

# 江苏出土铜器锈蚀特征的金相学考察（一）

## ——宁镇地区吴国铜器群和淮安战国铜器群

田建花 李 军

（南京博物院，江苏南京，210016）

**摘要** 青铜器锈蚀是多种因素协同作用的结果，对其进行研究有利于为保护修复对策的制定提供依据。本文以宁镇地区吴国铜器群和淮安淮阴高庄战国墓铜器群为对象，对典型样品进行了金相观察和扫描电镜分析，在此基础上，对比探讨了两个器群铜器的锈蚀特征和相关因素。

**关键词** 锈蚀 金相 成分 工艺 埋藏环境

### 引 言

青铜器的锈蚀是多种因素协同作用的结果，与埋藏环境、合金成分和制作工艺等密切相关。对铜器群的锈蚀特征进行研究，不但有利于了解制作工艺和锈蚀机理，更有益于保护修复对策的制定。

宁镇地区位于江苏省南部，长江南岸，这里是吴文化最为重要的分布地区之一，20世纪50年代至今出土了大量吴国青铜器，其中出土典型器群的遗址和窖藏有丹徒烟墩山、丹徒大港母子墩、溧水乌山一、二号墓、仪征破山口和丹阳司徒窖藏等。淮安地处江苏中北部，江淮地区，1973年在这里发现了淮阴高庄战国墓，这是江苏境内出土铜器最丰富的先秦大墓，出土铜器共计170余件<sup>[1]</sup>。

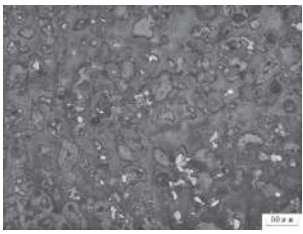
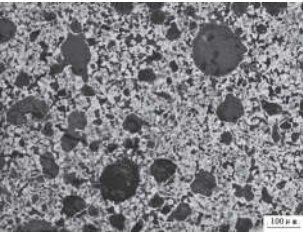
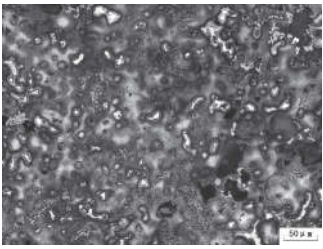
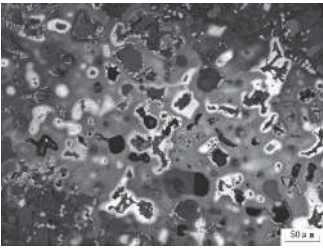
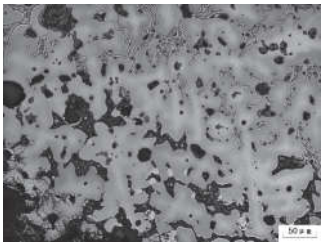
为了解江苏地区出土铜器锈蚀状况，笔者有针对性地选取了一些淮阴高庄战国墓铜器和吴国铜器的典型样品，进行了金相观察和扫描电镜，一方面结合外部宏观角度观察到的锈蚀状况，探讨各自锈蚀特征，以及其与自身材质、工艺及埋藏环境的关系；另一方面更好地了解锈蚀，为青铜文物的科学保护提供依据。

## 1 锈蚀的金相分析和扫描电镜分析

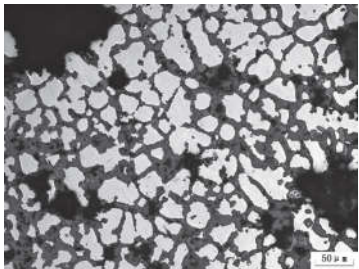
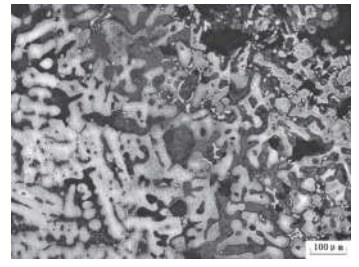
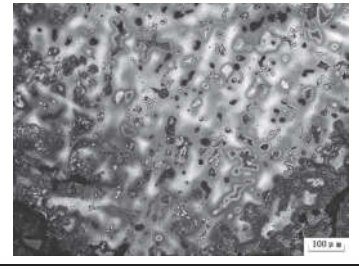
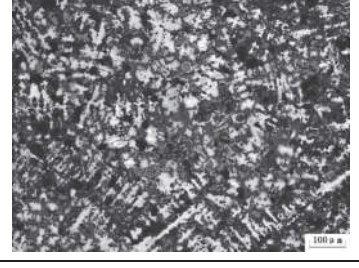
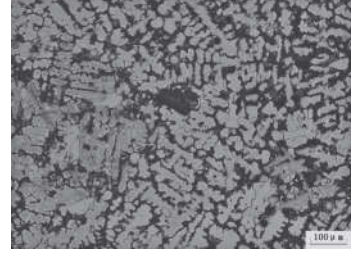
金相分析可以了解青铜基体的显微组织结构、腐蚀层分布状况及腐蚀程度。一般的试样因自然腐蚀，经镶样和抛光后可直接进行金相组织和腐蚀状况观察，腐蚀比较轻、保存状况较好的试样，对腐蚀层做过观察、扫描电镜分析后，用 $\text{FeCl}_3$ 乙醇溶液侵蚀再进行金相观察。金相分析所用设备为Leica DM4000M型金相显微镜。成分分析采用扫描电子显微镜无标样定量分析，电镜型号为JEOL

