

林州市博物馆藏出土战国青铜器锈蚀物检测及机理分析

陈晓琳¹ 陈家昌^{2, 3}

(1. 河南博物院, 河南郑州, 450002; 2. 河南省文物考古研究院, 河南郑州, 450000;
3. 河南省文物科技保护中心, 河南郑州, 450004)

摘要 为进一步了解出土青铜器的表面锈蚀状况, 正确认识其腐蚀状况, 探讨其病害机理, 利用金相显微镜、扫描电镜及能谱仪、X射线衍射仪、激光显微拉曼和离子色谱仪等对铜器表面锈蚀产物相组成、附着物可溶盐含量、铜器合金成分、制作工艺等多方面信息进行了相关分析, 以便为该批青铜器保护修复技术路线的制定提供科学的参考依据。

关键词 青铜器 病害机理 分析 保护

引言

林州市博物馆藏春秋战国青铜文物, 绝大多数出土于林州大菜园春秋战国古墓群, 该墓地位于林州市区东南隅岗坡地带。这批青铜器由于受到多种因素影响, 出土时大部分器物出现了扭曲、断裂、破损、锈蚀等现象, 加之出土之后环境的变化, 这些金属文物普遍发生了锈蚀蔓延、点状酥粉等病害, 随着时间的推移青铜器的锈蚀程度还在不断加剧, 亟须进行保护和修复。青铜文物锈蚀成分的性状对文物的保存具有重要影响, 是文物能否长久保存的关键因素。通常根据不同病害发展趋势及其对青铜文物稳定性的影响, 将病害活动性质划分为以下三种。①稳定病害: 病害已经产生或存在且不再继续发展和蔓延, 不会对文物稳定性产生影响的病害类型; ②活动病害: 病害已经产生或存在且继续发展和蔓延, 对文物稳定性产生影响的病害类型; ③可诱发病害: 病害已经产生或存在且不再继续发展和蔓延, 在外部条件(如保存环境改变)激发下可能导致文物病害发展, 引发其他病害产生的病害类型。本次对林州大菜园春秋战国墓地出土的30件青铜器取样, 制得30个样品。

1 锈蚀产物分析及实验条件

将锈蚀物样品置于扫描电镜二次电子像和背散射像下进行显微形貌观察, 利用能谱仪进行定点元素组成分析, 同时结合X射线衍射仪对其进行物相分析, 最终确定锈蚀产物的组成。利用离子色谱仪对器物表面附土进行氯离子定量分析。

使用的仪器如下：

环境扫描电镜及能谱仪（ESEM-EDAX）。实验仪器为：FEI公司QUANTA-650型环境扫描电镜（ESEM）及EDAX公司的APOLLO-X型能谱仪；实验条件：工作电压为25kV，二次电子像。

X射线衍射仪（XRD）。实验仪器：德国Bruker公司D8型X射线衍射分析仪；实验条件：Cu靶，工作管压40kV、管流40mA，扫面起始角 10° ，终止角 60° ，步长0.02mm。

离子色谱仪（IC）。实验仪器：戴安中国公司THERMO FISHER ICS1100型离子色谱仪；实验条件：采用离子色谱法参照GB/T 14642—1993，柱子型号AS18，淋洗液流速1.2mL/min，柱压1800psi。样品制备：将锈样风干，研磨成粉末状，过200目筛，取锈样1g，用100mL去离子水溶解，然后用超声波清洗器超声20min，用离心机离心10min，然后用隔膜真空泵抽滤，将得到的液体用活化过的 C_{18} 柱进行过滤即可。

