



一件馆藏铜绿度母坐像表面锈蚀的无损分析

赵雄伟 凡小盼 赵卓 王青

(重庆中国三峡博物馆, 重庆, 400015)

摘要 利用便携式X射线荧光和显微共聚焦激光拉曼光谱等技术对一件馆藏铜绿度母坐像表面锈蚀进行无损分析。结果表明: ①该坐像为鎏金黄铜器; ②表面白色锈蚀主要为硫酸锌、氧化锌和方解石等; 黑色锈蚀的显色物相为炭黑, 其中还掺有硫酸锌。该件坐像表面锈蚀以硫酸锌和氧化锌等锌的腐蚀产物为主, 说明古代黄铜器的腐蚀以脱锌腐蚀为主。

关键词 鎏金 黄铜 脱锌腐蚀 硫酸锌

引言

重庆中国三峡博物馆馆藏一批20世纪50年代征集的藏传佛教文物, 包括铜佛坐像、金刚杵等。这批文物表面覆盖有一层较厚的黑色锈蚀, 同时其表面还有较多点状分布的白色锈蚀。这些白色锈蚀多为粉末状, 少数为较坚硬的锈蚀。为深入了解该批文物的病害情况, 以便制定科学合理的保护修复方案, 我们采用便携式X射线荧光能谱仪、显微共聚焦激光拉曼光谱仪和视频显微镜对其中一件鎏金铜佛坐像进行了相关分析。

1 文物基本信息

鎏金铜绿度母坐像(图1、图2), 绿度母头戴宝冠, 坐于莲花宝座, 双脚屈左展右, 左腿单



图1 鎏金铜绿度母坐像正面



图2 鎏金铜绿度母坐像背面

坐，右腿向下舒展（已残缺），踏在莲花上表示随时准备起身救度苦难众生；右手向外置于膝前，掌心向外，作施愿印，左手置于胸前，作三宝印。

该件坐像表面通体覆盖一层较厚的黑色锈蚀；部分区域的黑色锈蚀上覆盖有点状、片状分布的白色锈蚀；部分区域露出鎏金。

2 检测分析

2.1 显微观察

使用基恩士超景深三维显微系统VHX-5000视频显微镜对坐像表面锈蚀、鎏金层进行显微观察及测量，并对其表面锈蚀层的分布情况进行对比分析。

通过观察可知，①黑色锈蚀（图3）的结构一般比较紧密，但是掺入的杂质较多，其组成可能比较复杂。白色锈蚀在显微镜下呈现白、黄两种颜色（图4），有细密的结晶颗粒。②通过对一些鎏金层露出区域、鎏金层和锈蚀层交界处的观察与测量（图5），可知鎏金层到黑色锈蚀层的高度不断增加，鎏金层最低，鎏金层上方的白色锈蚀层次之，黑色锈层较高，黑色锈层上有白色锈层的地方达到最高。综合该坐像表面多处显微观察及测量结果，我们认为该坐像表面锈蚀和基体的分布由外向内依次为：黑色锈蚀—白色锈蚀—鎏金层—基体（图6）。即白色锈蚀紧贴鎏金层分布，其上方为黑色锈蚀。一些区域由于白色锈蚀大量富集，出现白色锈蚀穿过黑色锈蚀层暴露到器物表面。

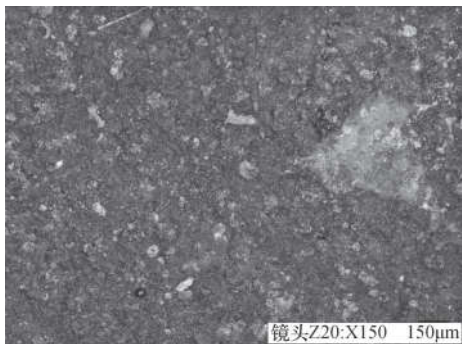


图3 黑色锈蚀物

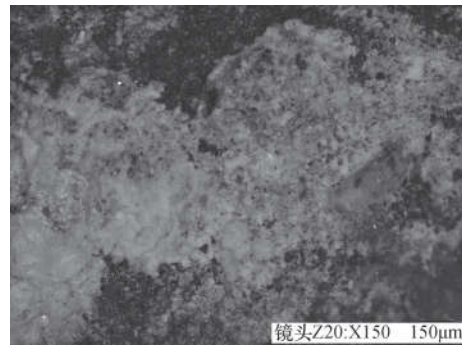


图4 白色锈蚀物

2.2 X射线荧光和激光拉曼分析

2.2.1 仪器型号及测试条件

1) 便携式X射线荧光能谱仪

仪器型号：美国Thermo Fisher NITON XL3t950-HE。测试条件：金属模式与矿石模式，测试时间60s，X射线光斑8mm。系统进行定性、定量分析，在完成定性扫描分析后自动地用基本参数法程序（Standard FP）进行定量分析。