JSM-6480LV, X射线能谱仪型号为NORAN System。分析条件:加速电压20kV,计数50s。平均成分采用面扫分析,分析时的电子束尽可能大,放大倍数尽可能小,使扫描面积尽可能大。对于成分组织存在偏析的样品,在截面的不同部位测量两次,取平均值得到其成分百分比。吴国铜器群典型样品的锈蚀结果见表1。淮阴高庄战国墓铜器群典型样品的锈蚀结果见表2。

表1 吴国铜器群典型样品的锈蚀分析结果

器物编号和名称	金相图	金相和扫描电镜结果描述
大铜鼎 (丹司:1)		金相: 基体为铜锡 $\alpha$ 固溶体,有偏析存在;灰色团块为铅锈蚀和铜氧化锈蚀,蓝灰色颗粒为铜硫化物,亮白颗粒为富砷相 SEM-EDX面扫显示, Cu: 76.1%, Sn: 2.1%, Pb: 11.6%, As: 2.8%, O: 7.4%
铜鼎 (丹司:3)		铜锡 $\alpha$ 固溶体基体;黑色球状和细枝状铅,部分遭到锈蚀 SEM-EDX面扫显示, Cu: 58.2%, Sn: 5.1%, Pb: 34.4%, Fe: 2.3% 锈蚀含有氯和氧
铜鼎 (丹司:10)		基体铜锡 $\alpha$ 固溶体树枝状偏析;黑色球状铅部分已经锈蚀,大量花斑状铅沿枝晶分布;亮白 $\delta$ 相分布于枝晶间;灰色小颗粒状铜铁硫化物夹杂 SEM-EDX面扫显示, Cu: 65.8%, Sn: 9.6%, Pb: 15.4%, Fe: 0.6%, As: 4.1%, O: 4.5%
铜簋 (丹司:12)		基体铜锡 $\alpha$ 固溶体树枝状偏析;大量黑色球状铅,部分已经锈蚀;蓝色小颗粒状硫化亚铜夹杂;亮白铜锡析出相,部分存在锈蚀 SEM-EDX面扫显示, Cu: 59.4%, Sn: 10.4%, Pb: 23.6%, O: 5.5%, Cl: 1.1% 析出相含砷,锈蚀含有氯和氧
铜棘纹尊 (丹司庙:20)		基体铜锡 $\alpha$ 固溶体树枝状偏析;( $\alpha + \delta$ )共析组织中 $\alpha$ 相被锈蚀,靠样品表面( $\alpha + \delta$ )全部锈蚀,其中沉积有自由铜颗粒;铜铁硫化物夹杂少;铅颗粒大小及分布较均匀 SEM-EDX面扫显示, Cu: 68.9%, Sn: 16.6%, Pb: 14.5% 锈蚀含氧和氯