30件青铜器的典型锈蚀产物、部分器物残片及铜器上的范土样品的分析检测方法如表1所示。

表1 样品分析检测方法

序号	器物编号	器物名称	样品描述	分析方法				
				扫描电镜 形貌分析	锈蚀产物 能谱分析	离子色谱 分析	X射线衍 射分析	拉曼光谱 分析
1	02	蟠螭纹铜鼎	绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
2	04	蟠螭纹铜鼎	鼎耳部附金箔	☑	☑	☑	—	—
3	07	素面带盖铜鼎	足部翠绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
4	M301-1	钫钟	顶兽颈部蓝绿色锈蚀物	☑	☑	☑	—	—
5	M301-2	钫钟	蓝绿色锈蚀物	☑	☑	☑	☑	—
6	M301-3	钫钟	钲部乳钉间饰带蓝色锈	☑	☑	☑	☑	—
7	M301-4	钫钟	乳钉上灰白色锈	☑	☑	—	☑	—
8	M301-17	钲钟	蓝色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
9	M801-36	素面铜鼎	蓝绿色锈蚀物	☑	☑	—	☑	☑
10	M801-37	蟠螭纹铜鼎	绿色锈蚀物	☑	☑	—	☑	—
11	M801-38	蟠螭纹铜鼎	绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
12	M801-39	蟠螭纹铜鼎	黑色物质	☑	☑	—	☑	—
13	M801-40	蟠螭纹铜鼎	顶盖背面绿锈	☑	☑	—	☑	—
14	M801-41	蟠螭纹铜鼎	蓝绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
15	M801-42	蟠螭纹铜鼎	绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
16	M801-43	蟠螭纹铜鼎	蓝色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
17	M801-53	蟠螭纹铜方壶	白绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
18	M801-52	蟠螭纹铜方壶	01绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
			02绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
19	M801-65	蟠螭纹带链铜盘	蓝绿色锈蚀物	☑	☑	☑	—	—
20	M801-67	铜方座豆	绿锈	☑	☑	—	—	—
21	M801-56	铜方座豆	白绿色锈蚀物	☑	☑	—	☑	—
22	M301-8	甬钟	土黄锈	☑	☑	—	☑	—
23	M301-11	甬钟	蓝色锈蚀物	☑	☑	—	—	—

续表

序号	器物编号	器物名称	样品描述	分析方法				
				扫描电镜 形貌分析	锈蚀产物 能谱分析	离子色谱 分析	X射线衍 射分析	拉曼光谱 分析
24	M301-12	甬钟	蓝色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
25	M301-21	钮钟	正面	☑	☑	—	—	—
			反面锈蚀	☑	☑	—	☑	—
26	M301-28	蟠螭纹兽面环耳铜鉴	锈蚀物	☑	☑	—	☑	—
27	M301-32	勾连云雷纹铜方壶	兽耳面部白色物质	☑	☑	—	☑	—
28	M301-19	钮钟	01浅绿色锈蚀物	☑	☑	—	—	—
			灰白色物质	☑	☑	—	—	—
29	M301-29	蟠螭纹铜鉴	白绿色锈蚀物	☑	☑	—	☑	☑
30	M301-31	勾连云雷纹铜方壶	01蓝锈	☑	☑	—	—	—
			02白色物质	☑	☑	—	☑	☑
			03白色结晶	☑	☑	—	☑	—
			04盖内土	—	—	☑	—	—

☑：表示样品所做的检测；—：表示样品不适合做的检测。

2 结果分析

2.1 扫描电镜显微形貌分析

基体残片与锈蚀产物扫描电镜二次电子像显微形貌如图1~图4所示，扫描电镜从上述电镜照片可以看出：该批青铜器的锈蚀产物微观形貌存在很大不同，主要表现在锈蚀组织结构疏密。