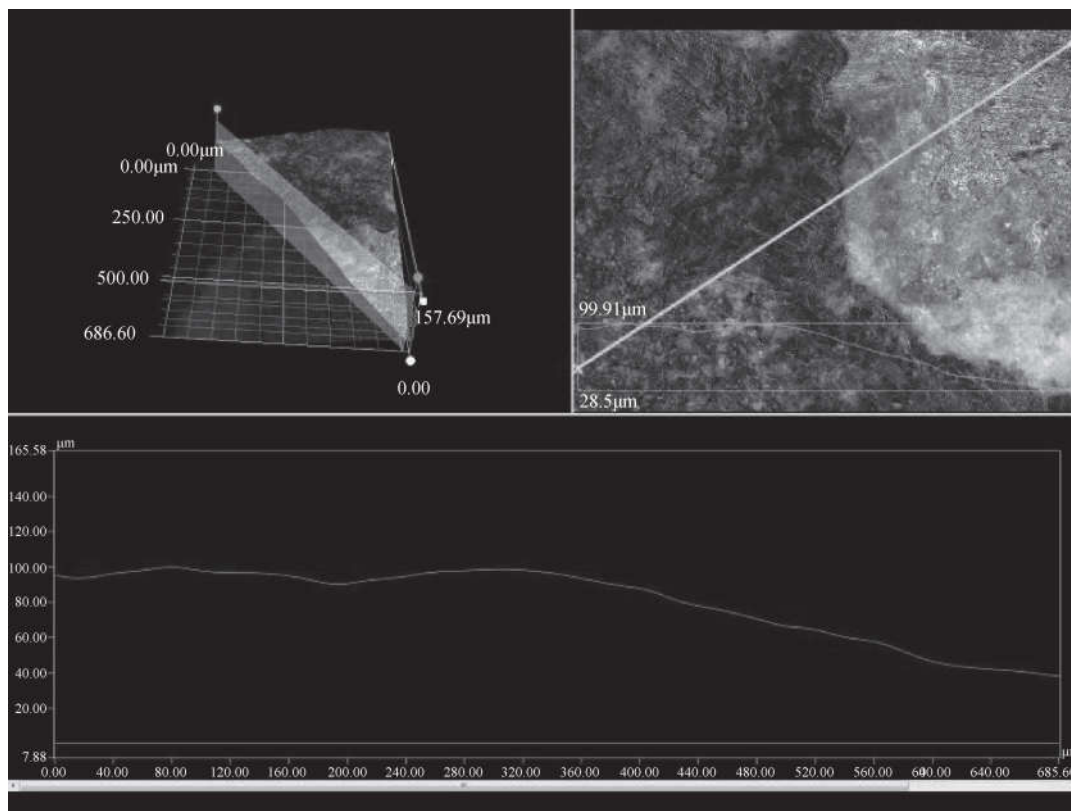


图5 鎏金铜绿度母坐像表面锈蚀三维观察与测量

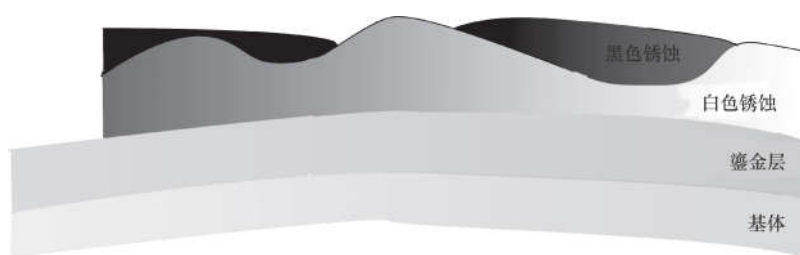


图6 鎏金铜绿度母坐像表面锈层分布情况

2) 激光共聚焦拉曼光谱仪

仪器型号：英国Renishaw inVia 共聚焦显微拉曼光谱仪，配备Leica显微镜和三个激光器：532nm、633nm和785nm。测试条件：采用785nm和532nm的激光光源，样品检测的物镜均为50×，光谱测试范围100~2000 cm^{-1} ，测试时间10s，累计次数5~10次。

