	66.79	8.10	12.04	8.72	0.45	0.00	0.00	0.00	3.90
5#	镜面(光滑)	42.96	6.52	5.27	0.04	0.48	0.04	0.36	0.00	44.33
	镜面(浮锈)	54.64	1.67	0.33	0.11	0.61	0.01	0.50	0.00	42.13
6#	镜面	23.98	63.49	6.82	0.00	4.37	0.00	0.00	0.00	1.34
	镜面	32.76	53.29	8.69	0.00	3.98	0.00	0.00	0.00	1.28
7#	镜面	58.84	1.79	3.65	28.48	1.17	0.00	0.00	0.00	6.07
	镜面	61.37	1.60	2.85	27.60	1.12	0.00	0.00	0.00	5.46
	纹面	59.11	1.87	5.53	26.33	0.97	0.00	0.00	0.00	6.19
8#	镜面	57.42	2.67	4.38	34.16	0.55	0.00	0.00	0.00	0.82
9#	镜面	66.88	2.96	2.72	24.95	0.59	0.00	0.00	0.00	1.90
	镜面	67.32	3.18	1.67	24.98	0.56	0.00	0.00	0.00	2.29
10#	镜面	44.62	3.74	3.46	46.46	0.59	0.00	0.00	0.00	1.13
	纹面	43.22	4.43	3.33	47.19	0.80	0.00	0.00	0.00	1.03
11#	镜面	60.61	33.01	4.28	0.65	0.46	0.00	0.00	0.00	0.99
	镜面	59.40	34.12	3.87	0.56	0.38	0.00	0.00	0.00	1.67
	纹面	28.15	27.63	4.25	0.26	0.80	0.06	3.13	0.55	35.17

对应的这三件铜镜的锈蚀产物属于无害锈。样品2#、样品11#对应的这两件铜镜的锈蚀产物属于有害锈。

样品3#、样品4#、样品7#、样品8#、样品9#、样品10#表面锈蚀产物含有的元素成分主要有Cu、Zn等元素,说明样品基体为Cu-Zn合金。同时,这6件样品均不含有害锈的主要产物Cl元素,由此推断这6件铜镜的锈蚀产物属于无害锈。

### 2.1.2 SEM-EDS分析

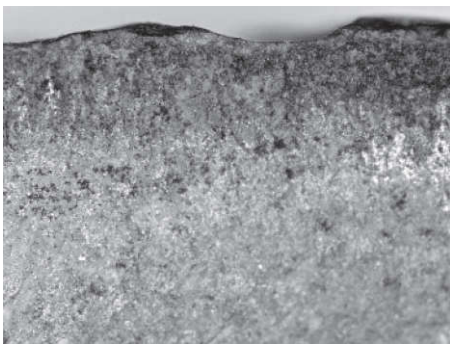
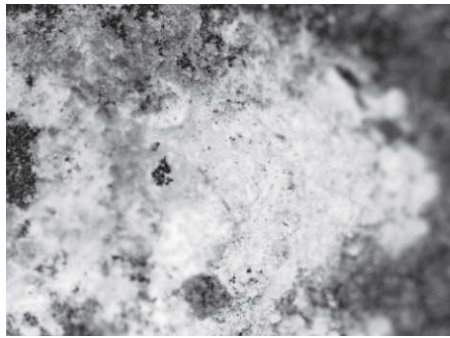
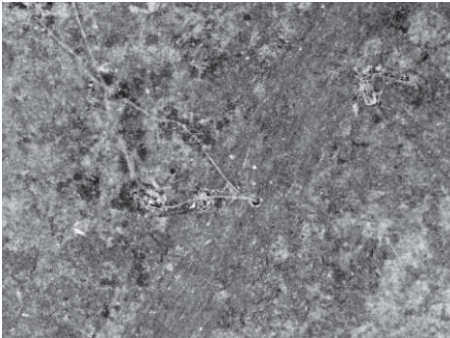
SEM-EDS结果如表3所示,扫描电子显微镜测量表明,样品1#基体Cu含量约为67.22wt%,而Sn和Pb含量分别约为24.16wt%和8.63wt%。有研究者认为,  $Pb < 10wt\%$ ,  $Sn > 17wt\%$ ,可称为“低铅高锡青铜”<sup>[2]</sup>。由此推断这件铜镜属于低铅高锡青铜镜。再者,Sn含量超过23wt%的高锡青铜,铸造青铜显微组织不再以 $\alpha$ 固溶体为基体, $\alpha$ 相呈两端尖锐的条状, ( $\alpha+\delta$ )共析体呈针状,这与上文显微组织观察的结果一致。