续表

器物编号和名称	金相图	金相和扫描电镜结果描述
铜雷纹鬲 (丹港:7)		铜铅合金铸造组织。铜晶粒较小,晶粒间界为铅的锈蚀;存在铸造缺陷缩孔。细小硫化亚铜夹杂分布于晶界 SEM-EDX面扫显示, Cu: 82.4%, Sn: 0.5%, Pb: 11.0%, Fe: 0.6%, O: 5.5% 锈蚀含氧量高
铜卣(水乌岗 M2:2)		基体为微量锡溶入铜中形成的 $\alpha$ 固溶体树枝状偏析;大量铅沿枝晶分布,部分已锈蚀;大量硫化亚铜夹杂,与铅同分布 SEM-EDX面扫显示, Cu: 56.1%, Sn: 0.3%, Pb: 38.6%, O: 5.0% 锈蚀含氧量高
铜盘 (3:270)		样品表面锈蚀呈枝状向中心深入;基体铜锡 $\alpha$ 固溶体树枝状偏析;枝晶间分布细小多角花斑状( $\alpha + \delta$ )共析组织、小铅颗粒、蓝色小花朵状硫化亚铜夹杂;部分( $\alpha + \delta$ )已锈蚀 SEM-EDX面扫显示, Cu: 78.1%, Sn: 11.2%, Pb: 4.2%, Fe: 0.2%, S: 0.2%, O: 6.1% 锈蚀含氧量高
铜鼎 (3:700)		样品布满枝状锈蚀;基体铜锡 $\alpha$ 固溶体树枝状晶;晶间析出相及铅均已锈蚀,蓝色硫化亚铜夹杂大量存在 SEM-EDX面扫显示, Cu: 61.5%, Sn: 19.5%, Pb: 10.2%, Fe: 0.3%, S: 0.1%, O: 8.0%, Cl: 0.4% 锈蚀含氧量高、含氯
镬生盥 (3:309)		基体铜锡 $\alpha$ 固溶体树枝状晶;晶间析出相已锈蚀,存在少量灰色铜铁硫化物夹杂及大块自由铜 SEM-EDX面扫显示, Cu: 71.3%, Sn: 20.0%, Pb: 2.5%, Fe: 1.3%, S: 0.6%, O: 4.3% 锈蚀含氧和氯

续表

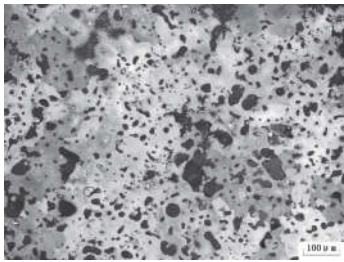
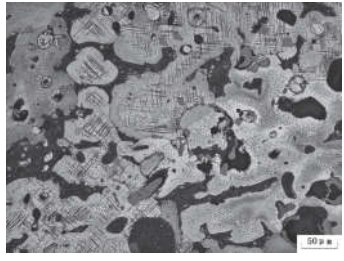
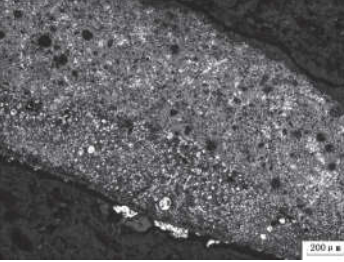
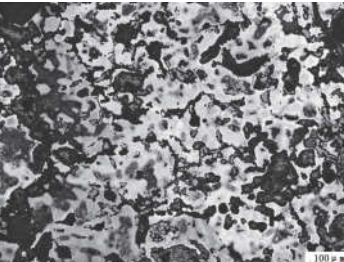
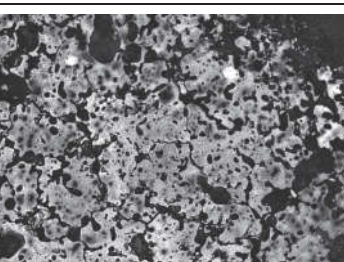
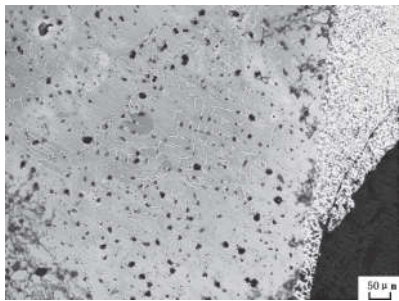
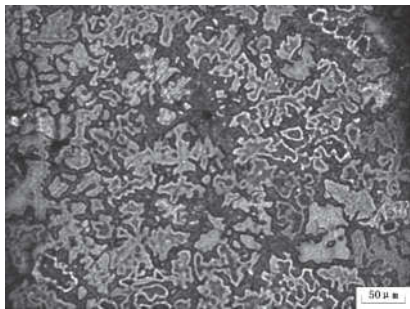
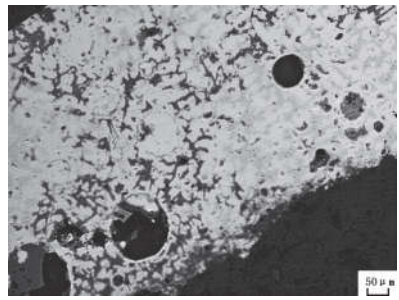
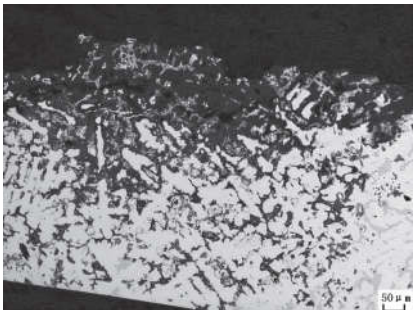
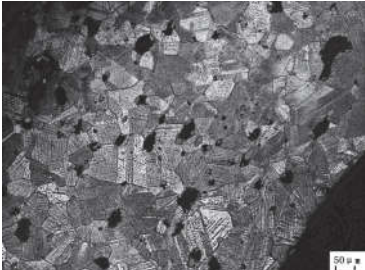

