

# 探讨新都县马家公社战国墓 出土青铜器不锈之谜

曾忠懋

在新都县战国墓的腰坑中，出土了青铜器 188 件，这批青铜器保存程度较好，大部分器物仅是表面局部轻微氧化变黑，特别是分别盛在两个铜垒内的铜工具和铜兵器，更是金光闪闪，毫无锈蚀的痕迹，它是四川出土的战国时期青铜器中，保存质量最好的一批，在全国同时代的墓葬中，青铜器保存得如此之好，也实属少见。

这批青铜器，除盛在一个垒中的铜兵器以外，表面都未经过任何防锈处理。壶、鼎、鉴、垒等容器内壁氧化锈蚀的程度，又低于外壁，地下水中浸泡部分也低于暴露在腰坑空气中的部分，很显然，这些青铜器不锈蚀或轻弱锈蚀主要是环境条件所造成，为此，我们对腰坑水和一些器物内的盛水进行了分析。

腰坑中有大量的地下水存在，在发掘时由于不慎，已将腰坑水弄脏，而被污染，无法取样分析，只好将保留在壶、垒、鼎等有盖容器内的仅存的少量液体作为腰坑水的样本，分别取样、分析。共取样 8 个，见表 1。

表 1 腰坑水侧分析结果

| 出土号 | 器物名称 | 器物内装有何物      | pH 值  | 总硬度   | 暂时硬度  | 永久硬度 | 氧化度   |
|-----|------|--------------|-------|-------|-------|------|-------|
| 273 | 壺    | 仅有水液         | 8. 17 | 6. 80 | 6. 80 | 0    | 14. 4 |
| 281 | 壺    | 仅有水液         | 7. 20 | 2. 04 | 2. 04 | 0    | 未测    |
| 217 | 垒    | 有水液和<br>青铜兵器 | 7. 74 | 4. 08 | 2. 04 | 0    | 23. 9 |
| 264 | 垒    | 有液体和<br>青铜工具 | 7. 72 | 4. 76 | 4. 76 | 0    | 31. 4 |
| 205 | 鼎    | 有液体和<br>鸡骨   | 8. 46 | 7. 48 | 7. 48 | 0    | 17. 5 |
| 194 | 鼎    | 有液体和<br>猪骨   | 8. 01 | 6. 12 | 6. 12 | 0    | 22. 5 |
| 272 | 鼎    | 有液体和<br>狗骨   | 7. 59 | 4. 08 | 4. 08 | 0    | 19. 2 |
| 154 | 鼎    | 仅有液体         | 7. 42 | 3. 40 | 3. 40 | 0    | 12. 9 |

取样后，将水样在常温下静置几天，让泥土和杂质从水样中自然沉降，然后用离心分离法，进一步除去水样中的悬浮物。

经过初步机械处理，观察到所取的八个水样，都是无色、无味、无嗅、透明的液体。

#### 1) pH 值（酸碱度）的测定。

使用 SHD—2 型酸度计，进行 pH 值（酸碱度）的测定，测定结果见表 1。

从结果看，各个器物内的液体的酸碱度，在 7.20 ~ 8.46 之间，应属碱性。

#### 2) 定性分析。

各个试样采用  $H_2S$ （硫化氢）分组法，分别进行阳离子组检，然后再进行个别鉴定，发现各个水样中都仅有钙阳离子和镁阳离子存在，而钙离子的含量又大大地多于镁离子的含量。