2.2.2 检测分析结果

利用便携式X射线荧光能谱仪对坐像露出鎏金区域、莲座底部和表面6处锈蚀进行无损分析,分析结果见表1,并利用显微共聚焦激光拉曼光谱仪对坐像表面6处锈蚀进行结构分析。

由便携式X射线荧光分析结果可知,坐像莲座底部主要含铜(57.26%)、锌(37.75%)、铅(2.04%)和铁(1.06%)等金属元素,背部露出鎏金区域含金24.50%,铜34.94%和锌37.09%,由此推断该铜绿度母坐像为黄铜鎏金器物。坐像锈蚀中除含铜、锌、铅等元素外还有较多的硫元素,其含量最低为4.24%,最高为12.04%,说明锈蚀中存在含硫的锈蚀产物。X射线荧光检测结果显示佛像本体中未检测到硫元素,但是其表面锈蚀中均发现硫元素,含量集中在4%~8%,推测锈蚀产物中的硫可能来自存放环境。

坐像通身有黄白色锈蚀呈斑点状不规则分布,坐像宝冠处白色锈蚀的拉曼图如图7所示,其拉曼峰为: 155cm^{-1} 、 280cm^{-1} 、 712cm^{-1} 、 1085cm^{-1} ,与文献中方解石的拉曼峰 155cm^{-1} 、 282cm^{-1} (s)、 713cm^{-1} 、 1087cm^{-1} (vs)^[1]相对应。X射线荧光检测结果显示该区域中钙含量达到30.46%,拉曼分析结果与之相吻合,因此推断这种黄白色锈蚀物主要为方解石。

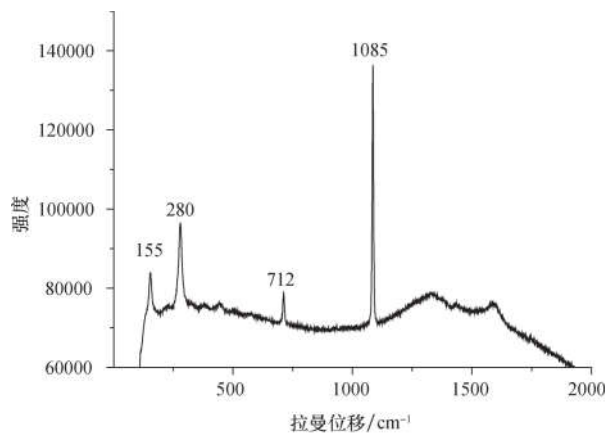


图7 宝冠处白色锈蚀的拉曼光谱图

表1 便携式X射线荧光和显微共聚焦拉曼分析结果

序号	检测位置	Zn	Cu	Fe	Sb	Sn	Au	Pb	W	Ca	K	Si	Cl	S	Bal	拉曼结果
1	背部鎏金	37.09	34.94	1.05	0.39	0.27	24.50	1.49	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.27	未检测
2	莲座底部	37.75	37.26	1.06	0.37	0.27	<LOD	2.04	0.93	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.32	未检测
3	宝冠处白色锈蚀	36.86	10.53	2.21	0.51	0.49	0.31	0.21	<LOD	30.46	0.39	4.69	0.71	12.04	0.58	方解石
4	头后部白色锈蚀	43.19	10.22	1.83	0.17	0.18	<LOD	0.39	2.02	0.60	0.21	1.21	0.21	5.68	34.10	氧化锌、硫酸锌
5	右侧莲花白色锈蚀	34.95	25.92	1.18	0.24	0.21	0.04	0.83	1.23	0.65	0.18	1.12	0.23	7.33	25.90	硫酸锌、氧化锌
6	左侧莲花黑色锈蚀	32.87	31.08	0.94	0.26	0.23	0.20	0.64	1.24	0.70	0.09	0.69	0.05	5.51	25.51	炭黑、硫酸锌
7	右侧莲花黑色锈蚀	32.29	34.45	0.90	0.30	0.29	0.18	0.91	1.35	0.31	<LOD	<LOD	0.04	7.55	21.44	炭黑、硫酸锌
8	缩头处黑色锈蚀	38.62	13.70	2.33	0.20	0.21	0.14	0.39	1.37	2.26	0.32	2.09	0.29	4.24	33.83	炭黑