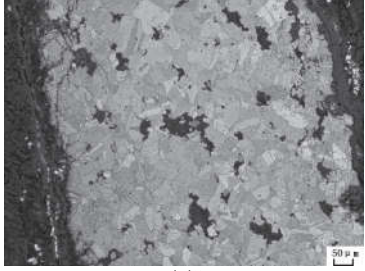
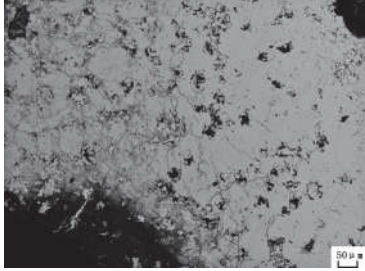

器物编号和名称	金相图	金相和扫描电镜结果描述
铜鼎 (3: 1178)		<p>基体铜锡<math>\alpha</math>固溶体存在偏析；黑色球状、不规则状和小颗粒状铅，部分已锈蚀；蓝色小颗粒状硫化亚铜夹杂；细小(<math>\alpha + \delta</math>)共析组织弥散分布</p> <p>SEM-EDX面扫显示，Cu: 67.2%，Sn: 5.4%，Pb: 21.4%，Fe: 0.3%，S: 1.4%，As: 4.3%</p>
百乳簋 (3: 1266)		<p>基体铜锡<math>\alpha</math>固溶体枝晶偏析；部分晶内存在滑移带；(<math>\alpha + \delta</math>)共析组织多已锈蚀；黑色球状、不规则状铅和灰色铜铁硫化物夹杂；存在大量自由铜颗粒</p> <p>SEM-EDX面扫显示，Cu: 63.1%，Sn: 17.5%，Pb: 14.4%，Fe: 0.3%，S: 0.3%，O: 4.4%</p> <p>锈蚀含氧和氯</p>
百乳簋补铸部位 (3: 1266)		<p>样品一侧表面锈蚀层较厚，表面有呈片状的自由铜，内部有呈球状的自由铜；基体铜锡<math>\alpha</math>树枝状结晶；有大量析出相存在；黑色球状铅及蓝灰色硫化物夹杂</p> <p>SEM-EDX面扫显示，Cu: 68.8%，Sn: 17.0%，Pb: 11.7%，As: 2.5%</p> <p>锈蚀含氧和氯</p>
铜鼎 (3: 1329)		<p>基体铜锡<math>\alpha</math>固溶体，存在偏析现象；<math>\delta</math>相偶见；大量不规则形状铅，已遭锈蚀；大量硫化亚铜夹杂</p> <p>SEM-EDX面扫显示，Cu: 70.4%，Sn: 7.5%，Pb: 11.9%，Fe: 0.1%，O: 8.5%，Cl: 1.6%</p> <p>锈蚀含氧(8.4%)和大量的氯(18.4%)</p>
铜簋 (3: 1330)		<p>基体铜锡<math>\alpha</math>固溶体，存在偏析；黑色球状及枝状铅，多遭锈蚀；大量蓝色硫化亚铜夹杂</p> <p>SEM-EDX面扫显示，Cu: 67.2%，Sn: 5.0%，Pb: 17.5%，Fe: 0.2%，As: 2.1%，O: 5.6%，Cl: 2.4%</p> <p>锈蚀含氧和氯</p>