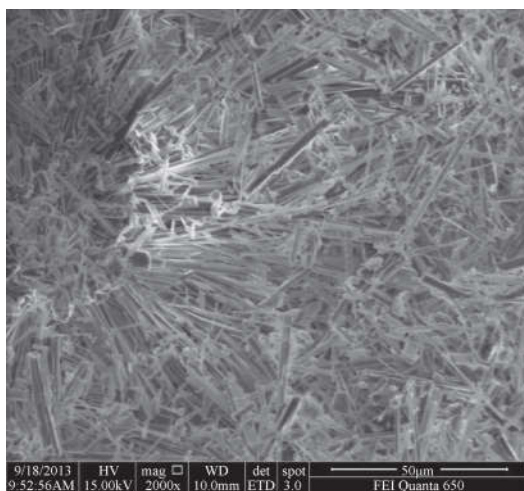


图1 样品02蟠螭纹铜鼎扫描电镜照片

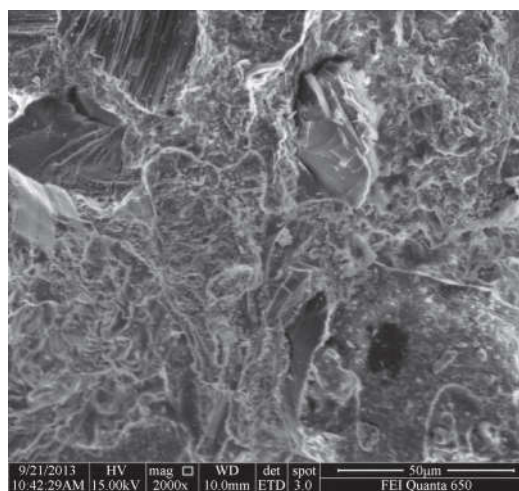


图2 样品M301-4铸钟扫描电镜照片

表2 样品元素组成分析检测结果

序号	器物 编号	器物 名称	样品 描述	实验 编号	元素含量/%										
					Cu	Sn	Pb	Cl	Ca	C	O	其他			
1	02	蟬螭纹铜鼎	绿色锈蚀物	点扫1	49.9				1.4	6.8	38.2	3.7			
				点扫2	52.8	0.2		1.1	10.5	35.4					
				点扫3	47.3				11.0	41.7					
				面扫	62					8.5	29.5				
2	04	蟬螭纹铜鼎	鼎耳部附 金箔	点扫1								Au=92.1, Ag=7.9			
				点扫2				2.5		39.8	57.7 (Au=19.9, Ag=2.3, Si=35.5)				
				点扫3	0.6			14.4	2.8	21.8	60.4 (Au=53.9, Ag=4.4, Mg=0.1, Al=0.6, Si=1.1, Fe=0.3)				
				面扫							Au=91.8, Ag=6.3, Hg=1.9				
3	07	素面带盖铜鼎	足部翠绿色 锈蚀物	点扫1	12.1					3.2	46.9	37.8 (Mg=2.0, Al=11.1, Si=15.7, K=3.7, Fe=5.3)			
				点扫2	26.8	50.6		0.7	2.8	17.8	1.3 (Al=0.6, Si=0.7)				
				点扫3	18.4			5.4	5.2	42.7	28.3 (Mg=1.0, Al=4.6, Si=17.3, S=1.6, K=1.1, Fe=2.7)				
				面扫	53.8			0.4	7.6	31.5	6.7 (Al=2.5, Si=3.9, K=0.3) S=1.3				
4	M301-1	铸钟	顶颈部蓝 绿色锈蚀物	点扫1	56.3					10.6	31.8	4.6 (Al=3.7, S=0.9)			
				点扫2	52.4				9.0	34.0	0.2 (Al=0.1, S=0.1)				
				点扫3	54.9				10.6	34.3	1.5 (Al=1.0, S=0.5)				
				面扫	43.6				13.8	41.1	3.2 (Al=1.6, Si=1.6)				
5	M301-17	钮钟	蓝色锈蚀物	点扫1	53.9					9.8	33.1	8.4 (Mg=2.6, Al=0.8, Si=1.2, P=0.8, Fe=3.0)			
				点扫2	25.3	28.1	5.9		6.6	25.7	3.7 (Al=1.2, Si=2.5)				
				点扫3	56.4				6.8	33.1	2.6 (Al=1.2, Si=1.4)				
				面扫	49.8				10.3	37.3	15.3 (P=14.5, K=0.8)				
6	M801-37	蟬螭纹铜鼎	绿色锈蚀物	点扫1	36.3				3.2	5.2	2.7	37.3	15.1 (P=13.8, S=0.4, K=0.9)		
				点扫2	39.9				3.0	5.3	3.0	33.7	14 (P=12.8, S=0.6, K=0.6)		
				点扫3	39.8				2.5	5.6	4.7	33.4	16.8 (P=15.3, S=0.6, K=0.9)		
				面扫	39.8			3.5		5.5	34.4	2.6 (Al=1.2, Si=1.4)			
7	M801-38	蟬螭纹铜鼎	绿色锈蚀物	点扫1	54.5					8.1	34.8	3.5 (Al=1.3, Si=1.9, S=0.3)			
				点扫2	56.6				9.2	34.2	1.0 (Al=0.5, Si=0.5)				
				点扫3	60.0				7.2	29.3					
				面扫	61.3				8.2	29.5					

