

武汉博物馆馆藏青铜器文物锈蚀产物初步研究

江旭东¹ 夏建建² 罗 莎² 胡 涛¹

(1. 湖北省博物馆, 湖北武汉, 430077; 2. 武汉博物馆, 湖北武汉, 430023)

摘要 本文利用体视显微镜、扫描电镜、EDS能谱仪、Rama光谱分析和化学滴定等测试方法, 对武汉博物馆观察青铜器文物表面锈蚀产物进行研究, 表明: 锈蚀产物中, 褐色部分主要成分为赤铜矿, 蓝色部分主要成分为蓝铜矿, 白色部分主要成分为白铅矿, 而绿色部分则可能为孔雀石、氯铜矿、斜氯铜矿或羟氯铜矿。其中, 样品3(铜剑)与样品5(铜爵)在绿色锈蚀物为“有害锈”, 其余器物为“无害锈”。

关键词 青铜器 锈蚀产物 有害锈 无害锈

1 引 言

武汉位于中国的中部地区, 长江与其最大的支流汉水交汇于此, 将武汉分为汉口、汉阳以及武昌三部分, 俗称武汉三镇。武汉地形以平原为主, 丘陵为辅, 且市内湖泊塘堰众多, 素有“百湖之市”的美誉。武汉历史悠久, 据考古发掘和古籍记载, 远在6000年前, 已有先民在此生息繁衍。独特的地理位置和优越的地理环境, 必然会孕育出极具个性和颇富魅力的历史文化, 进而也必然会催生出作为历史文化物质载体的历史文物的独特价值。

武汉博物馆此次需要修复保护的200余件(套)青铜器绝大多数是配合农田基本建设和国家建设工程时抢救发掘出土的, 社会捐献、征集的也多是地下出土文物, 经过长时间包括洪涝、雨水以及气候、温度、湿度、土壤等各方面自然因素的影响, 对这些青铜器造成了不可避免的损坏。

我们此次对即将修复的一批青铜器文物表面锈蚀产物进行了测试分析。根据此批文物特点, 选取了7个具有典型的青铜器腐蚀残片或锈蚀产物进行体视显微观察、扫描电镜形貌观察、元素分析、Rama光谱分析和化学滴定等测试分析, 以确定文物表面锈蚀产物, 区分锈蚀产物是“有害锈”或“无害锈”, 为文物的进一步修复提供实验依据。

2 样品与实验方法

2.1 样品

根据此批文物特点, 选取了7个具有典型的青铜器腐蚀残片或锈蚀产物, 样品详细信息见表1。

表1 武汉博物馆馆藏青铜器文物取样表

序号	器名	提取部位	标本	藏品号
1	铜剑	剑芯剑锋	残片	3028
2	铜镜	纹饰面坑内	粉状锈	10850
3	铜剑	坑内	粉状锈	4312
4	铜洗	腹部	残片	2356
5	铜爵	腹部	锈蚀	2297
6	铜洗	腹部	锈蚀	11352
7	铜镜	纹饰面	浮锈	129

2.2 实验方法

首先,使用日本Olympus公司的SZX-16型体视显微镜用来观察肉眼不能清晰识别的青铜器表面的锈蚀产物,确认青铜器表面锈蚀产物的颜色和种类,为深入研究各类锈蚀产物的类型提供依据。实验中,对典型区域分别进行20倍和50倍拍照。

再使用德国Carl Zeiss公司的Eov 18-13-36型扫描电子显微镜对样品进行微观形貌分析,并用其配备的英国Oxford Inca250型能谱仪对样品进行元素分析,确定锈蚀产物的元素组成,为分析锈蚀物的类型提供依据。

对部分粉末样品,同时采用化学滴定方法,确定锈蚀产物中,是否含有“有害锈”。具体实验步骤为:首先将锈蚀物在去离子水中超声清洗若干次,然后将其溶于质量分数为30%的 HNO_3 ,超声振荡后,用离心机分离出上层清液,向其中滴入10 mM的 AgNO_3 溶液,再滴入少量30%的 HNO_3 溶液,根据否有白色絮状沉淀生成来确定锈蚀物中是否含有Cl元素^[1]。

最后使用法国Horiba JobinYvon公司的LabRAM HR型激光显微拉曼光谱系统来确定青铜器表面锈蚀产物的类型。实验中,选用波长为488 nm的激光器作为激发光源,激光束斑大小约 $1\mu\text{m}$ 。分别选取体视显微镜中观察到的不同形态和颜色的锈蚀产物进行测试,通过对Raman光谱的分析,结合体视显微观察和能谱仪测量的元素成分,最终确定青铜器表面锈蚀产物的类型^[2-3]。

3 实验结果与分析

3.1 样品1(铜剑)

