

# 随州叶家山西周曾国墓地出土青铜器科学分析与腐蚀机理初探<sup>\*</sup>

卫扬波<sup>1, 2</sup> 甘鑫鹏<sup>1, 2</sup>

(1. 湖北省文物考古研究院, 湖北武汉, 430077;

2. 金属文物保护国家文物局重点科研基地湖北省文物考古研究院工作站, 湖北武汉, 430077)

**摘要** 论文利用多种分析技术对随州叶家山西周曾国墓地出土青铜器环境土样、X射线成像、合金基体及腐蚀产物进行了分析研究。研究表明, 叶家山墓葬环境土样为弱碱性或中性,  $\text{SO}_4^{2-}$ 含量较高,  $\text{Cl}^-$ 含量较低; 叶家山青铜器样品腐蚀产物以赤铜矿( $\text{Cu}_2\text{O}$ )、孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 、蓝铜矿 $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 、白铅矿( $\text{PbCO}_3$ )等矿物为主, 孔雀石与蓝铜矿均存在多种形态, 部分腐蚀产物存在酥松孔隙结构。通过观察青铜器X射线成像光片, 透过覆盖青铜器表面的污染物、腐蚀产物等干扰, 结合腐蚀产物超景深显微表征观察, 对青铜器纹饰与铭文、芯撑与加强筋、内部裂隙、“点腐蚀”及通体矿化等信息准确判别和定位。在叶家山青铜器检测数据综合分析研究的基础上, 对其腐蚀机理进行了初步探讨。叶家山青铜器的科学分析和腐蚀机理探讨对其科学保护修复有极大的指导作用。

**关键词** 叶家山曾国墓地 青铜器 科学分析 腐蚀机理

## 引言

叶家山西周曾国墓地是近年来我国田野考古领域重大的考古发现之一, 被评为2011年中国考古学论坛六大新发现和2011年全国十大考古新发现<sup>[1]</sup>, 受到了国内外学者的高度关注。

2011年叶家山曾国墓地抢救性发掘墓葬1座, 科学发掘墓葬64座。2013年科学发掘墓葬75座<sup>[2, 3]</sup>。叶家山曾国墓地出土的西周早期铜器, 除1号墓被扰乱的部分铜器外, 基本保存完好, 组合和共存关系明确, 是研究该地区西周早期物质文化交流发展的重要标准器物群<sup>[4]</sup>, 具有重要的学术价值。

<sup>\*</sup> 本研究为2014年度国家社会科学基金重大项目《随州叶家山西周曾国墓地考古发掘报告》(项目编号: 14ZDB05)子课题“出土文物保护与修复”和2024年金属文物保护国家文物局重点科研基地开放课题《战国楚墓出土青铜剑制作工艺及腐蚀劣化机理研究》研究成果。

叶家山墓地出土青铜礼器大部分保存完好，但基本所有的青铜器表面均被厚度不一的蓝绿层状锈蚀覆盖，相当数量的器物表面分布有浅绿色“点腐蚀”及疱疹状“瘤状物”；另由于埋藏过程中挤压应力的作用以及当地农田改造等因素，且M1大部分器物均为后期收缴所得，器物残缺、变形严重，结构与形制遭到破坏；其他墓葬相当数量的青铜礼器及基本上所有兵器均存在不同程度的损毁。为了揭示这批珍贵青铜器所承载的历史信息，推进叶家山墓地的考古学研究，尽可能地保护和延续其价值，亟须对其进行全面的调查和科学分析。

1 取样信息与分析方法

2011年至2014年，对叶家山墓地出土的青铜器进行了数次采样：采集了7座重要墓葬的环境土壤样品；对118件未受扰动的青铜器及其腐蚀产物进行了微损取样；对叶家山墓地出土典型青铜器进行了X射线成像检测。

采用Mettler-Toledo公司的SG2 台式pH计测定土壤浸出液的pH，测试校准溶液pH为4.01及6.86；采用美国DIONEX的ICS 3000型离子色谱仪测定土壤样品中的可溶盐含量，测试色谱柱为AS11-HC阴离子分析柱，洗脱液为0.02mM碳酸氢钠（测试分析由北达燕园微构分析测试中心出具）；采用美国Thermo Scientific Niton的XL3t 900S-HE便携式X射线荧光分析仪测定土壤化学成分。