注1: LOD为最低检测线, Bal为检测不出的轻元素。

2: 背部鎏金和莲座底部检测时为金属模式, 其余位置为矿石模式。

坐像背面右侧莲花白色锈蚀和头后部白色锈蚀的拉曼分析结果如图8所示。文献中硫酸锌的拉曼信号在 451cm^{-1} (s)、 614cm^{-1} 、 981cm^{-1} (vs)、 1120cm^{-1} [2]，氧化锌的主要拉曼特征峰在 1099cm^{-1} 、 1072cm^{-1} 、 521cm^{-1} (vs)、 437cm^{-1} 、 331cm^{-1} [3]。坐像的脑后白色锈蚀和右侧莲花白色锈蚀在 987cm^{-1} 、 450cm^{-1} 处的拉曼峰应属硫酸锌拉曼特征峰， 1070cm^{-1} 、 523cm^{-1} 和 334cm^{-1} 处的峰应属氧化锌的拉曼峰。

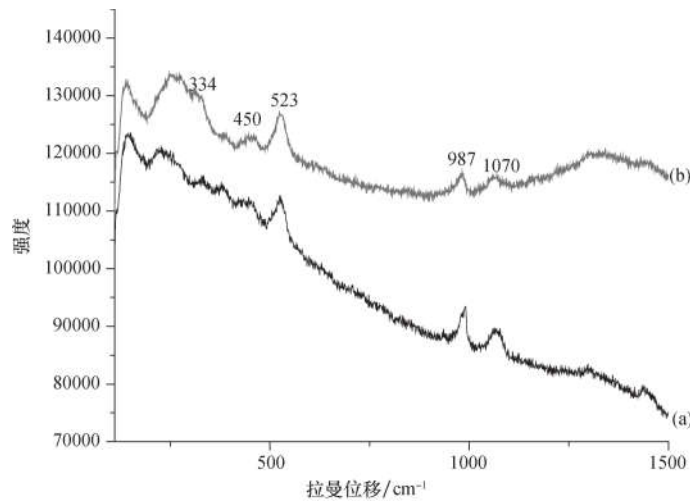


图8 白色锈蚀的拉曼光谱图
(a) 头后部白色锈蚀；(b) 右侧莲花白色锈蚀

坐像通身被黑色锈蚀包裹，我们选取了坐像左侧莲花、右侧莲花和额头三处黑色锈蚀进行检测，分析结果见图9和图10。文献中石墨的典型拉曼特征峰在 1354cm^{-1} 和 1600cm^{-1} [4]，坐像三处黑色锈蚀的拉曼结果与其基本一致，说明这三处黑色锈蚀主要为炭黑。右侧黑色锈蚀在 985cm^{-1} 处，左侧黑色锈蚀在 977cm^{-1} 、 468cm^{-1} 处 (图9)，与硫酸锌在 981cm^{-1} 和 451cm^{-1} 处的拉曼峰接近。通过