3.1.1 样品1取样位置

分别提取铜剑剑从和剑脊部分残片,如图1中箭头所示。

3.1.2 形貌分析

如图2和图3所示,由形貌观察分析可知,剑从和剑脊部分的锈蚀物颜色均以红褐色为主,剑脊部分含有少量绿色锈。

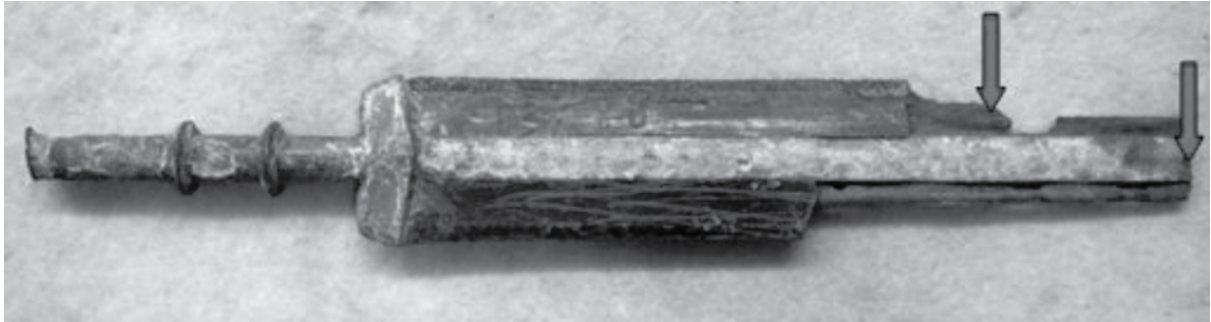


图1 样品1取样位置

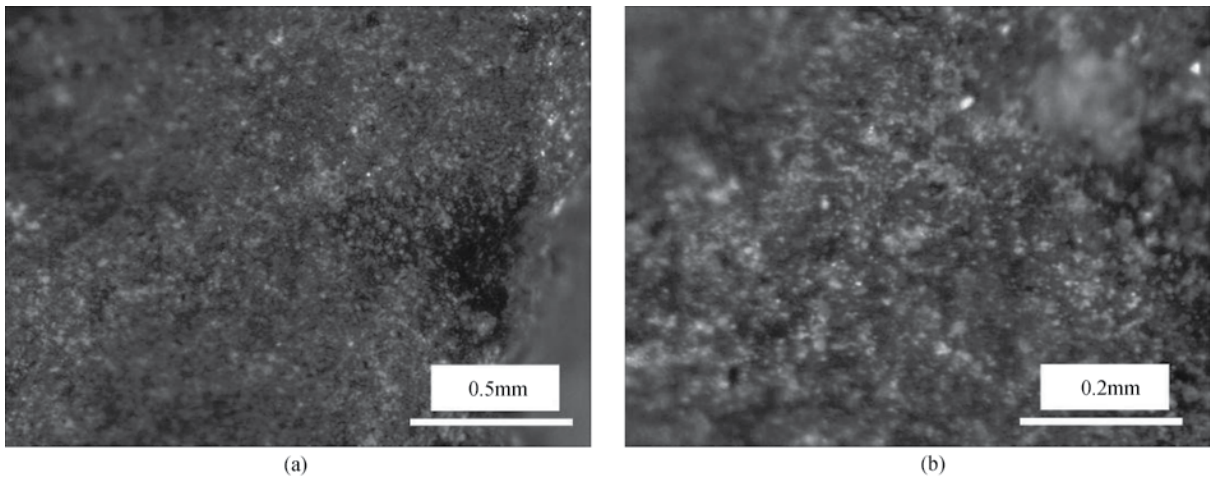


图2 样品1(剑从残片)体视显微形貌图

(a) $\times 20$; (b) $\times 50$

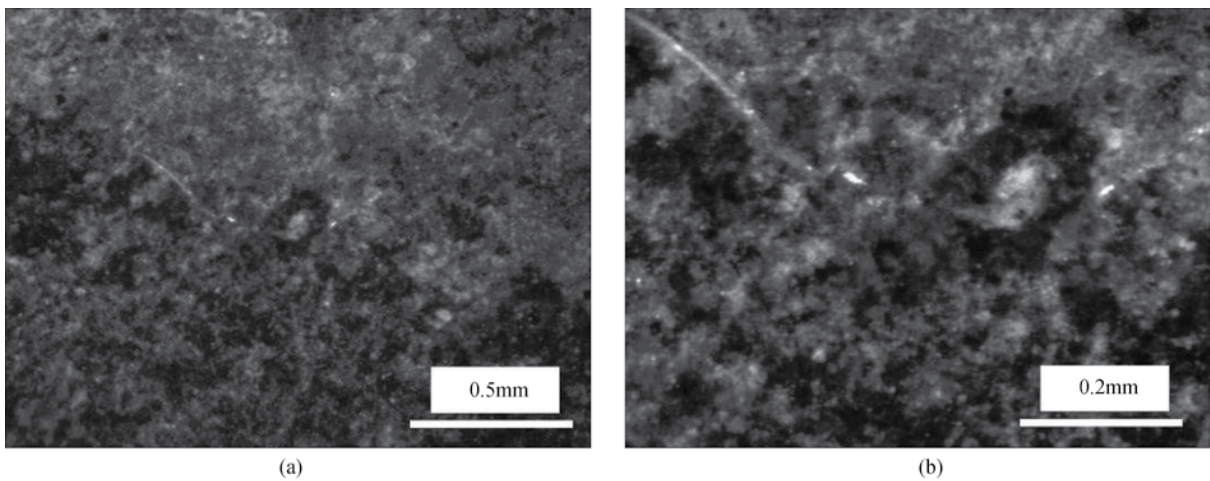


图3 样品1(剑脊残片)体视显微形貌图

(a) $\times 20$; (b) $\times 50$

3.1.3 元素分析

分别对样品1的剑从和剑脊部分进行元素分析,在图4、图5中显示的位置进行测试,测试结果如表2所示。

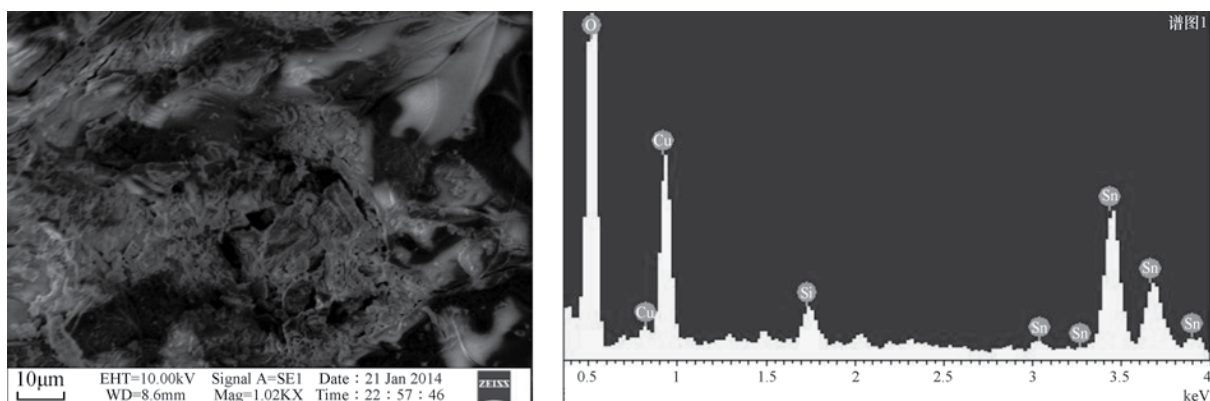


图4 样品1（剑从残片）锈蚀产物的EDS能谱图

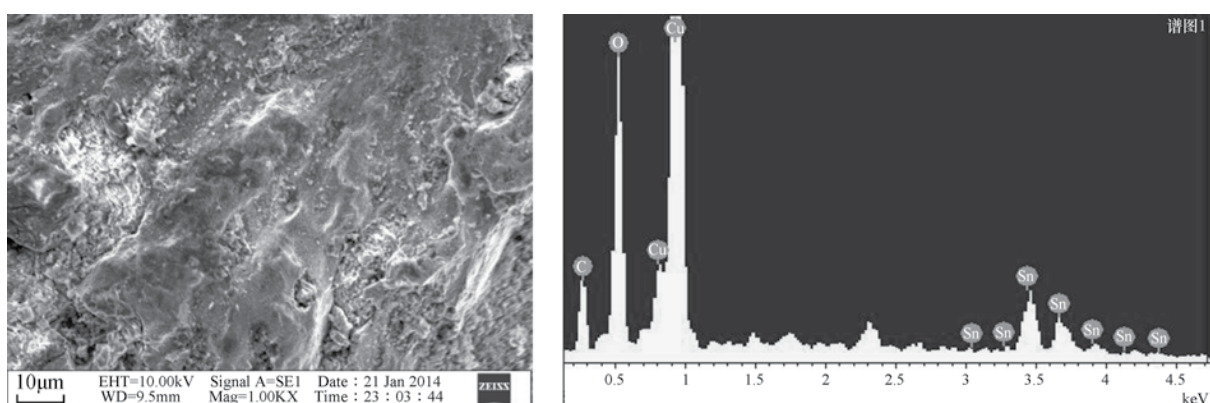


图5 样品1（剑脊残片）锈蚀产物的EDS能谱图

表2 样品1锈蚀产物化学成分（单位：%）

元素	剑从质量分数	剑脊质量分数
C	4.18	7.06
O	34.74	17.43
Si	1.39	
Cu	18.00	57.79
Sn	41.69	17.72

通过EDS能谱分析可知，样品1中锈蚀产物主要有C、O、Cu等元素。剑脊部分的C含量较剑从部分更多。大量的Sn元素证明样品基体为高锡的Cu-Sn合金，Sn含量的增加，可以有效提高铜剑的硬度，因此观察到剑从部分的Sn含量较剑脊部分更高。微量的Si等元素可能由埋藏环境中的成分引入。

3.1.4 Raman分析

分别对剑从和剑脊残片部分进行Raman光谱测试，如图6所示。

通过Raman光谱分析可知，剑从和剑脊部分的锈蚀产物均为赤铜矿（ Cu_2O ）。这与EDS中观察到的Cu、O等元素一致，但并未观察到孔雀石，可能由于结晶度较差的缘故。

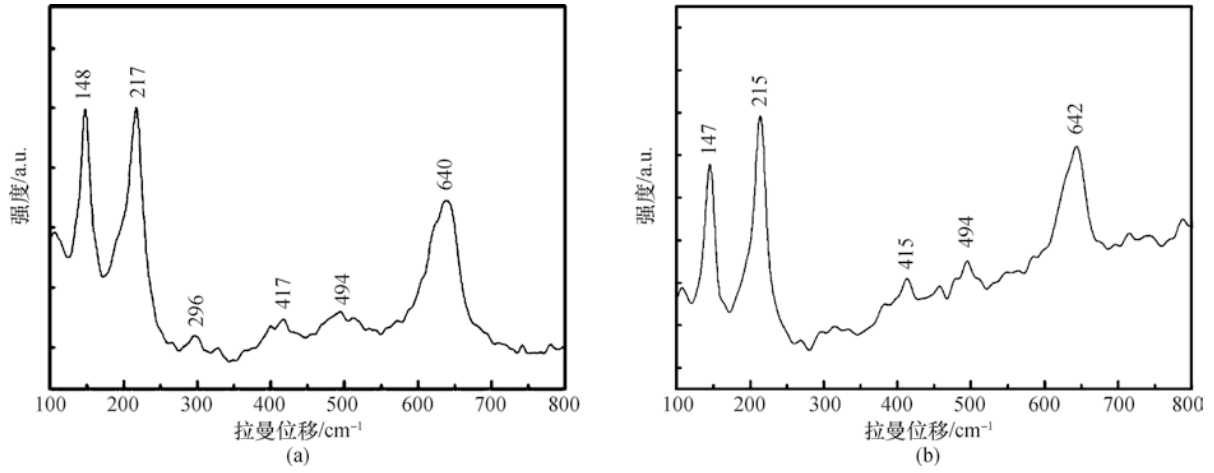


图6 样品1锈蚀产物的Raman谱
(a) 赤铜矿(剑从部分); (b) 赤铜矿(剑脊部分)

3.2 样品2 (铜镜)

3.2.1 样品2取样位置

提取铜镜纹饰面坑内粉状锈, 如图7中箭头所示。

3.2.2 形貌分析

如图8所示, 由形貌观察分析可知, 锈蚀物颜色以绿色、褐色为主。



图7 样品2取样位置

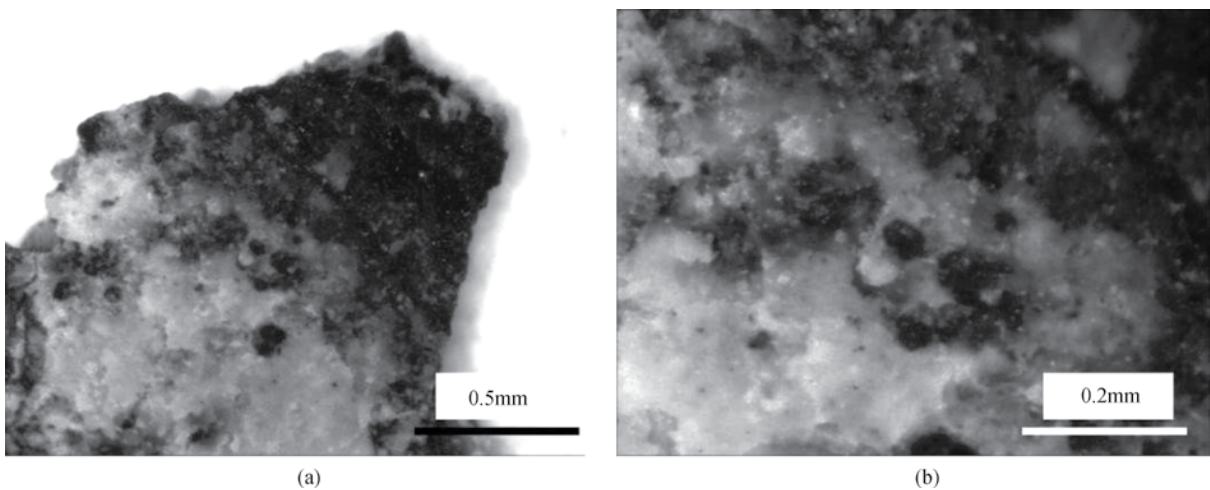


图8 样品2(铜镜粉末)体视显微形貌图
(a) $\times 20$; (b) $\times 50$

3.2.3 元素分析

分别对图9中显示的位置进行取样测试，测试结果如表3所示。

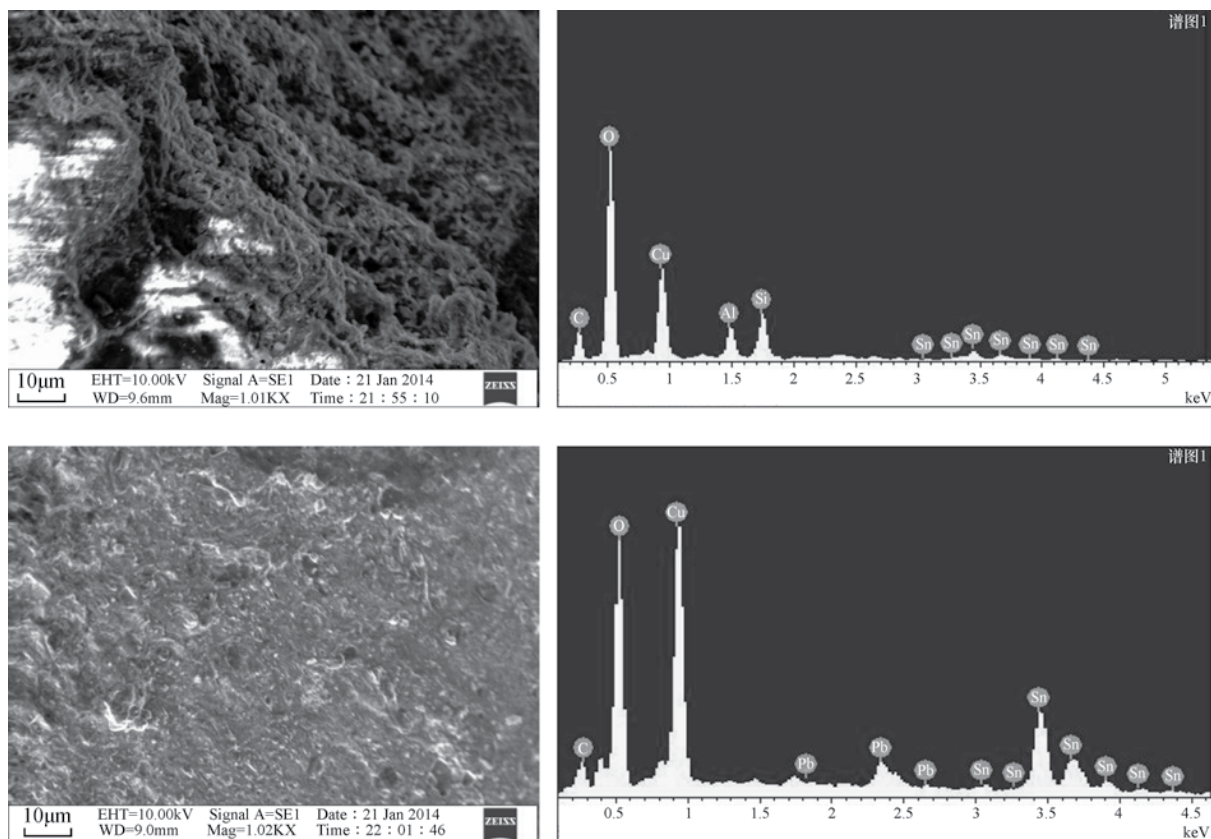


图9 样品2（铜镜粉末）锈蚀产物的EDS能谱图

表3 样品2（铜镜粉末）锈蚀产物化学成分

元素	区域1质量分数	区域2质量分数
C	10.14	2.50
O	43.03	26.49
Al	4.18	
Si	6.60	
Cu	27.26	32.34
Sn	8.78	33.00
Pb		5.67