采用XXQ-2005型便携式变频充气X射线探伤机和德国HD-CR 35 NDT数码成像板扫描仪，主要对叶家山出土青铜容器及少量兵器与车马器进行了X射线成像检测。

采用Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪对于叶家山青铜器腐蚀产物进行了分析。仪器工作条件为40kV，管电流为40mA，激发源为Cu靶，X射线波长 $\lambda=0.154\ 06\text{nm}$ ，扫描角度 $2\theta=10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。

对于叶家山青铜器的化学成分，采用型号为OURSTEX 100FA高性能便携式能量色散型X射线荧光光谱分析仪（pXRF）进行测定。

采用Horiba Jobin Yvon S.A.S.公司生产的LabRAM XploRA激光共焦显微拉曼光谱仪对叶家山青铜器腐蚀产物的物相进行分析测试。

采用日本基恩士公司的VHX-5000型超景深三维显微镜对叶家山青铜器表面腐蚀产物分布及层位进行观察。

2 分析结果

2.1 青铜器埋藏环境土样分析结果

叶家山环境土样分析介入较早，土样有在考古发掘现场采取，也有在器物进入库房后整理阶段采取。土壤化学成分、酸碱度、阴离子含量分别见表1～表3。

表1 环境土样化学成分表 (单位: wt%)

| 样品编号  | 采集位置 | Cu   | Fe   | Na   | Mg   | Al    | Si    | K    | Ca   | Ti   | Mn   | S    |
|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| M3-1  | 铜甗内  | 6.45 | 7.02 | 1.47 | 2.14 | 12.88 | 63.94 | 1.47 | 1.59 | 2.68 | 0.23 | 0.13 |
| M7-1  | 青铜器边 | 7.24 | 9.18 | 1.32 | 2.27 | 15.42 | 56.59 | 1.33 | 2.08 | 3.16 | 0.89 | 0.52 |
| M15-1 | 鼎底灰土 | 6.83 | 9.67 | 1.83 | 1.74 | 13.65 | 58.63 | 1.46 | 3.12 | 2.18 | 0.27 | 0.62 |

| 续表    |      |      |       |      |      |       |       |      |      |      |      |      |
|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| 样品编号  | 采集位置 | Cu   | Fe    | Na   | Mg   | Al    | Si    | K    | Ca   | Ti   | Mn   | S    |
| M27-1 | 铜器群边 | 8.24 | 10.14 | 2.17 | 1.89 | 13.47 | 55.47 | 1.08 | 2.83 | 3.44 | 0.54 | 0.73 |
| M43-1 | 铜器上  | 7.37 | 7.33  | 1.82 | 3.06 | 12.64 | 60.43 | 2.01 | 1.96 | 2.37 | 0.83 | 0.18 |
| M49-1 | 铜环边  | 7.28 | 9.37  | 2.68 | 2.62 | 10.89 | 60.20 | 1.64 | 2.59 | 2.06 | 0.27 | 0.40 |
| M56-1 | 铜器边  | 6.20 | 8.26  | 1.54 | 3.11 | 12.38 | 59.01 | 1.72 | 3.10 | 4.01 | 0.38 | 0.29 |
| M65-1 | 铜尊底边 | 7.41 | 9.52  | 2.02 | 1.96 | 9.86  | 60.87 | 0.89 | 1.91 | 3.88 | 1.01 | 0.67 |

表2 环境土样酸碱度

|      | M3-1 | M7-1 | M15-1 | M27-1 | M43-1 | M49-1 | M56-1 | M65-1 |
|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 静止pH | 7.54 | 7.82 | 7.31  | 7.15  | 7.28  | 7.38  | 7.14  | 7.69  |
| 悬浮pH | 7.73 | 7.98 | 7.64  | 7.37  | 7.57  | 7.62  | 7.27  | 7.88  |

表3 环境土样阴离子含量

| 分析结果/( $\mu\text{g/g}$ ) | M3-1  | M7-1 | M15-1 | M27-1 | M43-1 | M49-1 | M56-1 | M65-1 |
|--------------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Cl}^-$            | 763   | 262  | 284   | 292   | 307   | 263   | 312   | 308   |
| $\text{NO}_2^-$          | 2684  | 1416 | 757   | 834   | 1161  | 3338  | 872   | 1613  |
| $\text{NO}_3^-$          | 10673 | 9296 | 1533  | 5288  | 7951  | 6400  | 4036  | 6262  |
| $\text{SO}_4^{2-}$       | 2708  | 766  | 779   | 1031  | 646   | 735   | 586   | 655   |