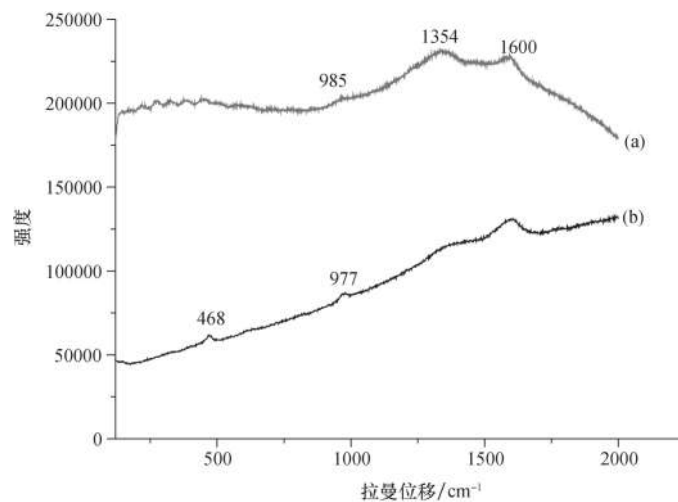


图9 黑色锈蚀的拉曼光谱图
(a) 右侧莲花黑色锈蚀；(b) 左侧莲花黑色锈蚀

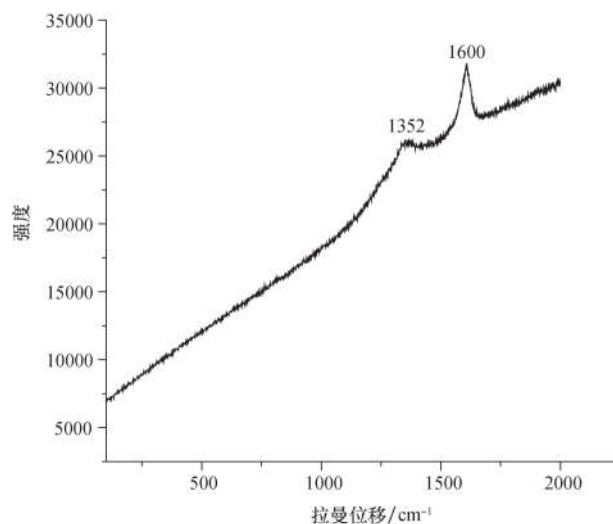


图10 额头处黑色锈蚀的拉曼光谱图

显微观察发现，黑色锈蚀周围通常也会有零星的白色锈蚀，X射线荧光结果显示这两处的S含量分别为7.55%和5.51%，因此推测可能是掺入的硫酸锌信号。

3 结果与讨论

通过分析可知，铜绿度母坐像为鎏金黄铜器；坐像背面右侧莲花白色锈蚀和头后部白色锈蚀主要为硫酸锌和氧化锌的混合物；坐像左侧、右侧和额头三处黑色锈蚀主要为炭黑，还有一些硫酸锌。

重庆处于两山之间的槽谷，地形复杂，风速小，不利于大气污染物的扩散^[5]。再加上抗日战争时期国民政府宣布迁都重庆，并确定四川为战时大后方，华北、华东、华中等地的工厂企业纷纷向四川特别是向重庆搬迁，污染物排放量径直增加。自然因素再加上社会经济因素使得重庆的环境污染日益严重，以致到了20世纪90年代，重庆变成了典型的“煤烟”型污染城市，酸雨、SO₂和颗粒物污染严重^[6]。文物经年累月在这样的不良环境中存放，空气中的SO₂与锌发生反应，以致形成硫酸锌。

学界普遍认为，现代黄铜在使用过程中存在选择性腐蚀——脱锌现象。一些研究工作发现，选择性溶解是黄铜脱锌腐蚀普遍存在的形式。当黄铜的含锌量大于20%时，在水溶液中锌元素易优先溶解，而留下多孔的铜^[7]。该件坐像表面锈蚀以硫酸锌和氧化锌等锌的腐蚀产物为主，说明古代黄铜器的腐蚀仍然以脱锌腐蚀为主。受工况条件的限制，目前并不能完全抑制黄铜的脱锌。只有通过合金化方法提高黄铜自身的抗脱锌能力才能从根本上杜绝黄铜脱锌腐蚀的发生^[8]。目前就黄铜脱锌腐蚀的防治措施大致有以下三种，第一种是在铜合金中加入少量砷、硼或稀土元素，以提高黄铜本身的抗脱锌能力；第二种是使用缓蚀剂来延缓脱锌腐蚀；第三种是改善黄铜制品的保存环境，来抑制脱锌腐蚀^[9]。就文物保护的实际情况而言，后两种方法均具有可行性。在后续坐像保护时可选用适用的缓蚀剂来延缓其脱锌腐蚀，并将文物置于恒温恒湿环境中，最佳保存温度20℃，

相对湿度小于40%，最好将文物放置于展柜或者囊匣中，以免遭受到空气中污染物的腐蚀。对于坐像鎏金表面的锈蚀物应予以剔除，具体的保护修复方法还需进一步深入研究。

参考文献

- [1] 刘川江, 郑海飞. 高温高压下方解石相转变的拉曼光谱原位实验研究. 光谱学与光谱分析, 2012, (2): 378-382.
- [2] 肖寒霜, 王良玉, 张毓宏. 共聚焦拉曼光谱研究ZnSO₄微液滴的风化过程. 光谱学与光谱分析, 2009, 12: 3315-3318.
- [3] <http://ruff.info/all/chemistry/asc/display=default/>.
- [4] 王晓琪, 王昌燧, 杨景龙, 陈霖, 冯健, 史弥力. 冯晖壁画颜料的高分辨电镜和拉曼光谱分析. 分析测试学报, 2004, (3): 1-4.
- [5] 唐燕秋, 陈佳, 熊强, 张可. 重庆市多年空气污染指数分析及大气污染控制对策. 四川环境, 2005, (6): 80-82, 98.
- [6] 叶堤. 重庆市空气污染持续过程特征及其气象成因分析. 江苏环境科技, 2007, (4): 57-60.
- [7] 李勇, 朱应禄. 黄铜脱锌腐蚀的研究进展. 腐蚀与防护, 2006, (5): 222-226.
- [8] 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓. 黄铜脱锌腐蚀机理的研究进展. 材料研究学报, 1999, (1): 1-8.
- [9] 蒋明俊, 郭小川, 杨俊. 黄铜脱锌腐蚀的特征及防止措施. 后勤工程学院学报, 2008, (4): 35-38, 61.