表3 样品1#扫描能谱分析数据

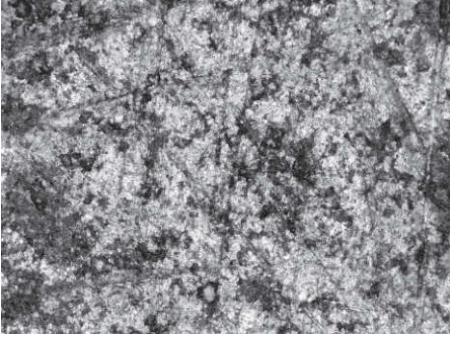
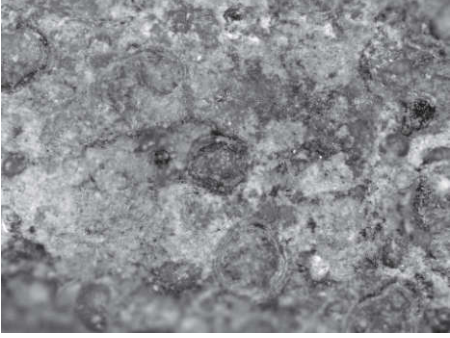

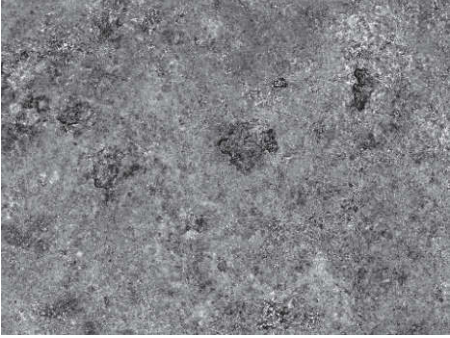
样品	质量分数/wt%		
	Cu	Sn	Pb
1#	67.22	24.16	8.63

## 2.2 形貌观察 (表4)

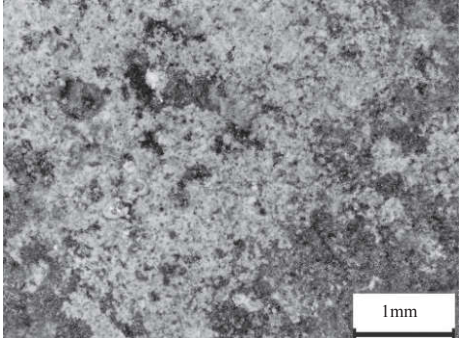
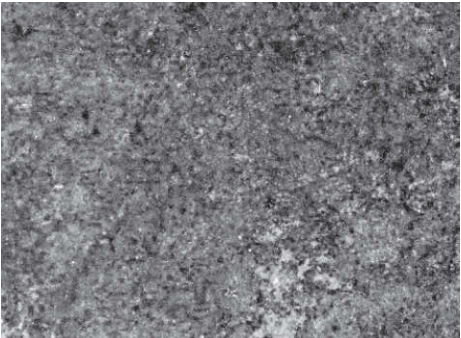
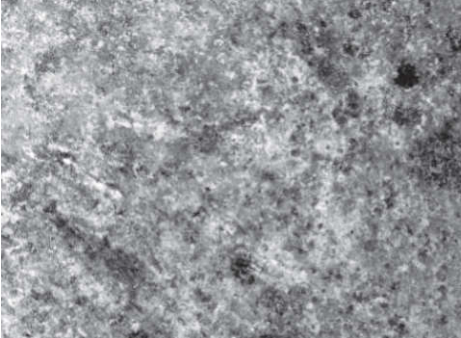