再对各号试样进行阴离子组检和个别鉴定，均未发现常见的阴离子存在，而在水样中存在着少量的碳酸根离子和碳酸氢根离子。

#### 3) 硬度的测定。

我们采用酸碱滴定法，分别测定所取水样的总硬度，暂时硬度和永久硬度，测定结果见表一。

按照工业上对水的软硬划分标准，这些水样，包括腰坑水都属于软水之列。

#### 4) 氧化度的测定。

水的氧化度表明将已溶解于一升水中有机物氧化所需要的氧量，也表明在一升水中溶解的有机物数量的多少，水样的氧化度测定是使用高锰酸钾氧化法，测定结果见表 1。

在进行了上述分析的基础上，现在来讨论这批出土青铜器轻弱锈蚀和不锈蚀的原因。

## 一、腰坑水中不存在氯离子，是青铜器不锈蚀和轻弱锈蚀的最主要原因

阴离子的存在对于青铜器的锈蚀是异常重要的，如果青铜器是浸泡在既含有氧气，又含有氯离子的地下水中，就会慢慢地生成氯化亚铜，使青铜器患上“青铜病”，种下青铜器继续锈蚀的祸根，时间一长，会使整个青铜器完全崩溃，这在四川地区的早期考古发掘中，是经常遇到的现象。

通过定性分析未发现有氯离子存在，通过硬度测定，得出永久硬度为 0，也说明无氯离子存在，至少说明氯离子的含量在检出限量以下。

## 二、缺氧的环境是青铜器不锈蚀和轻微锈蚀的一个原因

氧气的存在对青铜器的锈蚀是必要的，新都战国墓的腰坑处于离地表约三米多的深处，上面覆盖着腰坑盖板，棺槨和三米多厚的泥土，腰坑四周也同棺槨一样，填满了较厚的灰膏泥。墓室虽然早年被盗，但棺槨位置却未移动，腰坑也未被盗墓者发现，这样就保持了腰坑内长期的密封性，造成了一个与外界无空气交换的特殊空间。鼎内盛有的易于腐败的食物——鸡、狗、猪的腐败，一部分青铜器表面缓慢开始的轻弱氧化，再加上腰坑内一些喜氧微生物的呼吸，致使腰坑逐渐成为一个缺氧的环境，使青铜器的锈蚀，不管是开始了的，还是未开始的，都停止了下來。

从测得的各个水样的氧化度可以看出：在各个已测的水样中，能够被氧化的有机物的含量是比常水中多，这里面也包含着腰坑木板和青铜器工具上木柄的部分水解产物，特别是盛有食物的三个鼎内，这些较多的有机物为什么不继续氧化呢？这显然是由于腰坑中氧气缺乏所致。

## 三、在无氯缺氧的环境中，少量的可溶性金属阻蚀剂 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ （碳酸氢钙）的存在对青铜器保存得特别好是有一定的作用的

从总硬度的测定结果中，我们看到水液中碳酸氢钙的含量不多，碳酸氢钙对青铜器的保护作用，只有在水溶液中没有氯离子存在时才是有效的。一旦有氯离子存在，阴极反应的产物，就不是具有保护青铜器的石灰质，而是生成易溶解于水的氯化钙。分析结果表明，没有氯离子存在，正是这批青铜器所处的一个特殊环境。

## 四、264 号铜釜内装铜工具保存得特别好的原因分析

在 264 号铜釜内装有 65 件铜工具和铜兵器，保存状况，为这批出土青铜器之冠。出土时，在釜内也装满了水液，将铜工具和铜兵器完全浸泡。在对釜内水液进行氧化度的测定后，与其他容器内的水样的氧化度相比较，偏高许多，这是为什么呢？对釜内的水液取样进行钒—8—羟基喹啉试验，发现水液中有微量的醇类存在。

在古代，釜是盛酒的容器之一，用酒殉葬在四川地区的明代墓葬中是常见的，在战国时期的墓葬中，发现用酒殉葬也是有的。

乙醇的生物化学作用所产生的有机化合物的全部，或其中的一些，对青铜器能否起

到阻蚀作用呢？在一些有关金属腐蚀理论的专著中，曾提到，在水中加入某些极性有机物，可以降低金属腐蚀的速度。仅从 264 号垒中青铜器保存状况极佳来看，在无氯缺氧的环境中，是与这些极性有机化合物存在着一定的关系。