通过EDS能谱分析可知，样品2（铜镜粉末）中锈蚀产物主要有C、O、Cu等元素。少量的Sn、Pb元素证明样品基体为Cu-Sn-Pb合金。微量的Al、Si等元素可能由埋藏环境中的成分引入。

3.2.4 Raman分析

分别对样品2中绿色和褐色部分进行Raman光谱测试，如图10所示。

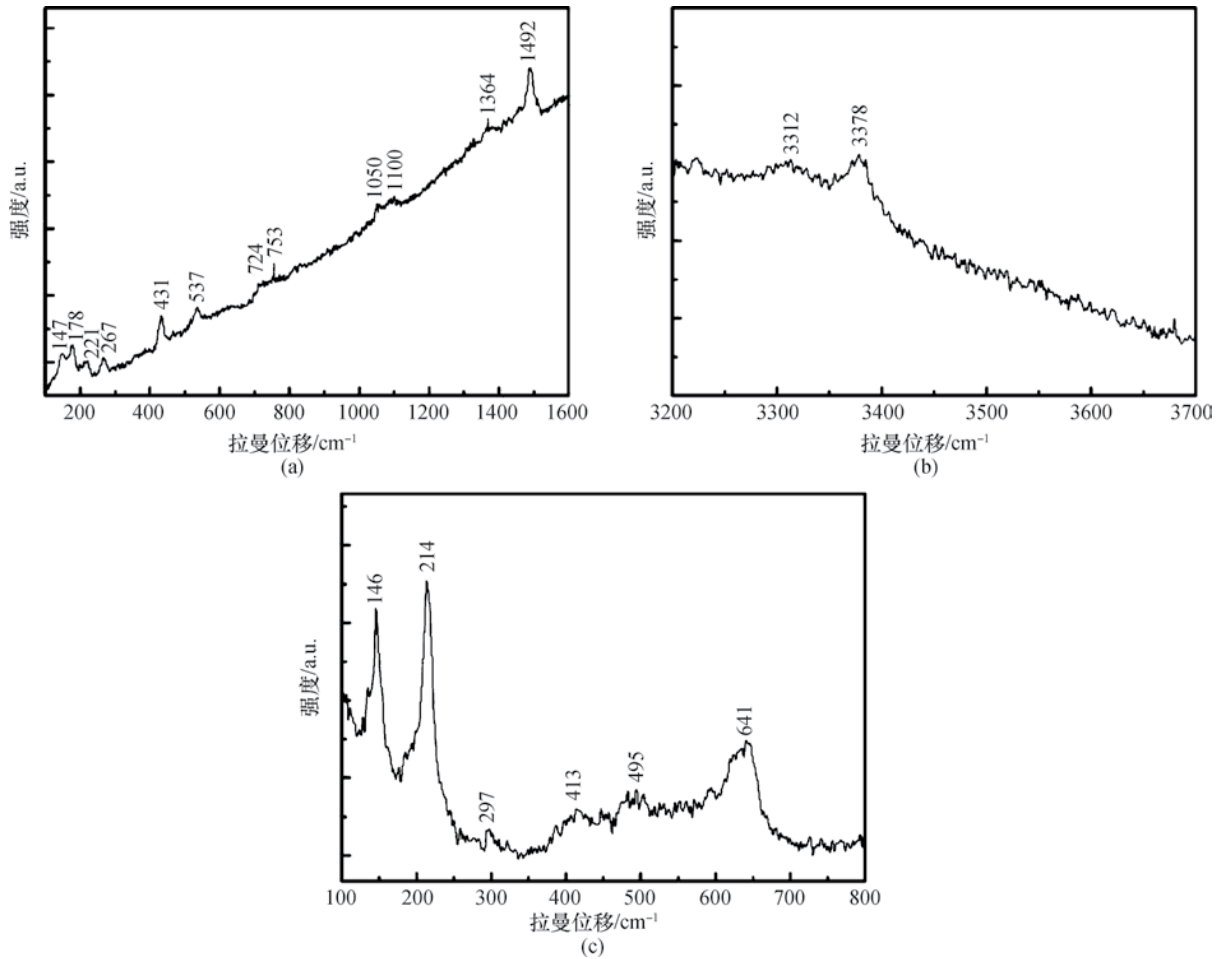


图10 样品2（铜镜粉末）锈蚀产物的Raman谱
(a) 孔雀石（100~1600 cm^{-1} ）；(b) 孔雀石（3200~3700 cm^{-1} ）；(c) 赤铜矿

通过Raman光谱分析可知，锈蚀产物中，绿色部分主要成分为孔雀石（ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ），褐色部分主要成分为赤铜矿（ Cu_2O ）。这与EDS中观察到的Cu、C、O等元素一致，但并未观察到Sn、Pb的化合物，可能由于含量较小或者结晶度较差的缘故。

3.3 样品3（铜剑）

3.3.1 样品3取样位置

提取铜剑头部残缺坑内粉状锈，如图11箭头所示。



图11 样品3取样位置

3.3.2 形貌分析

如图12所示，由形貌观察分析可知，锈蚀物主要是绿色粉状锈。

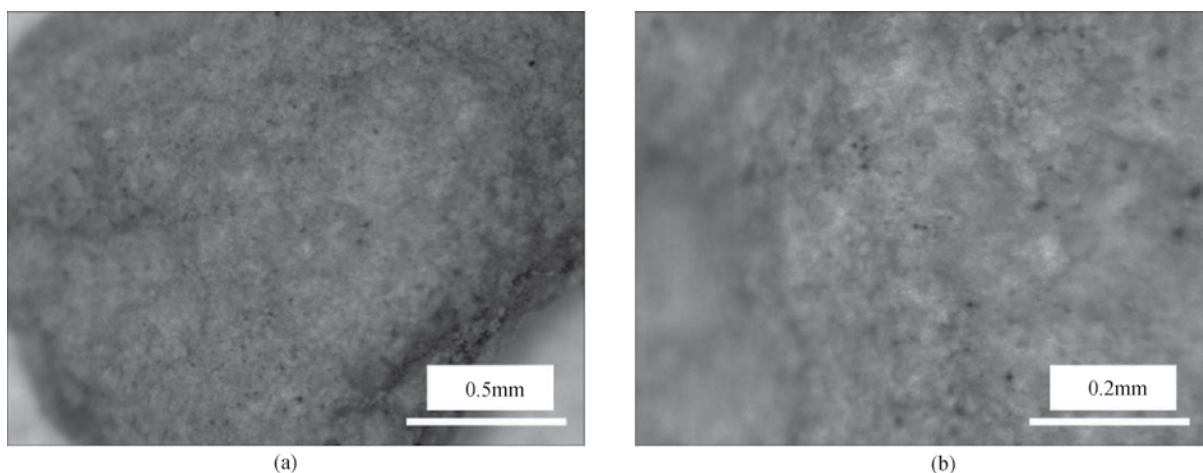


图12 样品3体视显微形貌图
(a) × 20; (b) × 50

3.3.3 AgNO₃滴定

选取少量粉末进行AgNO₃滴定，观察滴定前后溶液变化，如图13所示。可以明显看出，滴定后的溶液出现了明显的白色沉淀，证明锈蚀粉末中含有Cl⁻，锈蚀粉末可能为有害锈。

