

X 射线衍射技术在青铜锈蚀分析中的应用

李艳萍

摘要: 面探测器 X 衍射技术在文物保护领域中对青铜锈蚀产物的分析有着特别显著作用, 是仅有的几个可以做到对器物无损分析的检测技术之一。它具有样品用量少、选区小、激光定位、视频显示、多种可选的测量模式及快速检测等特点, X 衍射技术在文物保护科技实践中起着越来越重要的作用。

关键词: 面探测器 X 衍射仪 青铜锈蚀分析

具有历史、艺术、科学价值的各种文物中, 材料质地包罗万象, 既有有机质地类的文物、无机质地非金属类的文物, 还有大量无机金属类的文物。文物保护科学工作者需要对不同材质的文物和其损坏严重的程度, 采取不同的保护方法及处理手段, 同时还要分析引起损坏的原因, 了解文物材质的性能及其腐蚀的机理, 这就需要借助许多现代实验分析仪器, 经过科学的分析检测, 从多个角度和层面来探讨文物的内涵, 揭示文物表面现象下的实质和变化规律, 才能详细制定长久的保护处理方案。近年来, 文物保护领域正在越来越多地应用现代分析手段对文物进行病害分析和检测, 这些设备被大量应用在文物保护科学领域, 如文物材料、质地、腐蚀产物等方面的物质组成分析。

一、仪器特点简介

2003 年, 我馆购买了一台 Bruker AXS 公司的二维面探测器衍射仪 (D8 Discover with GADDS), GADDS 微区衍射系统包括铜靶 X 射线管、Hi-Star 二维面探测器、马达驱动的 XYZ 样品台、激光定位视频显示系统、针孔准直管提供点光源。配有 5 个不同孔径的准直管, 最小准直管为 0.05mm 及一个 0.3mm 光导准直管。

通常探测器在对称或非对称的 3 到 4 个位置进行测量。选用自动或手动方式, 选择探测器的位置, 使角度范围相连接, 将单个图谱整和成一个图谱。

衍射强度以及衍射的角度、角度的分辨率取决于样品与探测器之间的距离, 距离越远, 角度分辨率越高, 反射的强度越低。

准直管也会影响角度分辨率, 并决定样品的照射面积。对不同的样品, 我们选用不同孔径的准直管, 因此, 可以测量非常少量的样品以及非常小的样品面积。斑点、微量样品或非常小的样品面积, 都能够像普通样品一样进行有效的分析。

样品有多个可选测量模式: 点扫描、多点扫描、扫描整个样品, 或编程让仪器选择样品的不同位置进行测量。可根据样品的质量和数量, 以及分析检测的目的, 选择所需的检测方法。

样品台可通过手动操作柄在 XYZ 方向上移动, 样品台比较大, 小型文物或小件样品不需取样, 可直接放到样品台上进行分析检测。

二、青铜器腐蚀产物分析

埋藏在地下几千年的古代青铜器, 随着时间的推移, 经历了自然界的腐蚀破坏, 形成各种类型的腐蚀产物, 也就是我们通常所见到的青铜器上的“铜斑绿锈”。因此青铜器腐蚀产物特性分析是腐蚀与防护研究的重要组成部分, 更是科学保护与修复的先决条件。因为对于任何一件器物来说, 知道它的成分及腐蚀产物非常有用, 可以帮助辨别其真假, 判断器物本身腐蚀产物是否稳定, 对寻找使用合适的技术方法来对其进行保护处理具有很大的帮助。如在对文物腐蚀信息不了解的情况下, 贸然去除锈蚀产物会破坏原有器物完整的表面历史信息, 破坏器物的原始形状和某些重要的细节部分, 往往会造成不可挽回的损失, 因为腐蚀产物保存了器物埋藏的环境信息以及腐蚀转变机理后的信息。同时腐蚀产物的信息也能帮助我们在开放式展览或者在展柜中展览时选择最好的保存环境。因此, 通过 X 射线衍射分析, 我们能够全面了解青铜文物锈蚀的物质种类, 为青铜文物的病害及其防治研究提供科学依据。

图 1 是一面唐铜镜锈蚀产物残片视频图, 观察锈样, 发现锈层上颜色比较杂, 有暗红色、土白色、深绿色、浅绿色等锈蚀, 我们将这块锈样残片, 放在样品台上, 通过视频观察选取不同的颜色区域, 对样品进行原位无损分析, 选用多点扫描测量模式。通过调节样品台, 对深、浅绿锈进行检测 (图 2、图 3)。结果表明, 浅绿色锈蚀是孔雀石 [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$] (图 4), 深绿色锈蚀是副氯铜矿和孔雀石的混合物 [$\text{Cu}_2\text{ClCu}(\text{OH})_3$] (图 5)。副氯铜矿为有害锈, 在保护过程中必须通过一些化学方法将其除去, 以免继续向器物内部漫延, 对器物造成毁灭性的破坏。