续表

序号	器物 编号	器物 名称	样品 描述	实验 编号	元素含量/%									
					Cu	Sn	Pb	Cl	Ca	C	O	其他		
8	M801-52	蟬螭纹铜方壶	01绿色锈 蚀物	点扫1	1.7								56.8	Si=41.5
				点扫2	48.8		1.8	1.1	5.7	32.0	10.6 (Al=2.1, Si=8.5)			
				点扫3	63.3				5.7	27.6	3.4 (Al=0.6, Si=2.8)			
			面扫	38.3			1.3	8.2	35.6	16.6 (Mg=0.8, Al=3.0, Si=12.3, K=0.5)				
			点扫1	45.3			0.5	4.9	37.5	11.8 (Al=1.2, Si=10.0, S=0.6)				
			点扫2	43.8				11.9	37.2	7.1 (Al=1.1, Si=6.0)				
9	M301-3	罍钟	缸部乳钉回 饰带蓝色锈	点扫3	54.9							34.4	3.4 (Al=0.6, Si=2.4, S=0.4)	
				面扫	51.8		0.1		10.3	32.7	5.1 (Al=0.7, Si=4.4)			
				点扫1	34.2				13.8	51.5	0.5 (Al=0.2, Si=0.3)			
				点扫2	45.6				7.2	37.6	9.6 (Al=2.8, Si=6.8)			
				点扫3	54.1				10.0	34.8	1.1 (Al=0.5, Si=0.6)			
				面扫	35.0			0.5	10.6	45.2	8.7 (Al=2.7, Si=6.0)			
10	M301-4	罍钟	乳钉上灰白 色锈	点扫1	53.5						11.4	35.1		
				点扫2	11.5				4.3	42.7	41.5 (Mg=1.0, Al=11.8, Si=23.1, K=3.9, Fe=1.7)			
				点扫3	58.9				8.1	32.4	S=0.6			
				面扫	31.1				13.8	51.0	4.1 (Al=1.5, Si=2.6)			