3.3.4 元素分析

分别对图14中显示的位置进行取样测试，测试结果如表4所示。

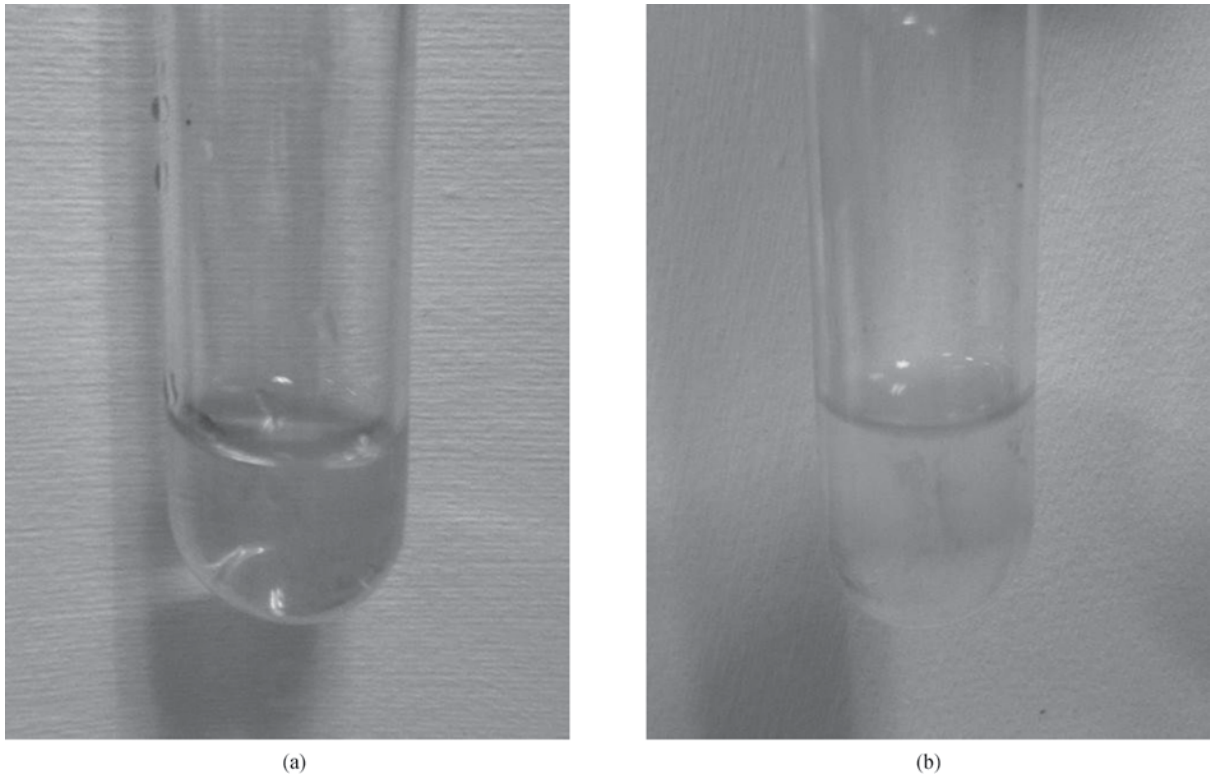


图13 滴定前(a)后(b)溶液对比图

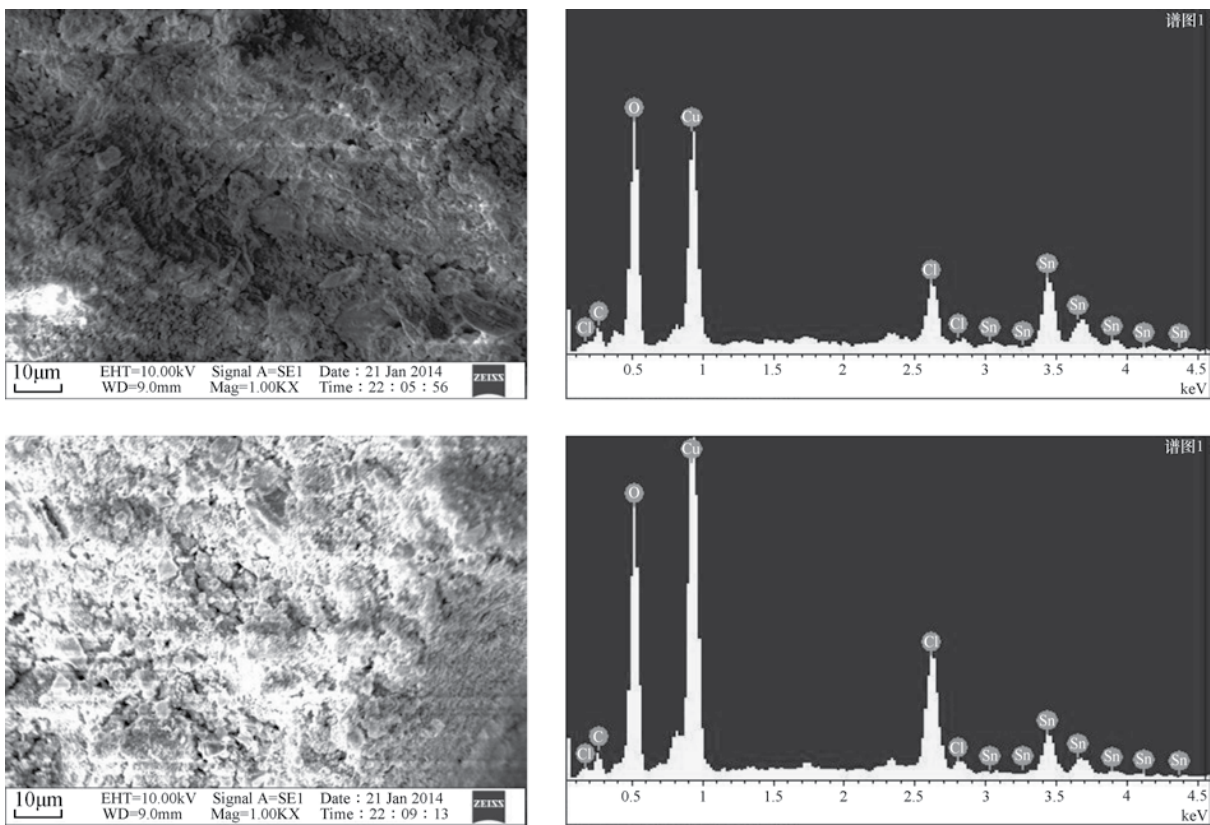


图14 样品3锈蚀产物的EDS能谱图

表4 样品3锈蚀产物化学成分(单位: %)

元素	区域1质量分数	区域2质量分数
C	2.67	4.04
O	28.42	25.59
Cl	6.83	11.74
Cu	29.11	41.89
Sn	32.96	16.73

通过EDS能谱分析可知, 样品3中锈蚀产物主要有C、O、Cl、Cu、Sn等元素。Sn元素证明样品基体为Cu-Sn合金。Cl元素的存在, 进一步证明样品的锈蚀产物为有害锈, 要确定为何种有害锈, 还需进行Raman光谱分析。

3.3.5 Raman分析

对锈蚀粉末进行Raman光谱测试, 如图15所示。

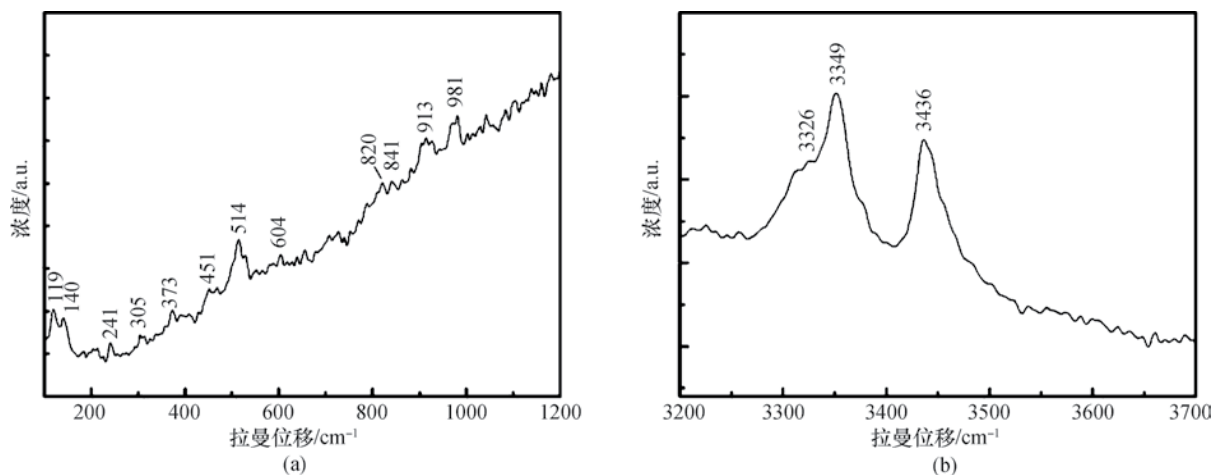


图15 样品3锈蚀产物的Raman谱
(a) 100 ~ 1200 cm^{-1} ; (b) 3200 ~ 3700 cm^{-1}

通过Raman光谱分析可知, 锈蚀粉末的Raman峰对应于氯铜矿、羟氯铜矿的标准图谱, 这与 AgNO_3 滴定和EDS的分析结果完全一致, 证明样品3表明存在大量有害锈, 应马上与其他青铜器物隔离, 并进行除锈、封护处理^[4]。

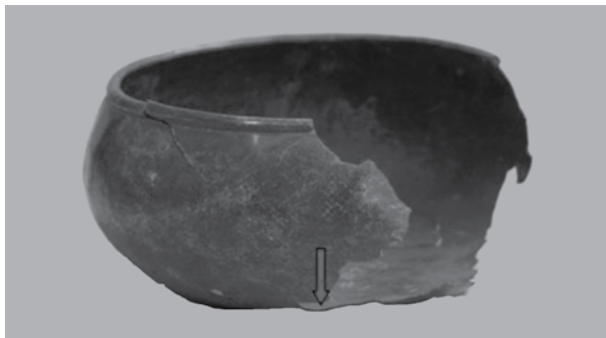


图16 样品4取样位置

3.4 样品4(铜洗)