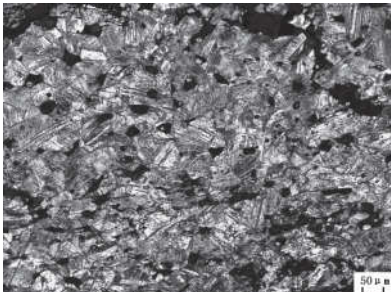

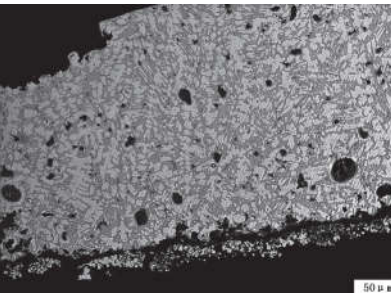
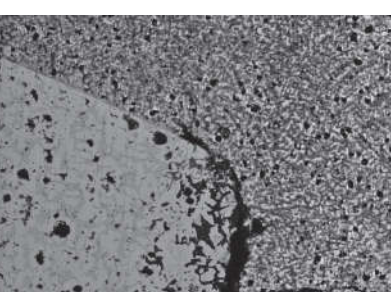
表2 淮阴高庄战国墓铜器群典型样品的锈蚀分析结果

器物编号和名称	金相图	金相和扫描电镜结果描述
车轼 (7:241)		锡铅青铜铸造组织。基体为 $\alpha$ 树枝晶,晶内偏析不明显。 $(\alpha + \delta)$ 共析组织相互连接。铅小颗粒分散,分布均匀。硫化物颗粒小、数量较少。样品表面 $(\alpha + \delta)$ 共析组织优先腐蚀 EM-EDX面扫显示, Cu: 75.4%, Sn: 18.4%, Pb: 6.2% 锈蚀含大量氧
铜镇 (7:267)		基体为 $\alpha$ 树枝晶,枝晶发育。 $(\alpha + \delta)$ 共析组织形态较大。铅小颗粒分散,硫化物成小颗粒和花朵状,分布均匀。局部有自由铜小颗粒存在。样品一侧表面存在较厚的锈蚀层,锈蚀呈枝状向基体伸展。锈层中有 $\alpha$ 残存, $(\alpha + \delta)$ 共析组织全部锈蚀殆尽 EM-EDX面扫显示, Cu: 77.5%, Sn: 17.8%, Pb: 4.5%, Fe: 0.2% 锈蚀含大量氧和氯
蟠螭纹鼎 (7:270)		基体为 $\alpha$ 树枝晶。有大量析出相 $(\alpha + \delta)$ 共析组织,部分 $(\alpha + \delta)$ 共析组织遭到锈蚀,其中有自由铜沉积。部分球状铅遭到腐蚀,成为孔洞,有的沉积了自由铜和氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )。硫化物很少 EM-EDX面扫显示, Cu: 60.7%, Sn: 18.6%, Pb: 20.7% 锈蚀含大量氧
盃 (7:272)		基体为 $\alpha$ 树枝晶。有大量析出相 $(\alpha + \delta)$ 共析组织,部分 $(\alpha + \delta)$ 共析组织遭到锈蚀,其中有自由铜沉积。铅颗粒多,分布不均匀,存在偏析现象。硫化物多,呈簇状分布。样品表面锈蚀层中残留 $(\alpha + \delta)$ 共析组织, $\alpha$ 均遭到锈蚀 EM-EDX面扫显示, Cu: 71.8%, Sn: 18.0%, Pb: 8.4%, S: 0.3%, O: 1.5% 锈蚀含大量氧