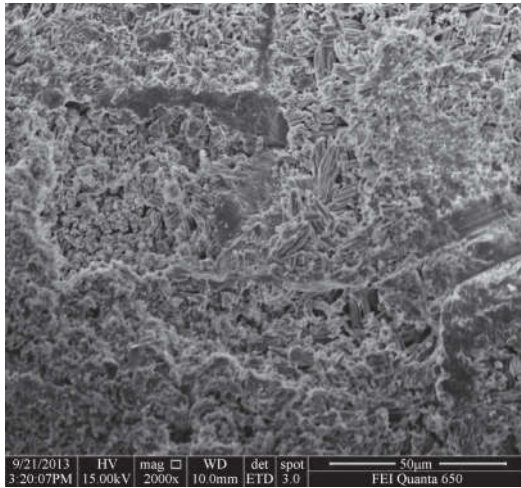


图3 样品M301-32勾连云雷纹铜方壶扫描电镜照片

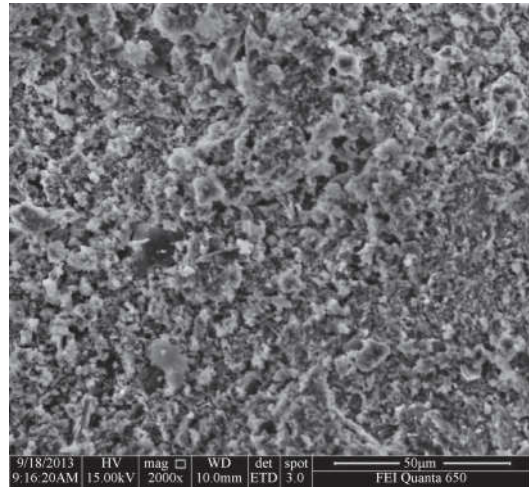


图4 样品M301-12甬钟扫描电镜照片

2.2 扫描电镜能谱仪成分分析

采用能谱仪对10件器物锈蚀产物试样进行元素成分分析测试，测试结果如表2所示。

从表2锈蚀产物能谱元素组成分析结果来看，绿色锈蚀产物以Cu、C、O元素为主，根据其相对原子个数比推测，其可能为孔雀石 [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]；蓝色锈蚀产物同样以Cu、C、O元素为主，根据其相对原子个数比推测，可能为蓝铜矿 [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]，绿色锈蚀物以Cu、C、O为主，有些含有少量的Cl，其可能为白铅矿 (PbCO_3) 和孔雀石 [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] 的混合物或者是氯铜矿。

2.3 锈蚀物X射线衍射物相分析

为明确青铜器腐蚀产物物相结构，采用X射线衍射对其进行进一步检测分析，分析结果如表3、图5~图7所示。

表3 样品X射线衍射物相分析检测结果

序号	器物编号	器物名称	取样部位	X射线衍射分析结果
1	M301-2	铸钟	蓝绿色锈蚀物	蓝铜矿 [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]、白铅矿 (PbCO_3)
2	M301-3	铸钟	钲部乳钉纹饰带蓝色锈	蓝铜矿 [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]、白铅矿 (PbCO_3)
3	M301-4	铸钟	乳钉上灰白色锈	白铅矿 (PbCO_3)
4	M301-8	甬钟	土黄锈	孔雀石 [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]、白铅矿 (PbCO_3)、石英 (SiO_2)
5	M301-21	钮钟	反面锈蚀	孔雀石 [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]、蓝铜矿 [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]、石英 (SiO_2)
6	M301-32	勾连云雷纹铜方壶	兽耳面部白色物质	铅黄 (PbO)、白铅矿 (PbCO_3)
7	M801-36	素面铜鼎	蓝绿色锈蚀物	蓝铜矿 [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]