由土壤的化学成分分析结果（表1）可以看出，埋藏土中含有一定的Cu元素，另外还含有Fe、Si、Mg、Al、Na、K、Ca、Mn等元素。土壤中Cu应为青铜器的合金基体的腐蚀和二价Cu离子向外迁移扩散至土壤中的结果，且Cu元素含量不高说明Cu的向外迁移也是较缓慢的，原因是相当多的铜器表面富锡；同时，土壤中较高含量的Fe等元素也成为向Cu扩散迁移的条件。叶家山墓地的土壤环境为弱碱性或中性（表2），相对变化幅度不大。但土壤样品离子色谱检测结果（表3）显示， $\text{SO}_4^{2-}$ 盐类含量最高（达到586~2708 $\mu\text{g/g}$ ）； $\text{Cl}^-$ 盐类含量较低（阴离子浓度为262~763 $\mu\text{g/g}$ ），并且 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 含量也较高。因此可以确定土壤中 $\text{NO}_3^-$ 盐类含量是最高的，其次为 $\text{SO}_4^{2-}$ 盐类，最后有较低浓度的 $\text{Cl}^-$ 盐类，测定结果与叶家山青铜器腐蚀产物测定结果一致。

2.2 青铜器X射线成像分析结果

选取叶家山墓地出土的418件青铜器，包括鼎、簋、甗、盃、卣、壶、尊、觥、觚等295件青铜容器，钺、剑、斧、戈、戟、铎等65件兵器，当卢、车毂、马胄等13件车马器，铜铎4件，具有较高价值的棺罩42件等进行了X射线成像分析（图1、图2）。

对X射线成像进行观察，结果显示，在青铜礼器器壁和器底均可见铜质芯撑，形状以不规则四边形居多，有少量为三角形及其他多边形，芯撑多被腐蚀产物所掩盖；198件青铜礼器纹饰和铭文全部或局部被腐蚀产物所掩盖；有25件青铜器内部裂隙及孔洞被腐蚀产物所掩盖；有11件青铜器局部区域腐蚀边界模糊，呈圆形或者椭圆形不规则的暗斑，有的暗斑相连成片，表明这13件青铜器应存在较严重的“点腐蚀”。