表4 样品形貌观察

样品号	锈蚀特征	图样
1#	致密钙质结垢与基体紧密结合	
2#	浅绿色粉末小颗粒聚集成层状, 分布均匀, 锈层不致密	
3#	黑色锈与基体紧密结合, 局部有析出的纯铜颗粒	

续表

样品号	锈蚀特征	图样
4#	黑色锈与基体紧密结合, 并覆盖致密白色钙质结垢	
5#	致密绿色锈附着于黄色锈上, 较坚硬致密	
6#	红色锈在绿色锈下, 锈层结成皮壳, 较坚硬致密。局部附着白色的致密结垢	
7#	绿色锈与基体紧密结合, 并夹杂黄色锈和白色颗粒	

续表

样品号	锈蚀特征	图样
8#	蓝色锈蚀凝结成核并聚集成皮壳，局部表层附着土垢	
9#	致密绿色锈和蓝色锈附着于黄色锈上，较坚硬致密	
10#	黑色锈附于黄色锈上，较坚硬致密，此外器物上还有绿色锈蚀物	
11#	浅绿色粉末小颗粒聚集成层状，分布不均，锈层不致密	



## 2.3 金相组织观察

金相组织如图1所示，明场下可见边沿灰色部分为基体腐蚀物， $(\alpha+\delta)$ 共析组织数量较多，连成基体状， $\alpha$ 相呈两端尖锐的条状，针状孤立分布在互连成网络状的 $(\alpha+\delta)$ 共析体基体上。铅呈颗粒状，分布于树枝晶间隙。有明显的铸造缩孔缺陷，为典型的高锡青铜铸造组织。

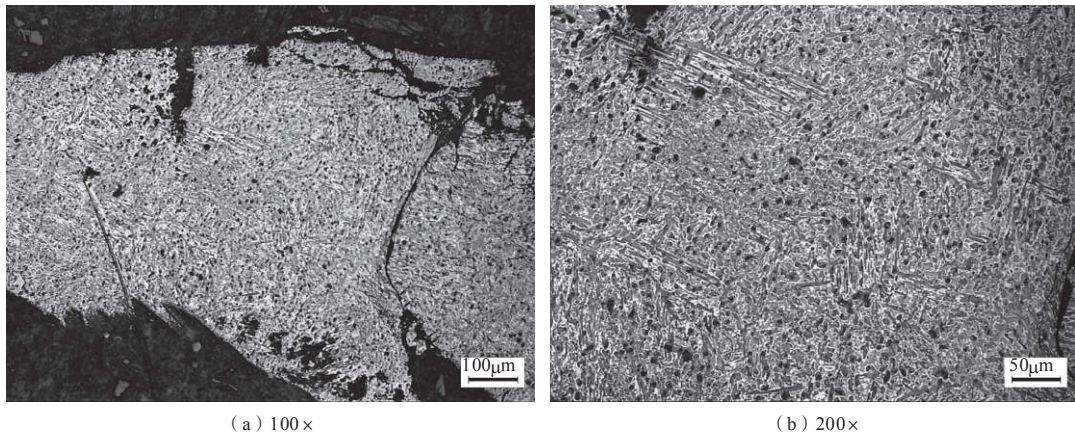


图1 样品1#基体显微组织照片

## 2.4 物相检测

### 2.4.1 样品2#拉曼分析

如图2所示，样品2#锈蚀产物拉曼光谱：在 $3434.5\text{cm}^{-1}$ 、 $3348.7\text{cm}^{-1}$ 、 $974.4\text{cm}^{-1}$ 处有明显的拉曼振动，与氯铜矿的拉曼<sup>[3]</sup>峰值基本对应。由此推断这件铜镜的锈蚀产物是氯铜矿，为有害锈。这与上文XRF检测的结果一致。

### 2.4.2 样品5#拉曼分析

如图3所示，样品5#锈蚀产物的拉曼光谱：在 $174.7\text{cm}^{-1}$ 、 $221.5\text{cm}^{-1}$ 、 $1050.8\text{cm}^{-1}$ 、 $1370.9\text{cm}^{-1}$ 、 $1483\text{cm}^{-1}$ 处有明显的拉曼振动，与白铅矿的拉曼<sup>[3]</sup>峰值基本对应。由此推断这件铜镜的锈蚀产物是白铅矿，为无害锈。这与上文XRF检测的结果一致。