图 1 唐铜镜锈样残片视频全貌图

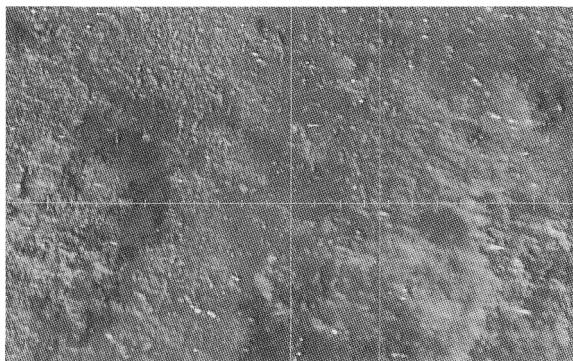


图 2 唐铜镜锈样浅绿色锈蚀视频图



图 3 唐铜镜锈样深绿色锈蚀视频图

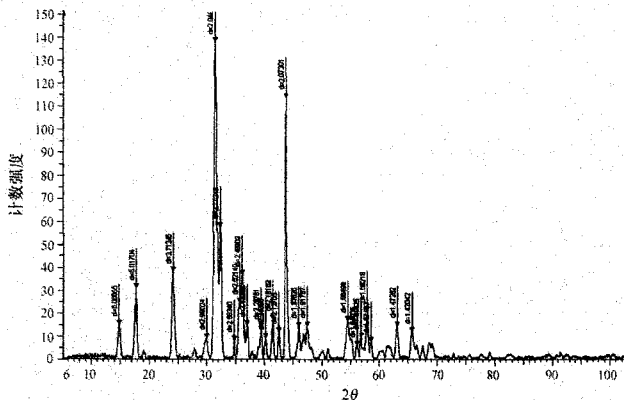


图4 唐铜镜浅绿色锈样(孔雀石)

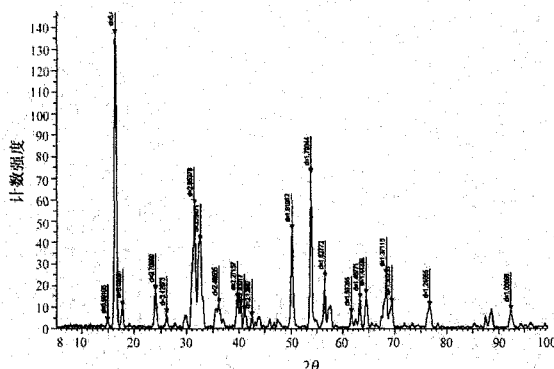


图5 唐铜镜深绿色锈样(副氯铜矿、孔雀石)

图6 是山西晋侯墓出土的西周时代的青铜盘残片，残片表面覆盖着一层较厚的锈蚀物，从残片边缘可明显看出锈蚀严重，青铜基体基本不存在，为了解残片内部腐蚀情况，在残片边缘取一小块样品，用树脂镶嵌制样，观察锈层断面(图7)，可看出锈层断面颜色有绿色、暗红色、灰绿色土黄色等，对绿色锈蚀点进行分析(图8)，结果为水硫酸铜矿 $[Cu_4(SO_4)(OH)_6]$ (图9)。