3.4.1 样品4取样位置

提取铜洗腹部残片, 如图16中箭头所示。

3.4.2 形貌分析

如图17、图18所示，由形貌观察分析可知，内、外表面锈蚀物呈层状结构，锈蚀物颜色以绿色、蓝色、褐色和白色为主。

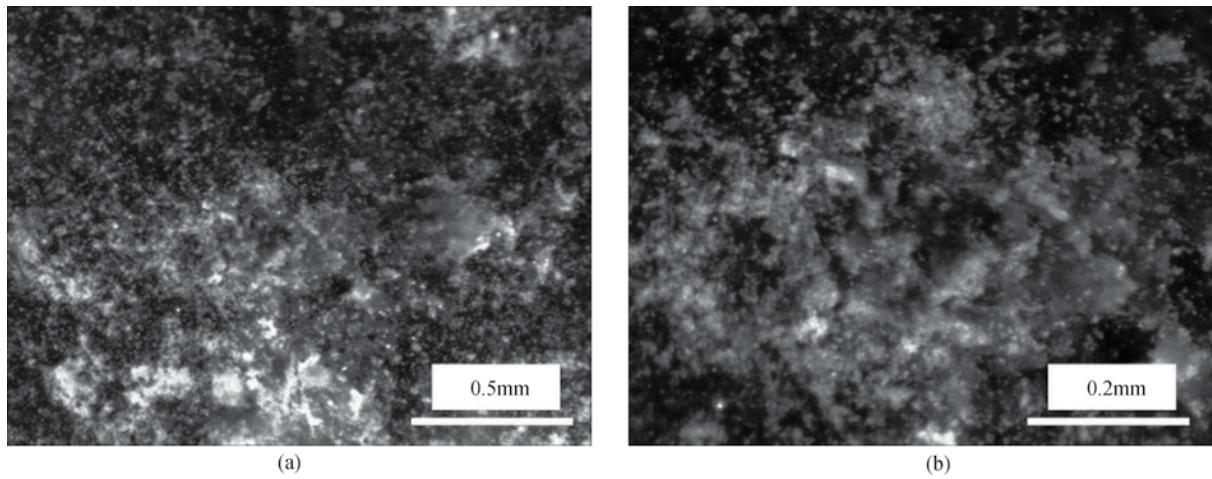


图17 样品4外表面体视显微形貌图
(a) $\times 20$; (b) $\times 50$

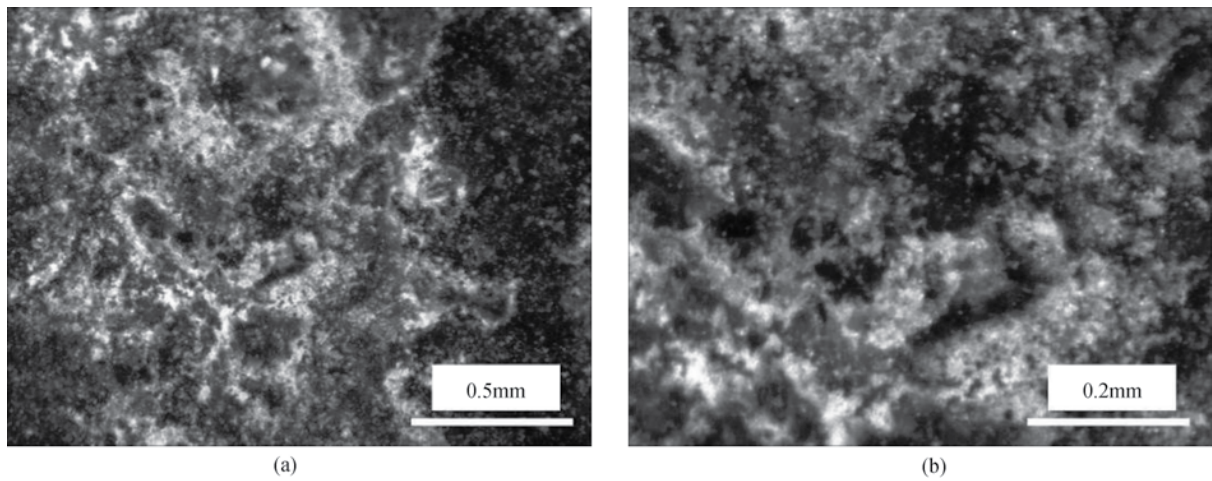


图18 样品4内表面体视显微形貌图
(a) $\times 20$; (b) $\times 50$

3.4.3 元素分析

分别对图19中显示的位置进行取样测试，测试结果如表5所示。

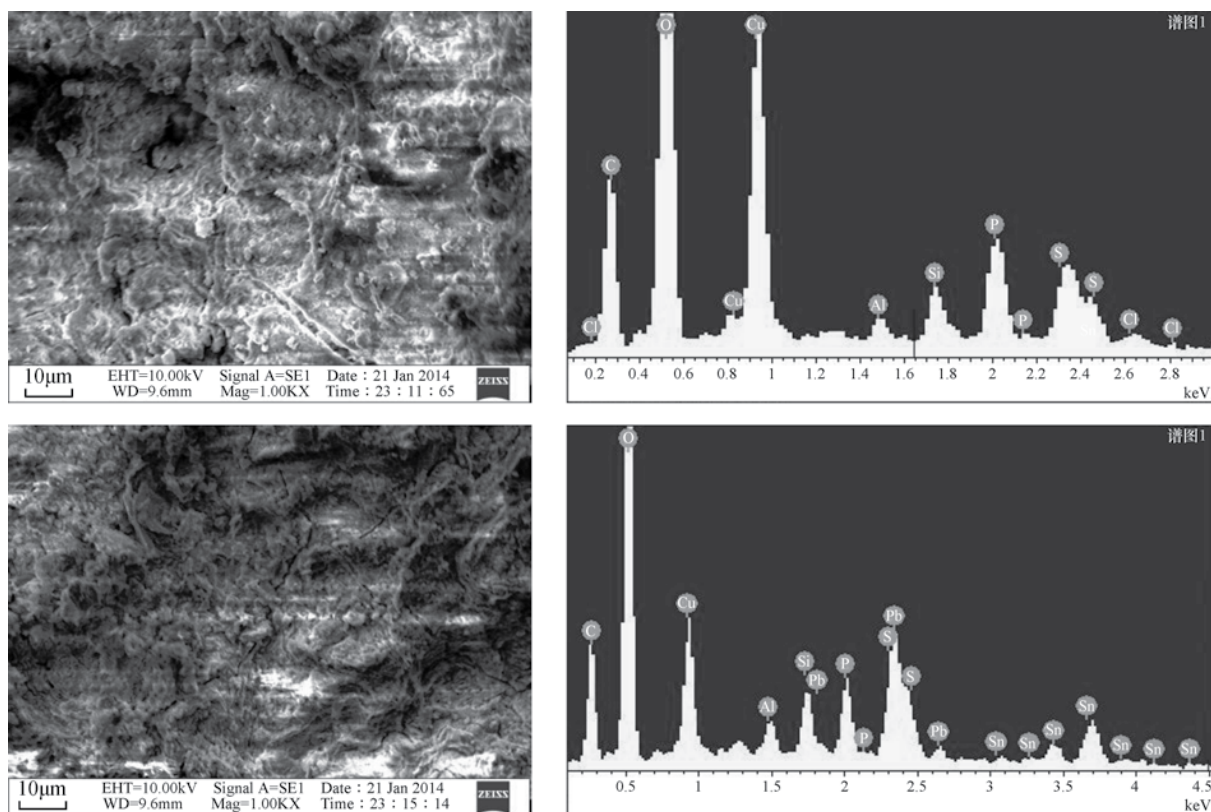


图19 样品4锈蚀产物的EDS能谱图

表5 样品4锈蚀产物化学成分(单位: %)

元素	区域1质量分数	区域2质量分数
C	22.39	12.03
O	38.37	34.47
Al	0.86	1.22
Si	2.21	2.68
P	6.80	4.49
S	2.85	1.96
Cl	0.99	11.78
Cu	25.52	10.25
Sn		21.11
Pb		12.03

通过EDS能谱分析可知, 样品4中锈蚀产物主要有C、O、Cu、Sn、Pb、Cl等元素, 说明锈蚀产物中可能存在有害锈。Sn、Pb元素证明样品基体为Cu-Sn-Pt合金, 加入Pb可以有效增加铜洗的质量。微量的Al、Si、P、S等元素可能由埋藏环境中的成分引入。

3.4.4 Raman分析

分别对样品中绿色、蓝色、褐色部分和白色部分进行Raman光谱测试，如图20所示。

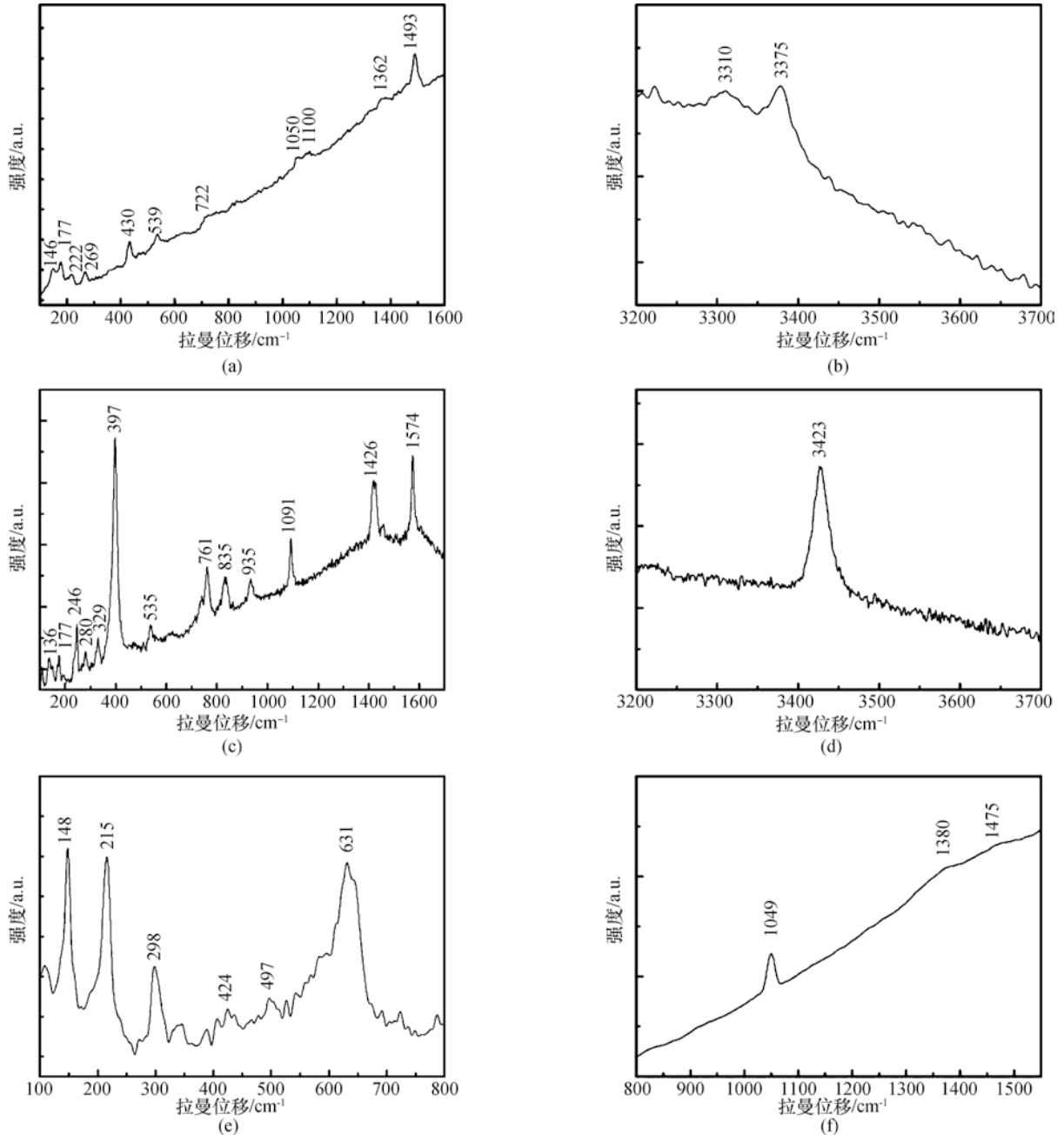


图20 样品4锈蚀产物的Raman谱

(a) 孔雀石 ($100 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)；(b) 孔雀石 ($3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$)；(c) 蓝铜矿 ($100 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$)；(d) 蓝铜矿 ($3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$)；(e) 赤铜矿；(f) 白铅矿

通过Raman光谱分析可知，锈蚀产物中，绿色部分主要成分为孔雀石 ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)，蓝色部分主要成分为蓝铜矿 ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)，褐色部分主要成分为赤铜矿 (Cu_2O)，白色



图21 样品5取样位置

部分主要成分为白铅矿 (PbCO_3)，这与EDS的分析结果一致。但测量过程中，并未发现氯铜矿或羟氯铜矿等有害锈存在。

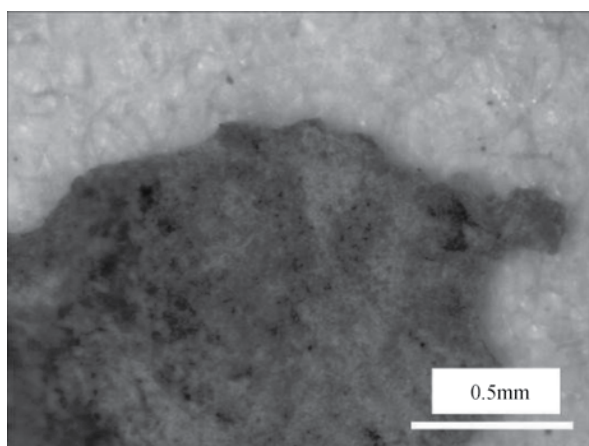
3.5 样品5 (铜爵)