我们依据上述的四个推论，安排了一个模拟实验，即用人工的办法，造成一个近似于腰坑环境的空间，把用战国时期出土青铜器做成的样品放在这个人工空间内，观察其锈蚀的情况。为此，我们使用了一个 40cm 的玻璃干燥器，在干燥器瓷板下面放置一个酒精灯，瓷板上分别放上五个 250ml 烧杯，烧杯内分别装入下述溶液。

- 1) 去离子水 50ml。
- 2) 暂时硬度和总硬度在 4~6 之间的  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液 50ml，其中含乙醇 0.1%，乙酸乙酯 0.1%。
- 3) 暂时硬度和总硬度在 4~6 之间的  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液 50ml。
- 4) 暂时硬度和总硬度在 4~6 之间的  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液 50ml，其中含 NaCl（氯化钠）0.1%。
- 5) 暂时硬度和总硬度为 19.56°的  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液 50ml。

在溶液中，分别放入青铜器的试样，然后点燃酒精灯，关闭干燥器的玻璃盖，待到酒精灯自动熄灭后，在干燥器内部就形成了一个缺氧的空间。

另外，再取 4 个 250ml 烧杯，也分别装入①~④号溶液，编号分别为⑥~⑨。置于大气中，让其与空气中的氧气充分接触。

对这九个实验样品观察、记录，模拟实验进行的第一个月，每 24 小时观察一次，第二个月每 48 小时观察一次，从第三个月开始一直是每 72 小时观察一次。实验从 1980 年 8 月 8 日开始，至今已有 4 个多月了，观察记录见表 2。

表 2 模拟实验结果

| 样品<br>观察时间 | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | ⑦ | ⑧ | ⑨ |
|------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1×24 小时    | × | × | × | × | × | × | × | × | × |
| 2×24 小时    | × | × | × | × | × | × | × | × | △ |
| 3×24 小时    | × | × | × | △ | × | × | × | × | △ |
| 4×24 小时    | × | × | × | △ | × | × | × | × | △ |
| 5×24 小时    | × | × | × | ○ | × | △ | × | × | ○ |
| 10×24 小时   | × | × | × | ○ | × | △ | × | × | ○ |
| 15×24 小时   | △ | × | × | ○ | × | ○ | × | △ | ○ |
| 36×24 小时   | △ | × | △ | ○ | × | ○ | △ | △ | ○ |
| 87×24 小时   | △ | × | △ | ○ | △ | ○ | △ | △ | ○ |

续表

| 样品<br>观察时间  | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | ⑦ | ⑧ | ⑨ |
|-------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 × 24 小时 | △ | × | △ | ○ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 110 × 24 小时 | △ | × | △ | ○ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 120 × 24 小时 | △ | × | △ | ○ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 130 × 24 小时 | △ | × | △ | ○ | △ | ○ | △ | ○ | △ |

注：×：观察面无任何锈蚀现象产生，保持原有的亮度和光泽。

△：观察面出现了红褐色、黑色或蓝色的锈点。

○：观察面上锈点增大增多。

从观察记录中，可以证实：

1) 溶液中有氯离子存在时，无论是在有氧气存在的环境中，还是在无氧存在的环境中，都能使青铜器产生强烈的腐蚀，这也表明氯离子是青铜器在地下遭到锈蚀破坏的最主要原因。

2) 微量的  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  作为可溶性（指在水中）金属阻蚀剂，在无氯缺氧的环境中的阻蚀效果比在有氧气存在的大气中的阻蚀效果好。

3) 在无氯缺氧的环境中，溶液中  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  含量高的比含量低的阻蚀效果好。

在无氯缺氧的环境中，青铜器表面局部轻弱氧化变黑，这是溶解在水中的氧，所发生的氧化作用所致。

综上所述，模拟实验表明：关于新都县马家公社战国墓出土青铜器轻弱锈蚀和不锈蚀的四个原因是可信的。这对探索青铜器在墓穴中，锈蚀的产生，有害锈的生成条件及其破坏原理，都会提供较为有力的证明，为出土青铜器的保护，有害锈的清除和封闭，也提供了有益的借鉴。

（原刊于《文物保护技术》辑刊 1982 年第二辑第 85 ~ 91 页）