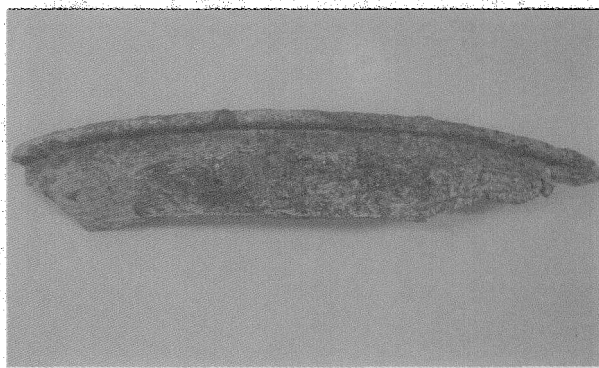


图6 晋侯墓青铜盘残片



图7 晋侯墓青铜盘残片样品视频全貌

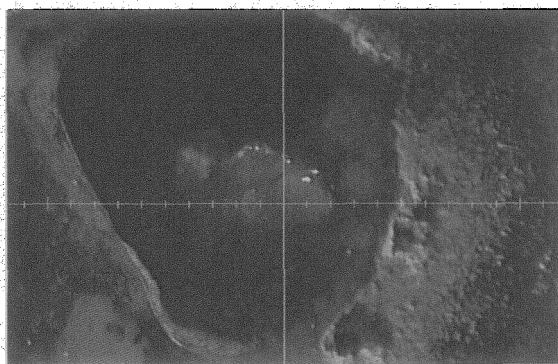


图8 晋侯墓青铜盘残片绿色锈视频图

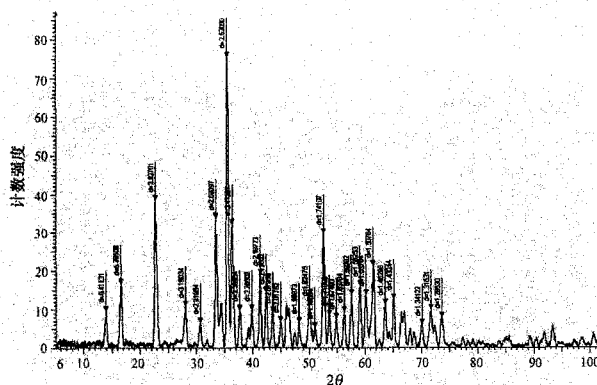


图9 绿色锈蚀(水硫酸铜矿)

土黄色锈蚀点进行分析为赤铜矿 (Cu_2O)、锡石 (SnO_2)，还有少量黄锡矿 ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) (图 10、图 11)。因黄锡矿在这批粉末锈样检测中没有发现，为了验证分析结果的准确性，我们对同一样品用美国 FEI 公司 QUANT 600F 扫描电镜进行分析，表明此土黄色锈蚀点含有 Cu、O、Fe、Sn、S 元素 (图 12、图 13)，通过不同的仪器，互相验证分析结果的可靠性。

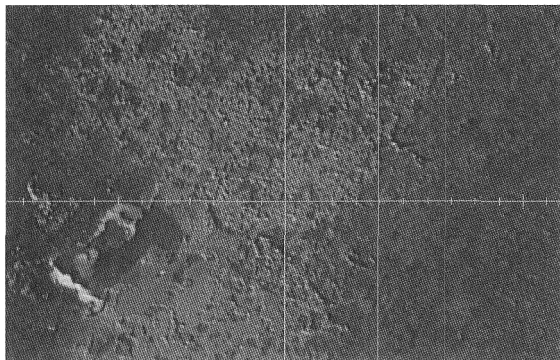


图 10 晋侯墓青铜盘残片土黄色锈蚀

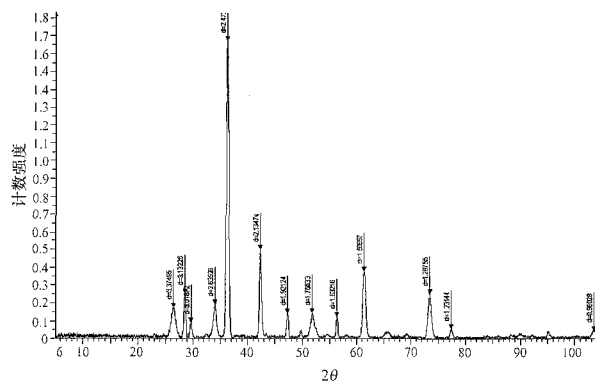


图 11 晋侯墓青铜盘残片土黄色锈蚀谱图

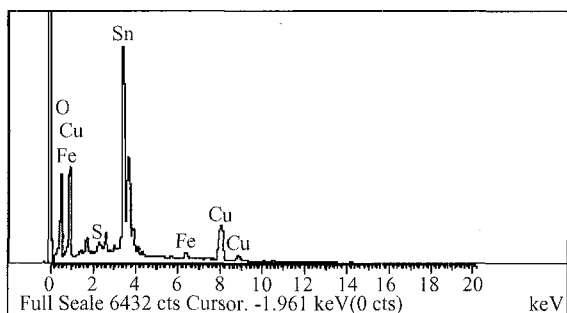


图 12 青铜盘残片黄色锈蚀电镜图谱

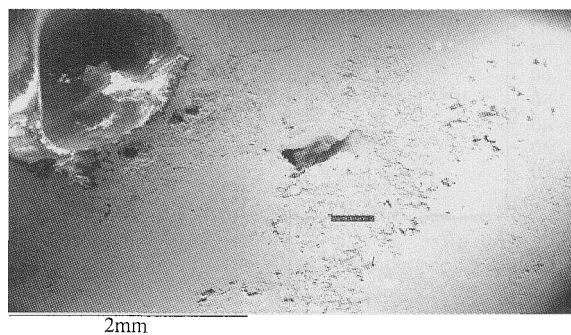


图 13 青铜盘残片黄色锈蚀电镜图

同时对山西晋侯墓 M9、M91 出土的几百块青铜残片中，以锈蚀颜色分类选取有代表性的样品共取 83 个粉末样品，在对 83 个锈蚀样品检测统计表明，浅绿色锈蚀主要物相为孔雀石、石英，个别样品是副氯铜矿、氯铜矿的混合物。蓝色锈蚀主要物相是蓝铜矿、石英。绿色锈蚀主要物相是水硫酸铜矿、块铜矿、石英。白色晶体主要物相是碳酸铅。土色锈蚀主要物相是石英、方解石。总体说粉末锈蚀主要以孔雀石、蓝铜矿为主，并伴有其他产物。通过锈蚀产物的分析，结合埋藏地土壤取样分析数据，可溶盐碳酸氢根离子的含量大于其他阴离子，为了解文物腐蚀机理和保护处理提供第一手分析数据。