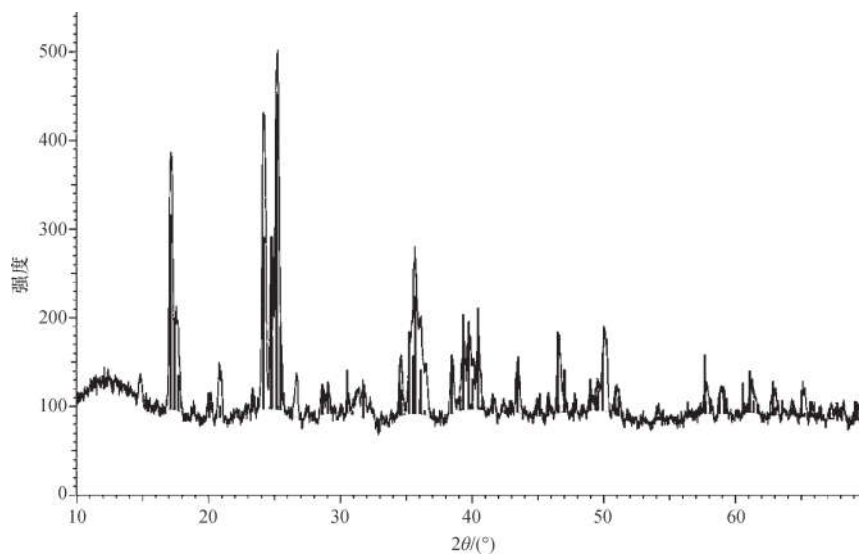


图5 M301-3 铸钟蓝色锈蚀物蓝铜矿X射线衍射谱图

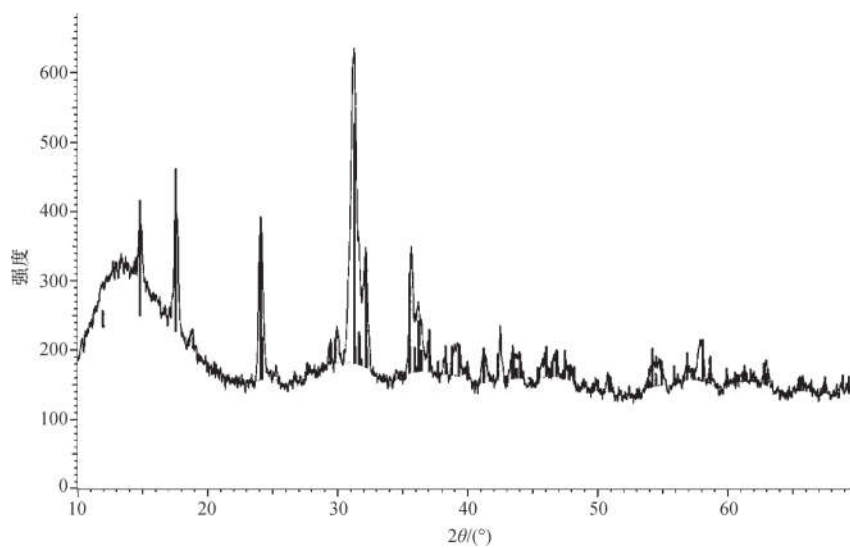


图6 M301-29 蟠螭纹铜鉴兽耳焊接物白铅矿X射线衍射谱图

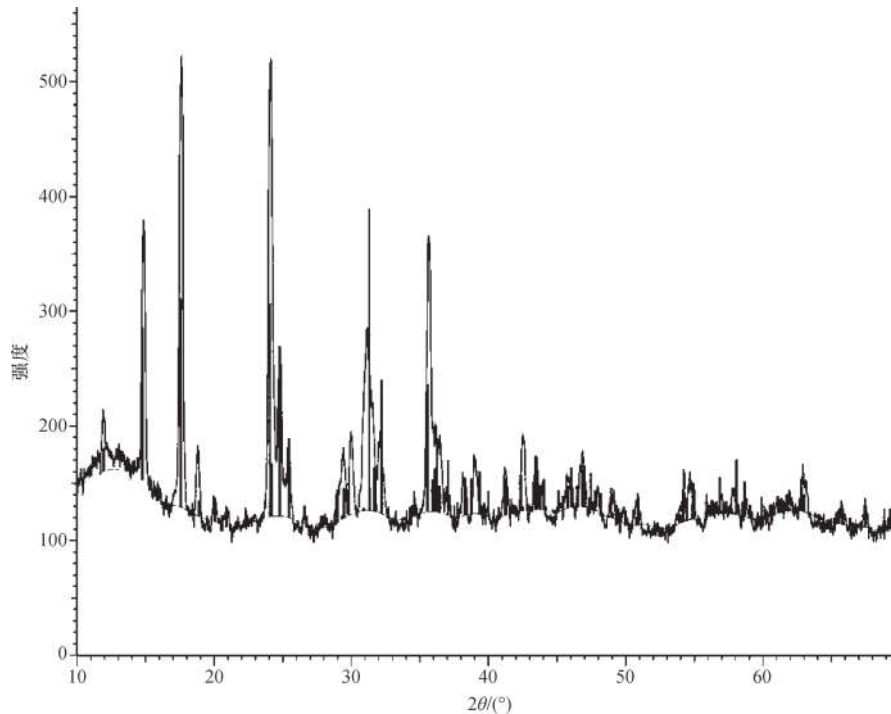


图7 M801-37蟠螭纹铜鼎表面白绿色锈孔雀石和白铅矿X射线衍射谱图

XRD分析结果表明：林州市博物馆藏青铜器表面绿色锈蚀物主要为孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ ，蓝色锈蚀物为蓝铜矿 $[\text{2CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ ，白色物质为白铅矿 (PbCO_3) ，黑色锈蚀物为黑铜矿 (CuO) 和赤铜矿 (Cu_2O) 的混合物，部分样品中具有少量石英 (SiO_2) ，石英应是在青铜器的长期埋藏过程中渗入的。

2.4 锈蚀物离子色谱分析

为测定林州市博物馆藏器物不同部分的泥土中氯离子含量，对其进行离子色谱定量分析，分析结果如表4、图8所示。

表4 样品离子色谱分析结果

序号	器物编号	器物名称	取样部位	峰面积/(S·min)	Cl ⁻ 含量/(g/kg)
1	04	蟠螭纹铜鼎	腿陶范土	0.165	0.05735
2	M301-1	铸钟	口内部黄土附着物	0.168	0.05839
3	M301-3	铸钟	内壁范土样品	0.994	0.33701
4	M301-31	勾连云雷纹铜方壶	盖内土	1.456	0.49318
5	M801-65	蟠螭纹带链铜盘	足内部范土	1.148	0.38897