3.5.1 样品5取样位置

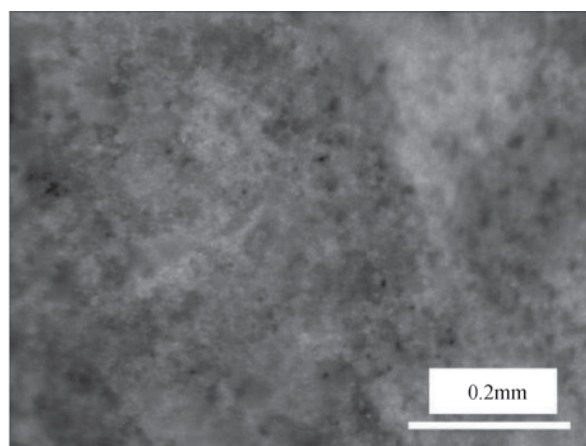
提取铜爵腹部凹坑内粉状锈，如图21中箭头所示。

3.5.2 形貌分析

如图22所示，由形貌观察分析可知，锈蚀物主要是绿色粉状锈。



(a)



(b)

图22 样品5 (铜爵粉末) 体视显微形貌图

(a) $\times 20$; (b) $\times 50$

3.5.3 AgNO_3 滴定

选取少量粉末进行 AgNO_3 滴定，观察滴定前后溶液变化，如图23所示。可以明显看出，滴定后的溶液出现了明显的白色沉淀，证明锈蚀粉末中含有 Cl^- 离子，锈蚀粉末可能为有害锈。

3.5.4 元素分析

分别对图24中显示的位置进行取样测试，测试结果如表6所示。

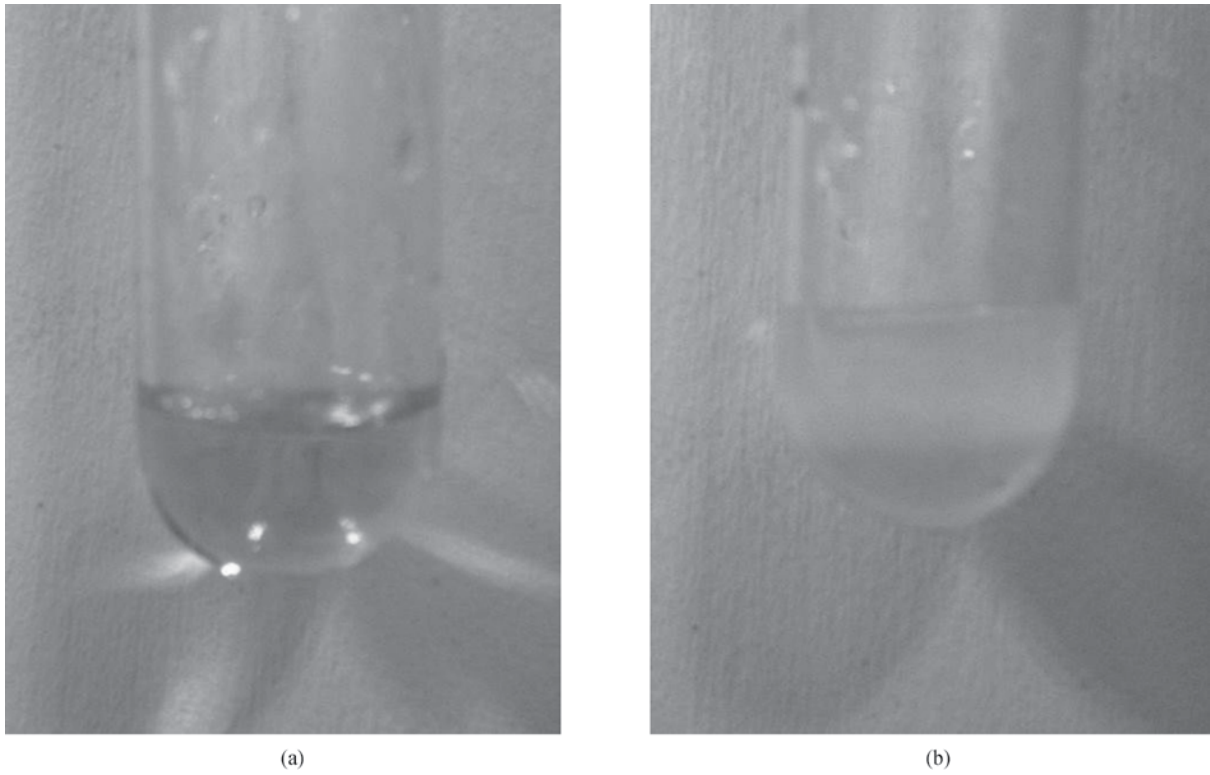


图23 滴定前 (a) 后 (b) 溶液对比图

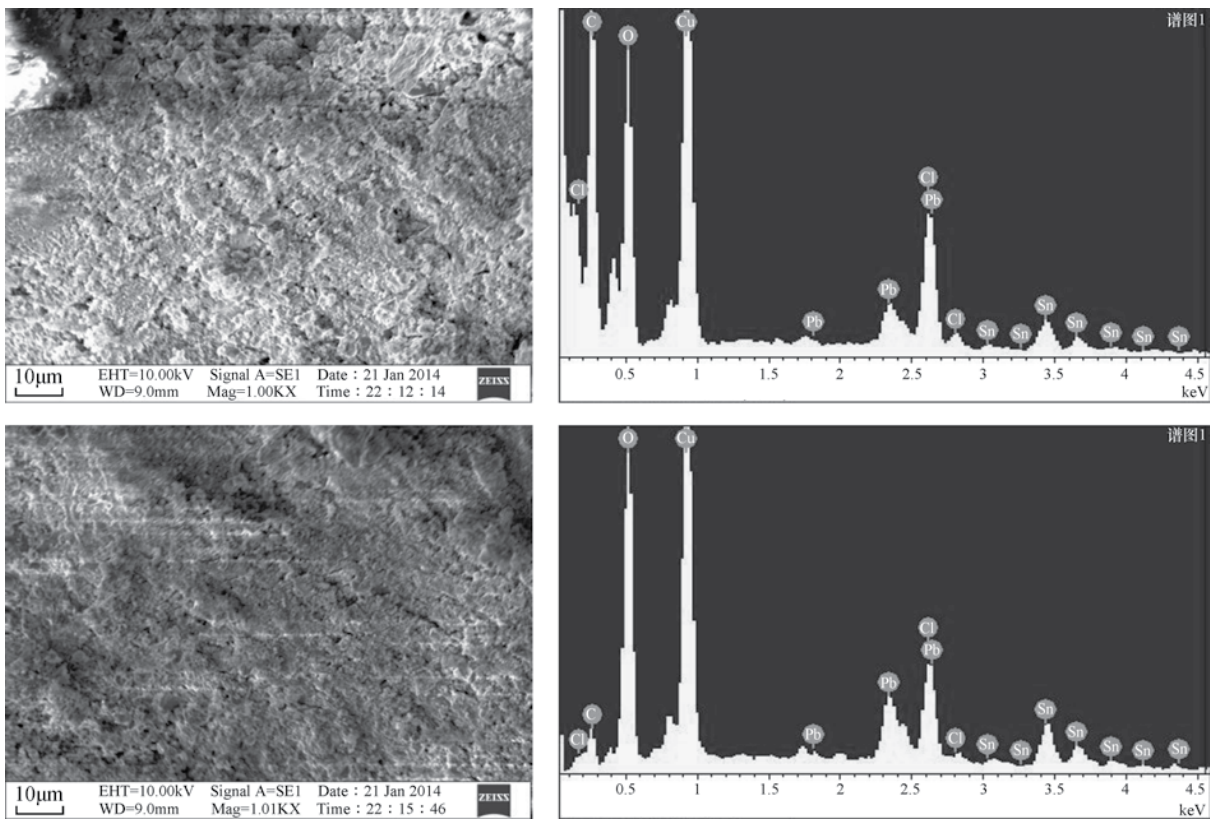


图24 样品5锈蚀产物的EDS能谱图

表6 样品5锈蚀产物化学成分(单位: %)

元素	区域1质量分数	区域2质量分数
C	32.52	4.06
O	17.92	25.59
Cl	8.58	7.82
Cu	27.16	35.07
Sn	7.94	14.79
Pb	5.88	12.67

通过EDS能谱分析可知, 样品5中锈蚀产物主要有C、O、Cl、Cu、Sn、Pb等元素。Sn、Pb元素证明样品基体为Cu-Sn-Pb合金。Cl元素的存在, 进一步证明样品的锈蚀产物为有害锈, 要确定为何种有害锈, 还需进行Raman光谱分析。

3.5.5 Raman分析

对锈蚀粉末进行Raman光谱测试, 如图25所示。

通过Raman光谱分析可知, 锈蚀粉末的Raman峰对应于氯铜矿、斜氯铜矿和羟氯铜矿的标准图谱, 这

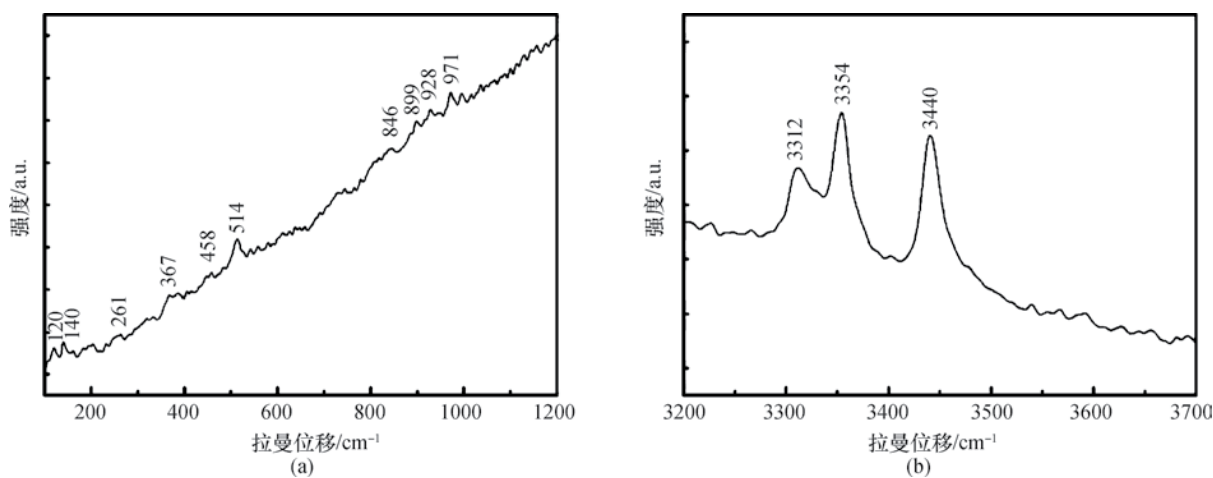


图25 样品5锈蚀产物的Raman谱
(a) 100 ~ 1200 cm^{-1} ; (b) 3200 ~ 3700 cm^{-1}



图26 样品6取样位置

与 AgNO_3 滴定和EDS的分析结果完全一致, 证明样品5表明存在大量有害锈, 应马上与其他青铜器物隔离, 并进行除锈、封护处理^[4]。

3.6 样品6(铜洗)