在南、北方青铜文物保护处理中，经常会发现在有些青铜器上长出一种锈包，大小不一 (图 14)，仔细观察此锈包，可看出锈蚀是分层状出现，一层暗红色，一层绿色，锈包随着时间的延长在不断长大。开始认为可能是生成了粉状锈，造成局部腐蚀而引起这种锈包的凸出，为了解释这种现象，我们对锈包进行纵断面切样，树脂镶嵌，激光定位在视频下观察断面全貌 (图 15)。取绿色锈蚀进行检测，结果为孔雀石和赤铜矿的混合物 (图 16)，并未生成粉状锈，检测结果为今后研究此种现象提供科学依据。



图 14 青铜锈包样品

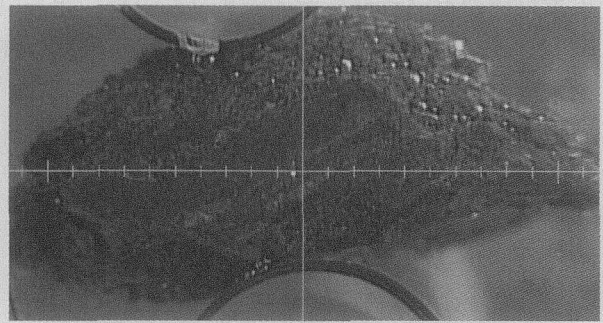


图 15 青铜锈包断面视频全貌

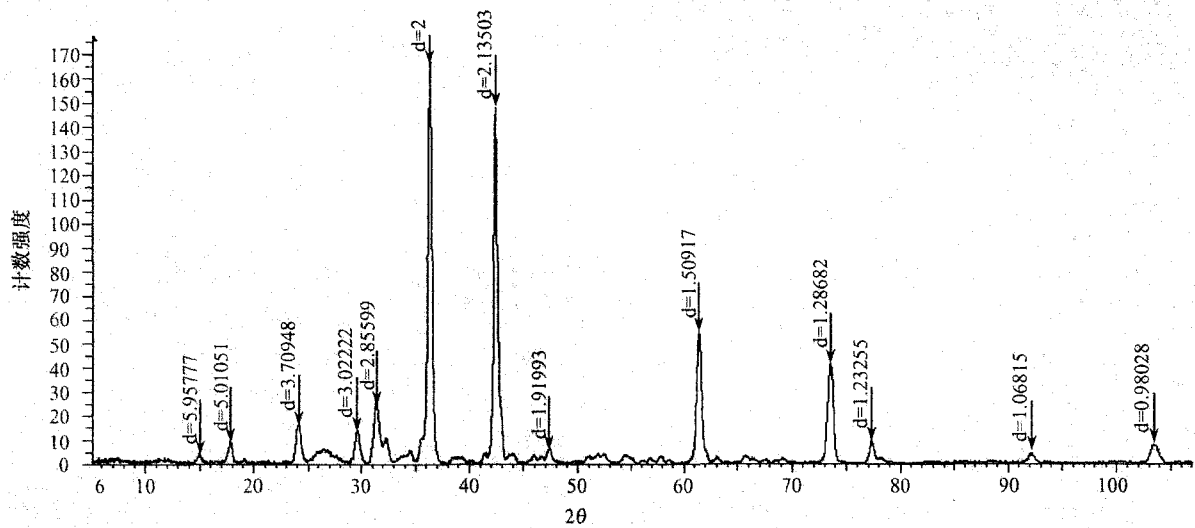


图 16 绿色锈蚀 (孔雀石、赤铜矿)

通过以上分析实例可看出，在保护处理过程中，面探测器 X 衍射仪具备对青铜器锈蚀作出准确、快速鉴定要求，同时操作简便，可为我们决定器物的保护处理方法和进行相关的研究提供科学依据。目前这台仪器还应用于石材质、壁画颜料等方面的文物分析检测。随着这台仪器功能的不断开发利用，将在文物分析检测方面发挥更大的作用。

作者单位：李艳萍，中国国家博物馆

联系方式：中国国家博物馆，邮编 100006