注：单位g/kg表示每千克样品中氯离子的含量（以克计）。

从表4可知，氯离子浓度相对较低，对于表面无粉状锈的器物可不进行脱氯处理。

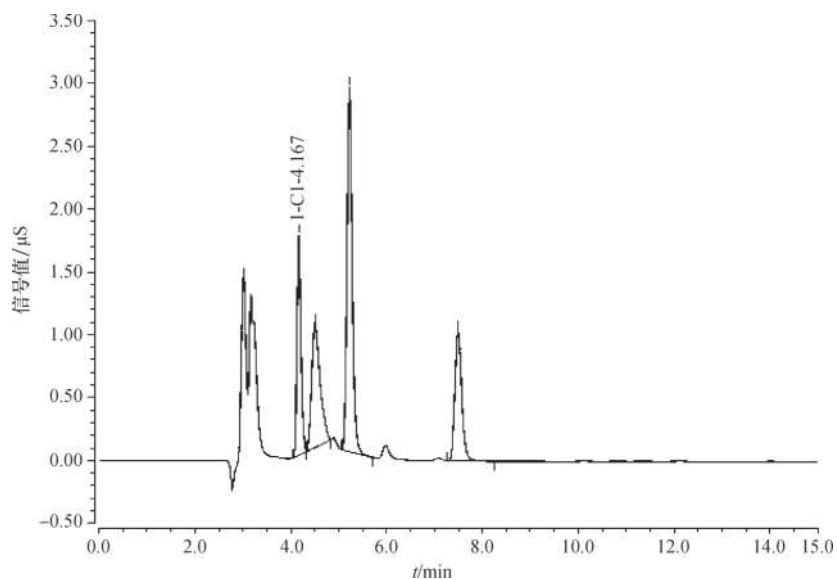


图8 M301-19钮钟附着黄土中可溶盐离子色谱分析谱图

2.5 锈蚀物拉曼光谱分析

为进一步验证能谱仪及X射线衍射的分析结果,对M801-36、M301-31、M301-29样品进行拉曼光谱分析,结果如表5、图9~图11所示。

表5 样品拉曼分析结果

序号	器物编号	器物名称	样品描述	分析结果
1	M801-36	素面铜鼎	蓝绿色锈蚀物	蓝铜矿 [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]
2	M301-31	勾连云雷纹铜方壶	白色物质	白铅矿 (PbCO_3)、石英
3	M301-29	蟠螭纹铜鉴	白绿色锈蚀物	白铅矿 (PbCO_3)