### 2.4.3 样品6#拉曼分析

如图4所示，样品6#锈蚀产物的拉曼光谱：在 $217.3\text{cm}^{-1}$ 、 $268.1\text{cm}^{-1}$ 、 $430.6\text{cm}^{-1}$ 、 $3379.4\text{cm}^{-1}$ 处有明显的拉曼振动，与孔雀石的拉曼<sup>[4, 5]</sup>峰值基本对应。由此推断这件铜镜的锈蚀产物是孔雀石，为无害锈。这与上文XRF检测的结果一致。

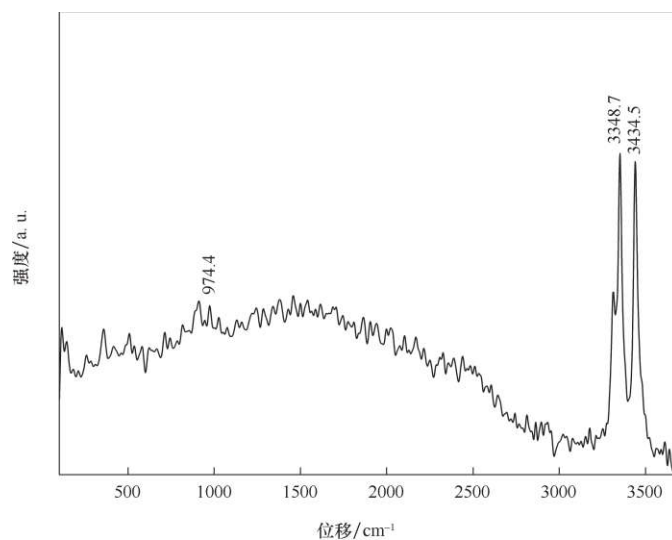


图2 样品2#锈蚀产物的拉曼光谱

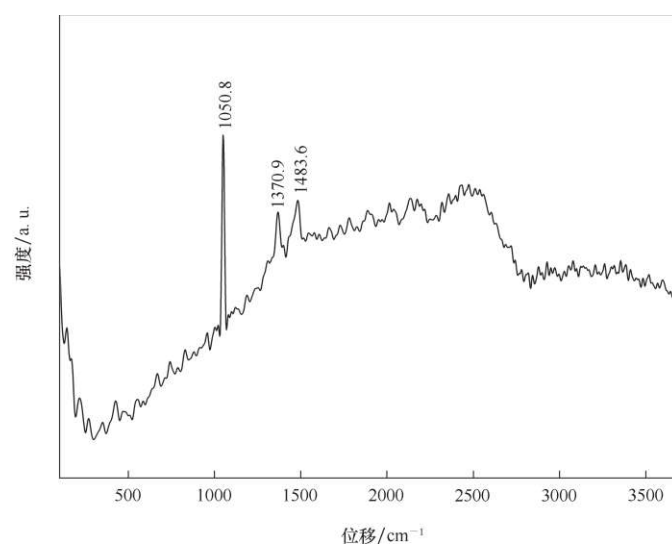


图3 样品5#锈蚀产物的拉曼光谱

#### 2.4.4 样品11#拉曼分析

如图5所示, 样品11#锈蚀产物的拉曼光谱: 在 $357.4\text{cm}^{-1}$ 、 $974.4\text{cm}^{-1}$ 、 $3348.7\text{cm}^{-1}$ 、 $3435.3\text{cm}^{-1}$ 处有明显的拉曼振动, 与氯铜矿的拉曼<sup>[3]</sup>峰值基本对应。由此推断这件铜镜的锈蚀产物是氯铜矿, 为有害锈。这与上文XRF检测的结果一致。