续表

器物编号和名称	金相图	金相和扫描电镜结果描述
素面铜匾 (7:278)		<p><math>\alpha</math> 再结晶晶粒及孪晶, 存在滑移带, 说明此样品热锻后又经冷加工。铅与硫化物夹杂细小, 沿加工方向拉长。少量 <math>\delta</math> 相, 分布于晶界</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 80.0%, Sn: 15.8%, Pb: 4.2%</p>
刻纹铜匾 (7:279-2)	 残片	<p><math>\alpha</math> 等轴晶, 晶界遭到腐蚀, 存在少数孪晶和大量滑移带。铅与硫化物夹杂细小, 沿加工方向拉长。少量 <math>\delta</math> 相, 分布于晶界。样品热锻后又经冷加工。样品表面锈蚀层较厚, 其中分布长条状和颗粒状自由铜</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 77.0%, Sn: 16.9%, Pb: 6.1%</p> <p>锈蚀含大量氧</p>
	 腹部	<p>锡铅青铜锻造组织。<math>\alpha</math> 再结晶晶粒及孪晶, 大量滑移带。铅与硫化物夹杂细小, 沿加工方向拉长。少量 <math>\delta</math> 相, 分布于晶界。样品热锻后又经冷加工。表面腐蚀严重, 锈蚀层有自由铜沉积</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 75.3%, Sn: 13.9%, Pb: 10.4%, S: 0.4%</p> <p>锈蚀含大量氧</p>
	 底部	<p>锡铅青铜锻造组织。<math>\alpha</math> 再结晶晶粒及孪晶, 大量滑移带。铅与硫化物夹杂细小, 沿加工方向拉长。少量 <math>\delta</math> 相, 分布于晶界。样品热锻后又经冷加工。锈蚀严重。大量自由铜沉积于铅流失后留下的孔洞中</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 79.5%, Sn: 15.6%, Pb: 4.9%</p> <p>锈蚀含大量氧</p>
刻纹铜盘 (7:281-3)		<p>锡铅青铜铸造组织。<math>\alpha</math> 细枝晶, (<math>\alpha + \delta</math>) 共析组织, 球状及点状铅颗粒沿枝晶分布。部分铅颗粒被腐蚀成空洞, 自由铜沉积其中。未见硫化物夹杂明显存在。样品有锈蚀集中分布于基体一端, 其中有较多自由铜沉积</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 73.9%, Sn: 15.5%, Pb: 10.6%</p> <p>锈蚀含大量氧和氯</p>

续表

器物编号和名称	金相图	金相和扫描电镜结果描述
铜甬形器 (7:282-2)		<p>锡铅青铜锻造组织。<math>\alpha</math>再结晶晶粒及孪晶。晶界分布大量铅及硫化物颗粒。存在大量滑移带。局部有裂纹。样品局部晶粒度较小。表面锈蚀层中有较多自由铜,多为球形,局部呈细丝状。此样品热锻后又经冷加工</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 80.7%, Sn: 13.7%, Pb: 5.6%</p> <p>锈蚀含大量氧</p>
铜勺 (7:284-1)		<p>锡青铜锻造组织。<math>\alpha</math>再结晶晶粒及孪晶,表面晶界遭腐蚀。硫化物小颗粒很少。样品一侧表面晶界被腐蚀,滑移带明显。未腐蚀区域晶内也有滑移带。有穿晶裂纹存在。此样品热锻后又经冷加工</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 80.7%, Sn: 16.4%, O: 2.9%</p> <p>锈蚀含大量氧和氯</p>
铜鉴(7:344)	 基体	<p>锡铅青铜铸造组织。<math>\alpha</math>树枝晶偏析,大量(<math>\alpha + \delta</math>)共析体组织呈相互连接呈网络状。铅呈大球状和小颗粒状。硫化物的量少、颗粒小且含铁。样品表面有(<math>\alpha + \delta</math>)共析体组织优先锈蚀,有一自由铜沉积层</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 66.5%, Sn: 21.8%, Pb: 10.2%, O: 1.5%</p> <p>锈蚀含大量氧</p>
	 足与焊料接触部位	<p>基体是锡铅青铜铸造组织,<math>\alpha</math>树枝晶较粗大,晶内偏析不明显,说明基体受热,成分和组织有一定均匀化。大量(<math>\alpha + \delta</math>)共析体组织相互连接呈网络状。铅呈大球状和小颗粒状,一些球状铅遭到腐蚀,其中沉积自由铜小颗粒。硫化物较多且含少量铁。样品一端表面有焊料残存,其为铅锡合金铸造组织。焊料与鉴腿青铜基体界限明显,青铜与焊料接触的部位, (<math>\alpha + \delta</math>)共析体组织优先锈蚀,有较大大自由铜颗粒</p> <p>EM-EDX面扫显示, Cu: 65.3%, Sn: 18.1%, Pb: 12.7%, S: 0.4%, O: 3.5%</p> <p>锈蚀含大量氧</p>