3.6.1 样品6取样位置

提取铜洗腹部锈蚀粉末, 如图26中箭头所示。

3.6.2 形貌分析

如图27所示，由形貌观察分析可知，锈蚀物颜色以绿色、黑褐色为主。

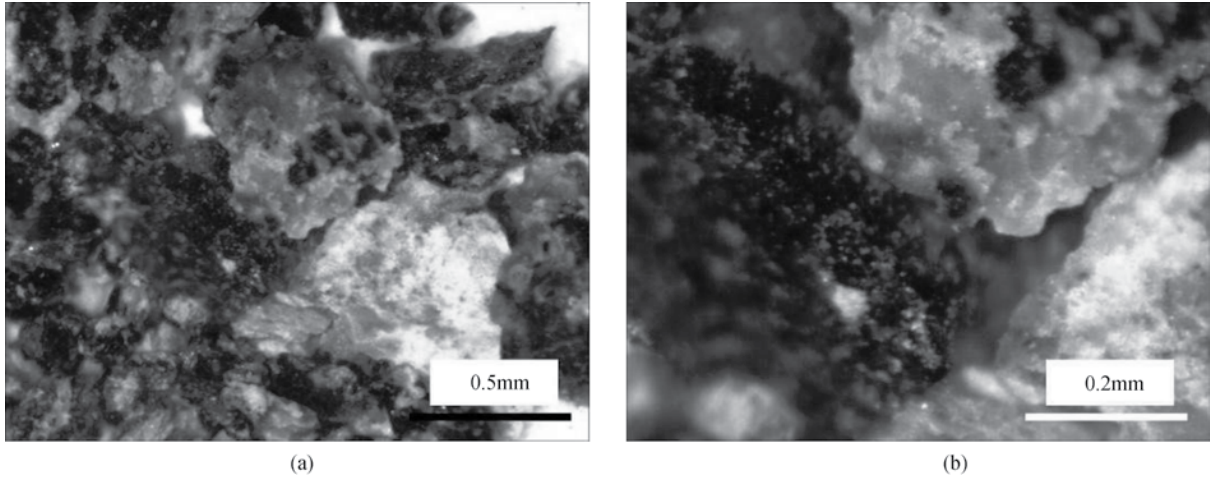


图27 样品6（铜镜粉末）体视显微形貌图
(a) ×20; (b) ×50

3.6.3 元素分析

分别对图28中显示的位置进行取样测试，测试结果如表7所示。

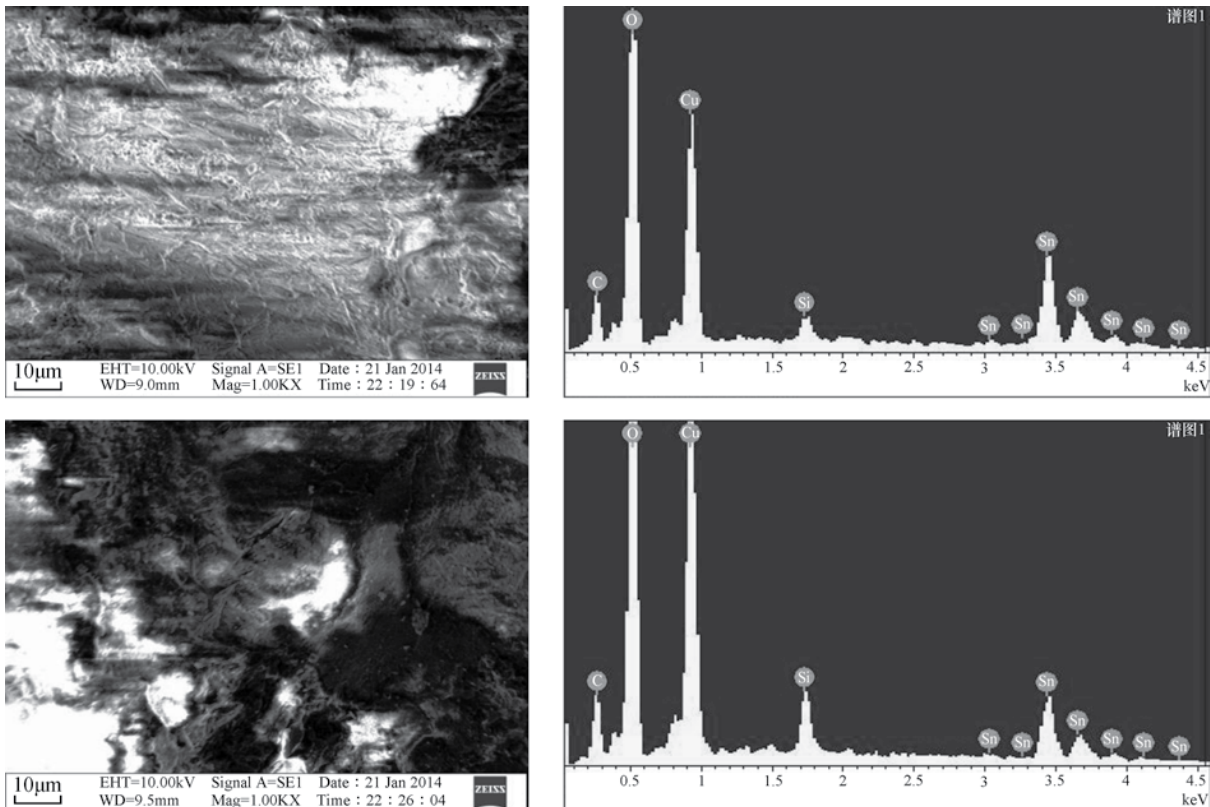


图28 样品6锈蚀产物的EDS能谱图

表7 样品6锈蚀产物化学成分 (单位: %)

元素	区域1质量分数	区域2质量分数
C	4.19	6.04
O	36.99	35.78
Si	1.17	2.76
Cu	25.42	34.68
Sn	32.22	20.73

通过EDS能谱分析可知, 样品6中锈蚀产物主要有C、O、Cu等元素。少量的Sn元素证明样品基体为Cu-Sn合金。微量的Si元素可能由埋藏环境中的成分引入。

3.6.4 Raman分析

分别对样品中绿色和黑褐色部分进行Raman光谱测试, 如图29所示。

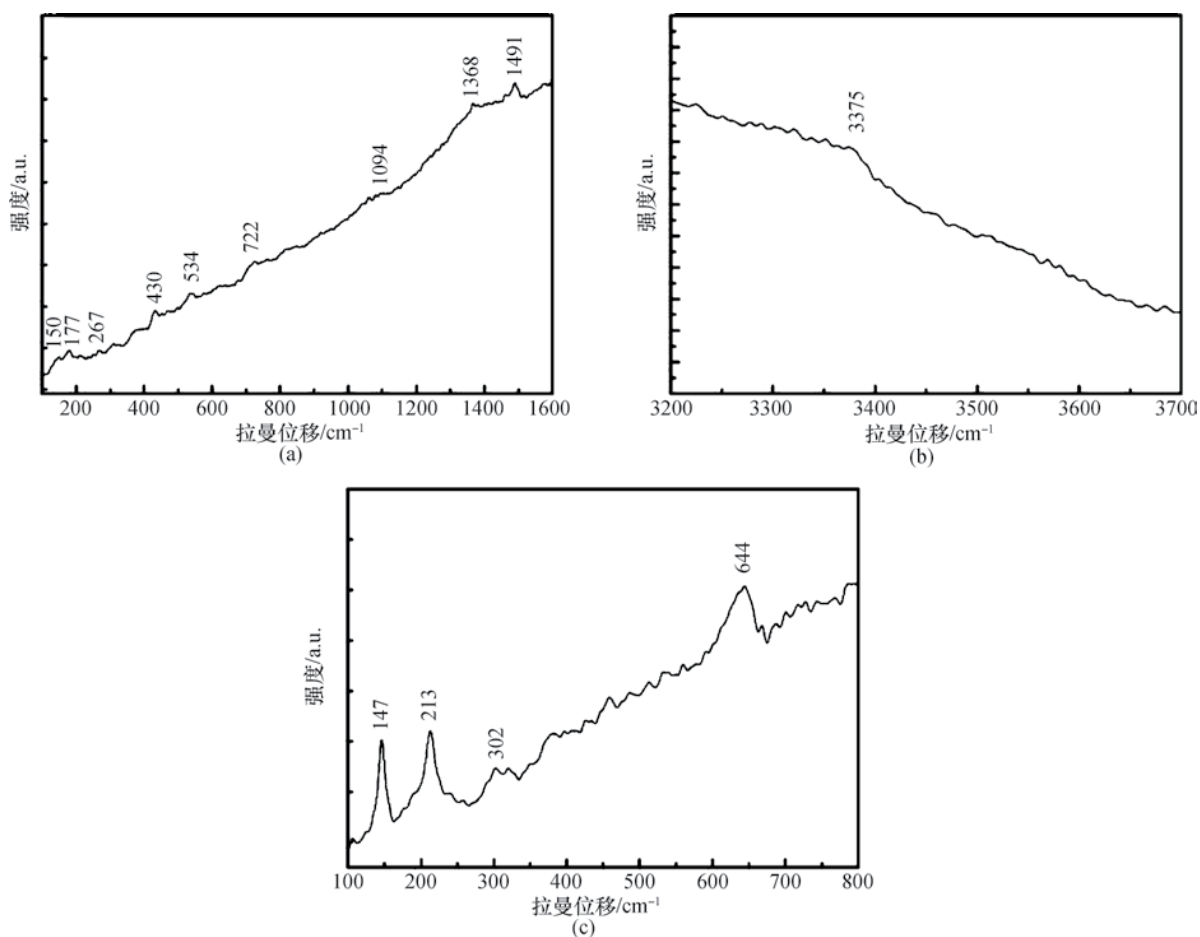


图29 样品6锈蚀产物的Raman谱

(a) 孔雀石 ($100 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$); (b) 孔雀石 ($3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$); (c) 赤铜矿

通过Raman光谱分析可知，锈蚀产物中，绿色部分主要成分为孔雀石（ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ），但结晶度较差，因此Raman峰较弱。黑褐色部分主要成分为赤铜矿（ Cu_2O ）。这与EDS中观察到的Cu、C、O等元素一致，但并未观察到Sn的化合物，可能由于含量较小或者结晶度较差的缘故。