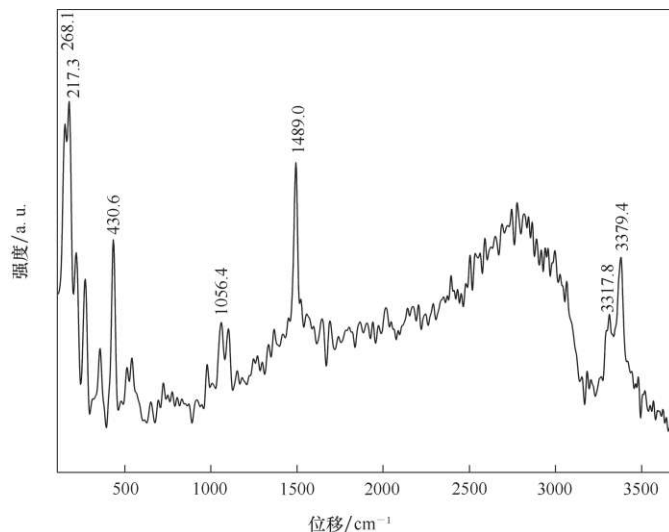


图4 样品6#锈蚀产物的拉曼光谱

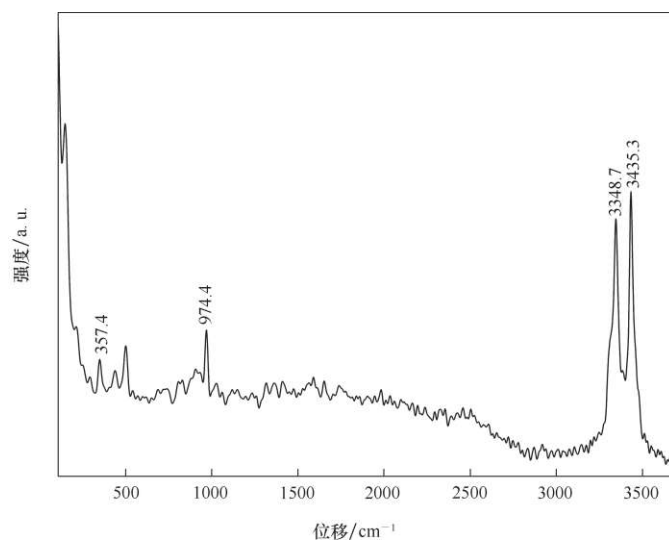


图5 样品11#锈蚀产物的拉曼光谱

## 结 语

通过对部分铜镜的检测,发现松滋市博物馆馆藏铜镜以铅锡青铜(铜锡铅合金)和黄铜(铜锌合金)为主。光学显微镜对锈蚀产物不同颜色的辨别,可以对锈蚀产物种类做出初步的判断。由拉曼光谱分析可知,一般绿色部分为孔雀石、氯铜矿,而白色部分主要成分是白铅矿。样品1#属于高锡青铜镜,Sn含量的增加,可以有效地提高铜镜的硬度、耐摩擦性和耐腐蚀性能。样品2#和样品11#的锈蚀产物主要是氯铜矿,即有害锈。这对于青铜文物将是很大的威胁,会大大加快腐蚀速

率，需要将这两件文物与其他青铜文物隔离，尽快进行除锈、缓蚀、封护等处理。其余样品则为无害锈，可以保持锈蚀产物的原貌。此次铜镜的科学分析研究对后期保护修复工作具有指导意义，对今后铜镜的鉴定工作提供重要依据。

致谢：本文的研究工作得到了湖北省博物馆、松滋市博物馆、宜城市博物馆的大力支持和协助，在实验检测过程中得到了武汉大学物理科学与技术学院的指导和帮助，在此一并表示衷心的感谢！

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 湖北省松滋县地方志办公室. 松滋年鉴1987 [ M ]. 松滋县: 湖北省松滋县地方志办公室, 1988.
- [ 2 ] 孙淑云, 韩汝玢, 李秀辉. 中国古代金属材料显微组织谱图 (有色金属卷) [ M ]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [ 3 ] 国家文物局博物馆与社会文物司. 博物馆青铜文物保护技术手册 [ M ]. 北京: 文物出版社, 2014.
- [ 4 ] Frost R L, Martens W N, Rintoul L, et al. Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002, 33 (4): 252-259.
- [ 5 ] Bell I M, Clark R J, Gibbs P J. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-approximately 1850 AD)[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 1997, 53A (12): 2159-2179.