## 2 讨 论

### 2.1 锈蚀与合金

纵观吴国铜器群和淮阴高庄战国墓铜器群的金相结果,可发现高含锡量铜器锈蚀后,往往存在自由铜,有的样品上自由铜呈小颗粒状零散分布,有的是自由铜沉积于铅流失后的孔洞中,有的样品表面形成了自由铜沉积,更多的是样品上有大量球状或条形的自由铜集中分布于腐蚀区域,有的甚至形成薄的沉积层。自由铜的生成是长期电化学腐蚀的结果,当青铜遭到电化学腐蚀时,部分 $\delta$ 相被侵蚀,其所含的铜被溶解到电解液中以铜离子形式存在,电化学作用使铜离子重新得到电子而作为金属铜沉积在青铜基体上的铸造缩孔、裂隙以及铅被锈蚀留下的空穴里,就形成了显微镜下可观察到的不同形态的自由铜沉积<sup>[2]</sup>。根据金相观察经验,自由铜的产生与锡含量和腐蚀程度密切相关,同等埋藏环境下,自由铜的生长与锡含量成正比;同等含锡量情况下,自由铜的生长与腐蚀程度成正比。

器物腐蚀的程度与其铅的含量有一定的相互关系,在含铅的锡青铜组织中,铅较容易被腐蚀,所以在同等制作工艺和埋藏条件下,含铅量越高的器物,越容易被腐蚀。吴国青铜容器物普遍含铅量较高,铅在埋藏环境中极易被氧化,形成不溶于水的氧化物,而铜被氧化为铜离子后有所流失,故在器物表面形成了灰色或灰白色的硬壳。金相下铅多呈黑色球状、颗粒状和不规则状分布,多数样品由于锈蚀从表面深入内部,致使部分铅及全部铅颗粒被锈蚀,留下铅颗粒流失后的空洞,随后被电化学沉积中产生的自由铜或灰绿色铜、锡、铅的混合物锈蚀产物所充填。一般而言,大的铅颗粒聚集较多的部位,青铜合金强度较低,也更易被腐蚀。

淮阴高庄战国墓铜器普遍含锡量比较高,同时器物的表面(基体腐蚀区和表面锈蚀区)存在着明显的富锡现象,样品锈蚀区的含锡量明显高于基体。这种表面富锡是由于埋藏在土壤中的青铜器表面层中的铜被氧化为铜离子,不断向表面迁移,而锡的氧化物不溶于水,因此在原地沉积。因锡氧化物的能态较低,这种表面层有一定的保护作用,但是由于表面富锡造成体积膨胀,表面易产生龟裂损伤,故由此产生的破损在所难免,仍旧不能有效地保护合金基体免受腐蚀<sup>[3]</sup>。

吴国青铜器合金成分另一大特点是存在着一定比例的砷青铜,硫和铁的含量也相对较高,这在其他地域出土的两周青铜器中非常少见,就目前分析结果看,应与使用的金属资源相关,可能使用了多元素共存的共生矿。这样的合金结构,较纯净的锡青铜更容易被腐蚀,这也吴国青铜器保存状况差的因素之一。

### 2.2 锈蚀与工艺

一般而言,经过热锻或退火等热处理的青铜相对铸造青铜保存状况会好些,因为退火处理可消除枝晶偏析,形成 $\alpha$ 单相等轴晶组织,会使成分和组织均匀化,致密度增加,机械性能提高,不易形成腐蚀原电池,因而比较耐腐蚀。但是淮阴高庄战国墓出土的锻造器保存状况相比铸造器而言也很差,其中一个原因是热加工量不均匀,退火又不完全,常在等轴晶间夹杂着 $\delta$ 相,是腐蚀较易发生的部位。所分析的这批吴国青铜器,均未进行过热处理,所以普遍存在着不同程度的偏析,这也加速了器物的腐蚀。另外,硫化物夹杂多且铸造材质不纯净,也为腐蚀创造了条件。



## 2.3 锈蚀发生的类型和环境

研究表明,青铜器腐蚀分两种类型:第一种腐蚀类型为, $(\alpha + \delta)$ 共析体中,含锡高达32.6%的 $\delta$ 相优先被腐蚀,这类腐蚀一般由 $\text{Cl}^-$ 等阴离子在合金中的迁移所致。第二种腐蚀类型为, $\alpha$ 相被优先腐蚀,这类腐蚀缘自 $\text{Cu}^+(\text{Cu}^{2+})$ 由合金内部向表面的迁移<sup>[4]</sup>。显然,腐蚀类型的不同暗示着青铜器保存环境的不同。