3.7 样品7（铜镜）

3.7.1 样品7取样位置

提取铜镜腹部纹饰面浮锈，如图30箭头所示。



图30 样品7取样位置

3.7.2 形貌分析

如图31所示，由形貌观察分析可知，锈蚀物颜色以绿色、褐色为主。

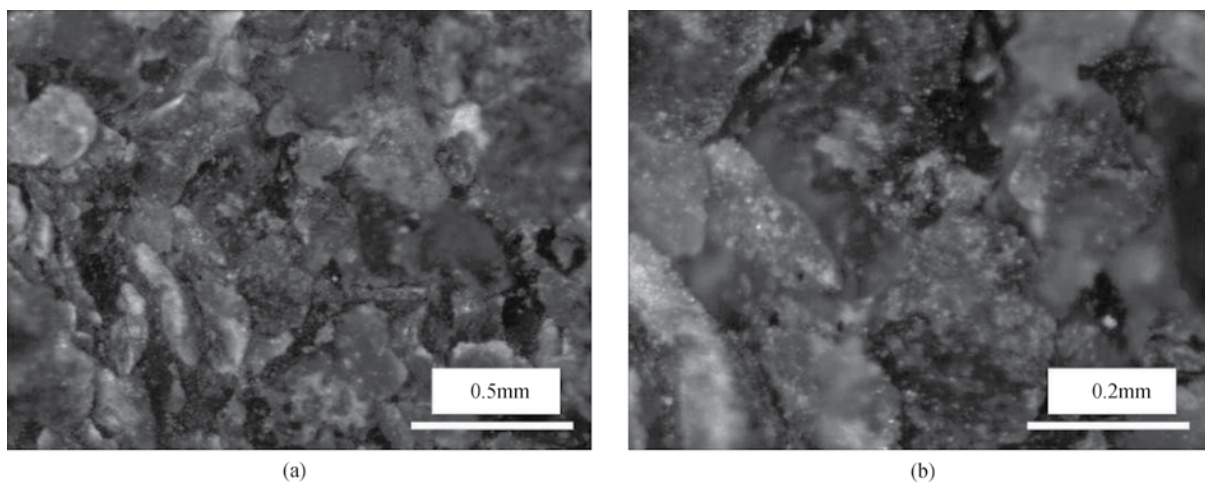


图31 样品7（铜镜粉末）体视显微形貌图
(a) $\times 20$; (b) $\times 50$

3.7.3 元素分析

分别对图32中显示的位置进行取样测试，测试结果如表8所示。

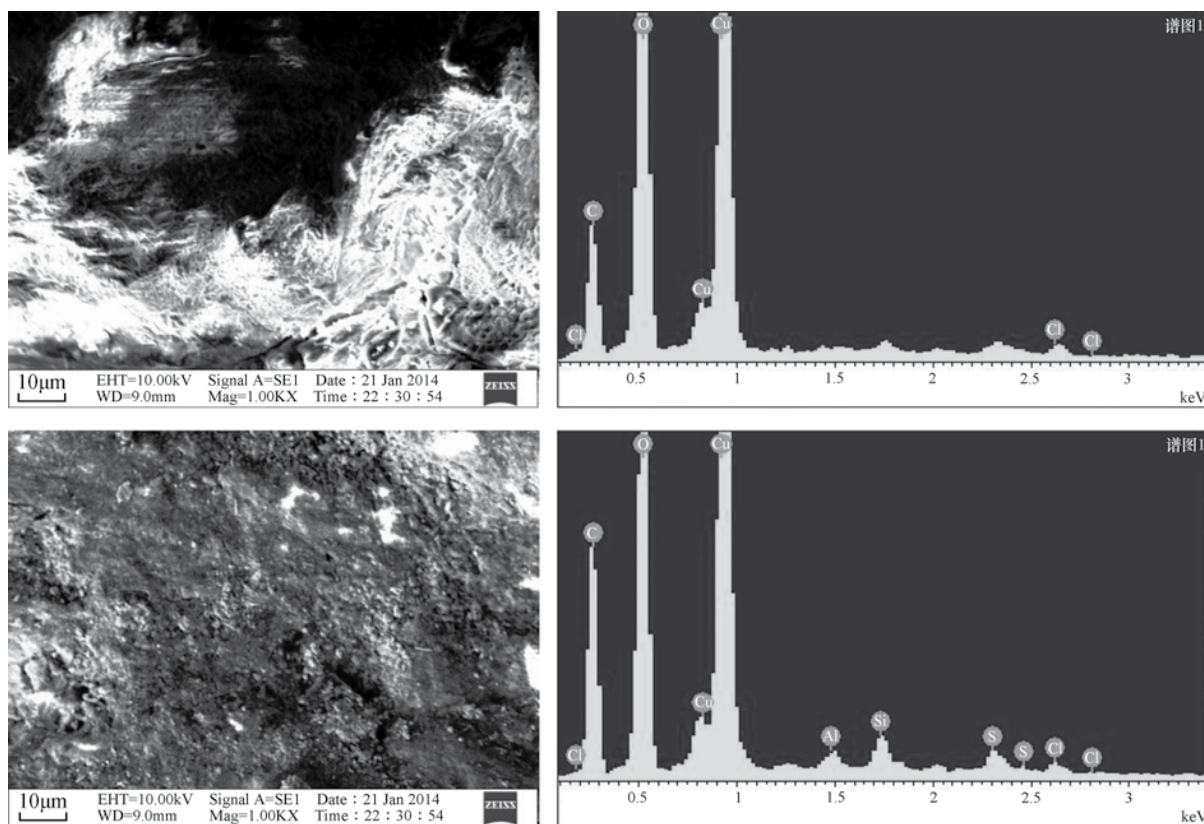


图32 样品7锈蚀产物的EDS能谱图

表8 样品7锈蚀产物化学成分

元素	区域1质量分数	区域2质量分数
C	16.90	26.80
O	37.97	28.52
Al		0.66
Si		1.47
S		1.31
Cl	1.09	0.80
Cu	44.04	40.43

通过EDS能谱分析可知，样品7中锈蚀产物主要有C、O、Cu等元素。微量的Al、Si、S、Cl元素可能由埋藏环境中的成分引入。

3.7.4 Raman分析

分别对样品中绿色和褐色部分进行Raman光谱测试，如图33所示。

通过Raman光谱分析可知，锈蚀产物中，绿色部分主要成分为孔雀石（ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ），但结晶度较差，因此Raman峰较弱。褐色部分主要成分为赤铜矿（ Cu_2O ）。这与EDS中观察到的Cu、C、O等元素一致。

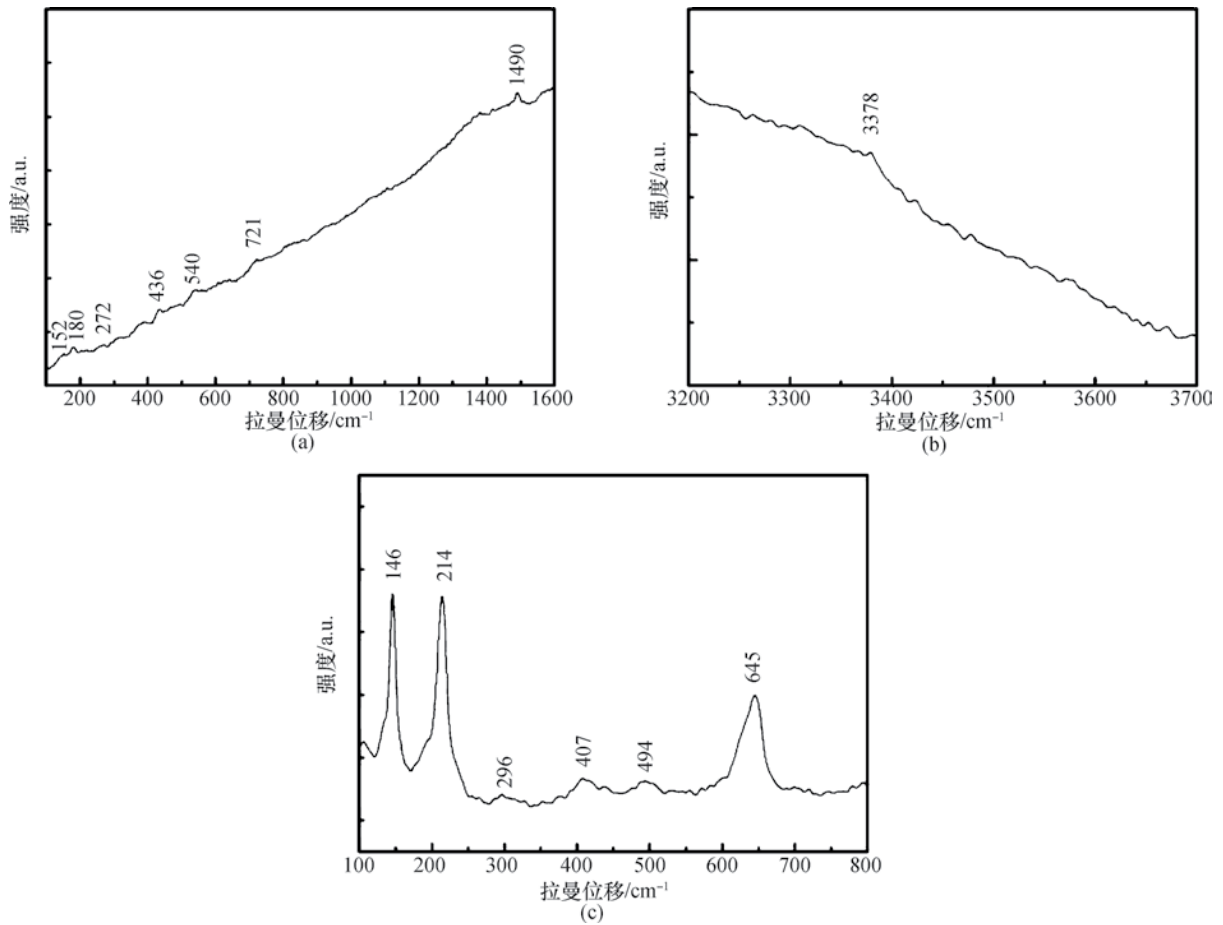


图33 样品7锈蚀产物的Raman谱

(a) 孔雀石 ($100 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)；(b) 孔雀石 ($3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$)；(c) 赤铜矿

4 结 论

通过对武汉博物馆7个具有典型的青铜器腐蚀残片或锈蚀产物进行测试分析,表明:

(1) 通过辨认体视显微照片中不同颜色的锈蚀产物,可以初步迅速判断锈蚀产物的种类;

(2) 对不同颜色的锈蚀产物进行Raman光谱分析可知,一般褐色部分主要成分为赤铜矿,蓝色部分主要成分为蓝铜矿,白色部分主要成分为白铅矿,而绿色部分为孔雀石、氯铜矿、斜氯铜矿或羟氯铜矿;

(3) 样品3(铜剑)与样品5(铜爵)的锈蚀产物主要为氯铜矿、羟氯铜矿,为“有害锈”,对这两件器物需要马上与其他青铜器物隔离,并进行除锈、封护处理,其余器物表面均为“无害锈”,可以保持锈蚀物的原貌。

参考文献

- [1] 中国国家博物馆. 可移动文物病害评估技术规程金属类文物 (WW/T 0058-2014). 2014.
- [2] 李涛, 秦颖, 罗武干, 等. 古代青铜器锈蚀产物的拉曼和红外光谱分析. 有色金属, 2008, (2): 146-152.
- [3] 罗武干, 秦颖, 黄凤春, 等. 湖北省出土的若干青铜器锈蚀产物研究. 腐蚀科学与防护技术, 2007, (3): 157-161.
- [4] 胡家喜. 青铜器有害锈的去除及修复保护. 中国文物报, 2006-12-29 (8).