从表5可知,其结果与能谱数据及X射线衍射的分析结果基本一致,更进一步确定锈蚀物的成分及物相。

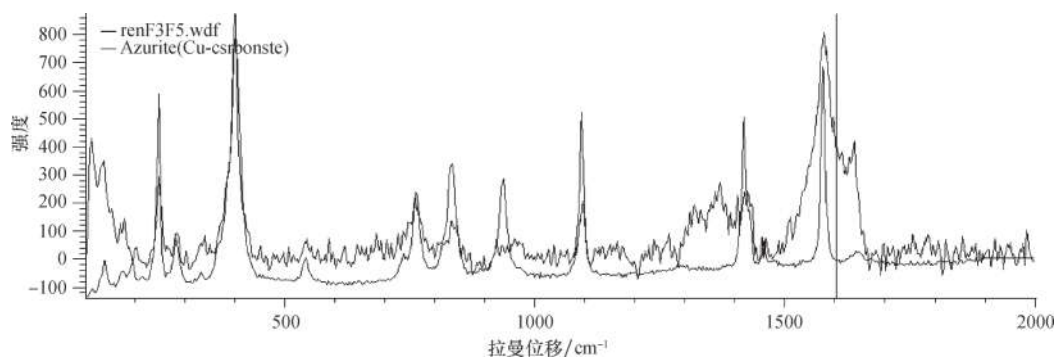


图9 M801-36素面铜鼎蓝绿色锈蚀物蓝铜矿拉曼谱图

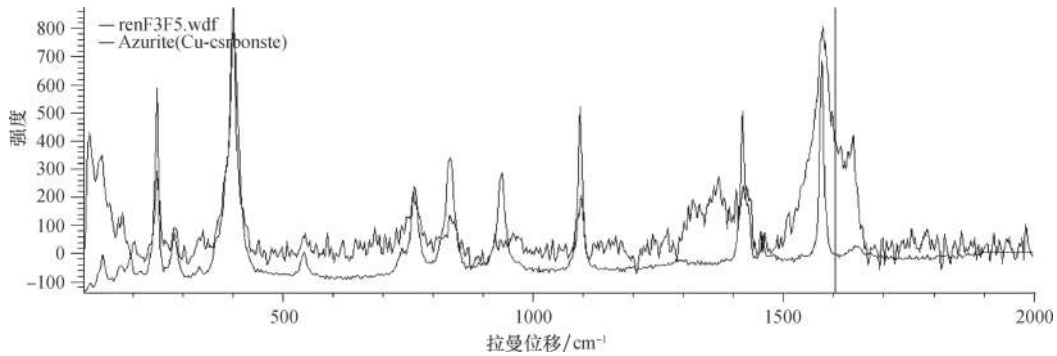
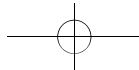


图10 M301-29蟠螭纹铜鉴白绿色锈蚀物孔雀石拉曼谱图

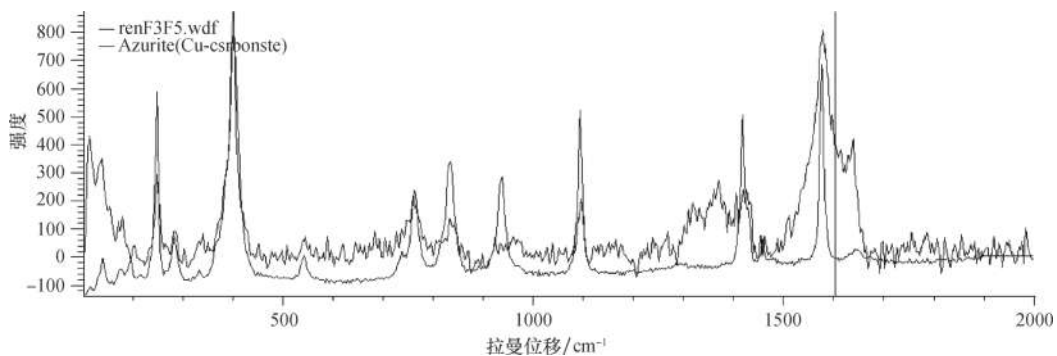


图11 M301-31蟠螭纹铜鉴白色物质孔雀石拉曼谱图

结 语

(1) 锈蚀产物分析显示：林州大菜园春秋战国古墓群出土铜器均有不同程度的腐蚀，锈蚀产物主要呈浅绿色、蓝色、白色、黑色等。根据锈蚀产物的矿物组成分析，青铜样品表面的绿色或蓝色锈层的主要成分是孔雀石和蓝铜矿，黑色锈蚀物为黑铜矿和赤铜矿的混合物，白色锈蚀物为白铅矿。青铜器不同部位附着泥土中氯离子含量均相对较低，对于表面无粉状锈特征器物可不进行脱氯处理。

(2) 锈蚀结构分析显示：铜器仅表层腐蚀矿化明显，内部基体保存相对完好；由于不同铜器合金材质和墓葬具体地下埋藏环境不同，铜器表层锈蚀程度差异性较大，锈层大体可分为四层结构，从外至内依次为蓝色蓝铜矿层，浅绿色孔雀石层，红褐色氧化亚铜层，红色或橘黄色氧化亚铜和二氧化锡混合层，前两层常夹杂土锈，厚薄不一，结构疏松，由于铜器锈蚀程度所处状况不同，各层并非皆可见，然其内外层上下叠压关系符合以上层状结构转化特征。