金相下,吴国铜器群样品锈蚀呈树枝状由表面向中心深入,即对 $\alpha$ 与 $(\alpha + \delta)$ 共析体的树枝晶来说,腐蚀一般沿 $(\alpha + \delta)$ 相从表面向基体延伸,在基体锈蚀区可看到未被腐蚀的残留的岛屿状 $\alpha$ 相。淮阴高庄铜器群中,铸造组织的腐蚀基本也是沿 $(\alpha + \delta)$ 相从表面向基体延伸,仅盃(7:272)样品比较特殊,基体锈蚀区是部分 $(\alpha + \delta)$ 遭到锈蚀,表面锈蚀层中却是 $\alpha$ 相均遭到锈蚀,而残留有部分 $(\alpha + \delta)$ 共析组织;对锻造组织,即单相组织的 $\alpha$ 再结晶晶粒及孪晶来说,锈蚀一般在晶界发生,并向晶粒中心推进,在基体锈蚀区常可看到孤立状的 $\alpha$ 晶粒,如果晶间有夹杂相,往往锈蚀加剧。总体而言,锈蚀沿高锡相发生晶间腐蚀,在完全矿化层与合金基体之间形成部分腐蚀的过渡层。

微区成分分析发现,吴国铜器锈蚀中除了金属和氧,普遍还有大量的氯,这说明器物已染上了青铜器的癌症——“粉状锈”。表面硬壳下是疏松粉状锈,随着锈蚀的加深,内部膨胀,导致表面铅氧化物硬壳破损,以至于这种特殊表面层也不能保护器物免受腐蚀。相对而言,淮阴高庄战国墓铜器锈蚀中氯的含量较低,氧的含量较高。综合金相和微区成分分析结果,可确定吴国青铜器的腐蚀属于第一种类型,是多氯环境中 $\text{Cl}^-$ 等阴离子在合金中的迁移所致,此类腐蚀往往是活动性的,发展速度快,破坏强,非常不利于青铜器的长久保存,需要尽快稳定处理。

## 结 语

不论是位于江淮平原的淮阴高庄战国墓,还是位于宁镇地区的吴国土墩墓或窖藏,出土的器物普遍锈蚀严重,保存不佳,与高湿、含氯的埋藏环境有关,也与其自身的材质、工艺有关。

吴国铜器群和淮阴高庄战国铜器群均为 $(\alpha + \delta)$ 相优先腐蚀,属于第一类腐蚀,可能属于多氯环境中 $\text{Cl}^-$ 等阴离子在合金中的迁移所致,此类腐蚀发展速度快,破坏强,需要及早进行稳定性保护处理。

淮阴高庄墓铜器锈蚀产物中氯的含量较低,有的并未测到氯,而吴国铜器群锈蚀产物中除了金属和氧,还有大量的氯,这说明器物已染上了青铜器的癌症——“粉状锈”,此种有害锈的清除或者转化是青铜器保护的关键。

总体而言,吴国铜器群器物铅、硫和铁元素含量普遍偏高,这是其腐蚀严重、保存状况差的重要因素,光滑表面层主要是由于腐蚀过程中铅富集形成的。淮阴高庄战国墓铜器群普遍含锡量较高,尤其锻造成型器物,相比于铸造成型器物而言,锡含量更高,铅含量更低,组织也较均匀,铅被腐蚀程度也较铸造青铜的轻。

建议对两器群铜器进行保护时,首要是除氯或者有害锈的转化和稳定。对青铜本体保存状况不好的器物应考虑用合适的加固手段。文物库房保存或展出时一定要控制好保存环境,湿度的控制尤其重要,同时尽量减少与 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等的接触,更要避免与氯化物、硫化物、氮氧化物等一些

腐蚀性物质接触。

### 参考文献

- [ 1 ] 淮阴市博物馆. 淮阴高庄战国墓. 考古学报, 1988, ( 2 ): 189-232.
- [ 2 ] 孙淑云. 太原晋国赵卿墓青铜器的分析鉴定//中国冶金史论文集. 北京: 北京科技大学, 2002: 178-188.
- [ 3 ] 刘煜, 原思川, 张晓梅. 天马-曲村周代晋国墓地出土青铜器锈蚀研究. 文物保护与考古科学, 2000, ( 2 ): 9-18.
- [ 4 ] McCann I, Trentelman K, Possley T, Golding B. Corrosion of ancient Chinese bronze money trees studied by Raman microscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 1999, 30: 121-132.