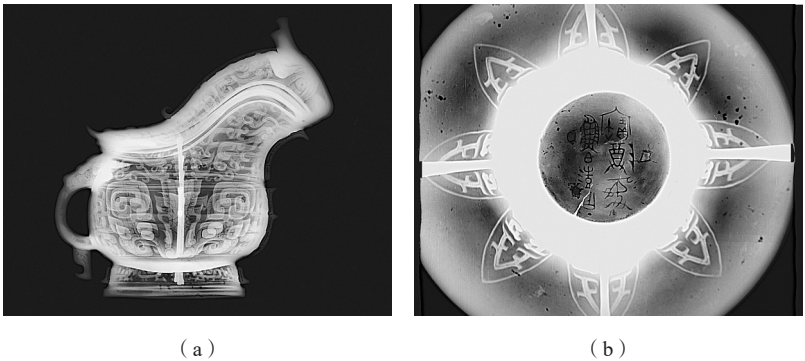


图1 铜器纹饰与铭文  
(a) M27：7觥器壁纹饰；(b) M27：14尊内底铭文

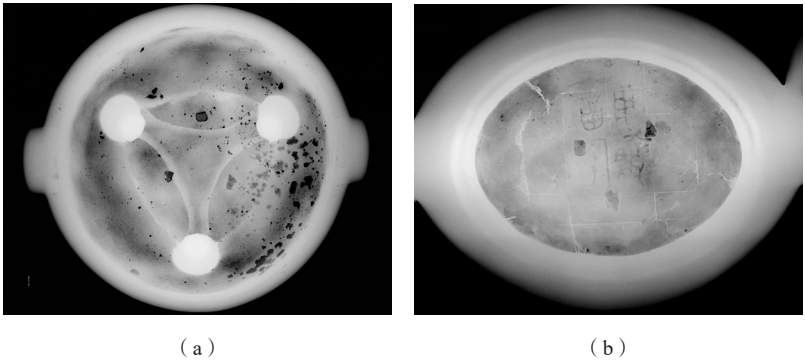


图2 铜器底部芯撑  
(a) M111：79鼎底部芯撑；(b) M111：126提梁卣底部芯撑

2.2.1 纹饰与铭文

叶家山青铜礼器均饰有精美的纹饰，而且大多数容器上还有重要的铭文。出土时，铜器纹饰与铭文往往都被较厚的层状堆积所掩盖。

2.2.2 芯撑

叶家山青铜器芯撑均为铜质芯撑，未经过特殊的选择，形状多为不规则四边形，少量为三角形。

2.2.3 加强筋

叶家山青铜容器中普遍存在底部设置加强筋的现象，其目的应为提高底部应力集中部位的强度（图3）。

2.2.4 裂隙

叶家山青铜器表面被锈蚀、浮土等掩盖，内部裂隙用肉眼难以观察（图4）。

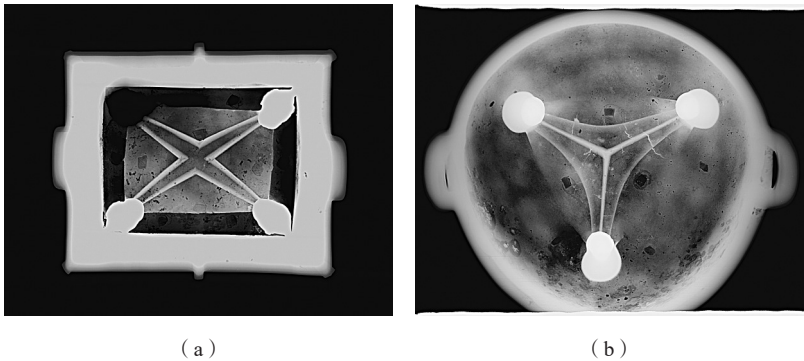


图3  
(a) M1 : 01方鼎外底加强筋；(b) M1 : 05圆鼎外底加强筋

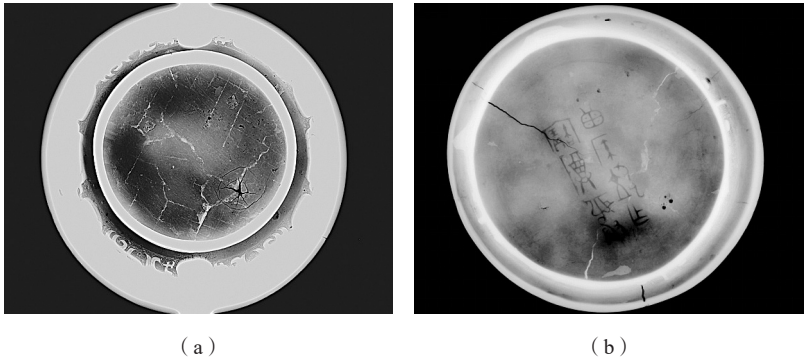


图4  
(a) M1 : 013簋底部裂隙；(b) M111 : 60簋盖裂隙

2.2.5 内部腐蚀状况

叶家山青铜器均存在着内部腐蚀不均、铸造缩孔、点腐蚀及局部矿化等情况（图5、图6）。

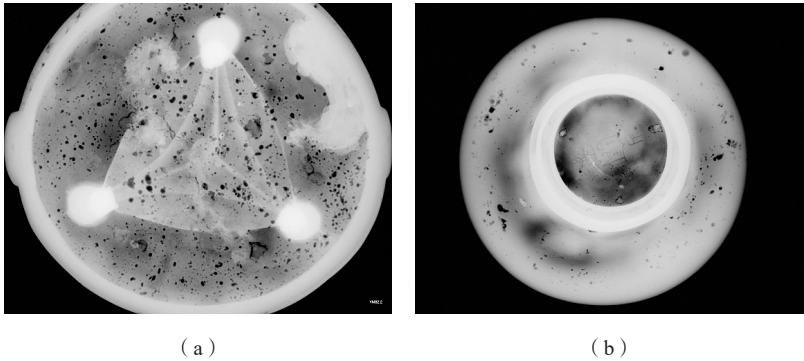


图5  
(a) M82 : 2鼎腐蚀不均与缩孔；(b) M82 : 6尊腐蚀不均与缩孔

2.3 青铜器XRF测试分析结果

2016年，郁永彬对叶家山墓地出土青铜器做了大量工作，铜器基体元素化学成分分析涵盖了140座墓葬主要的容器、编钟及典型车马器<sup>[5]</sup>。本次叶家山青铜器基体XRF测试选取与腐蚀产物样品对应的样品。选取样品主要化学成分定量分析结果见表4。

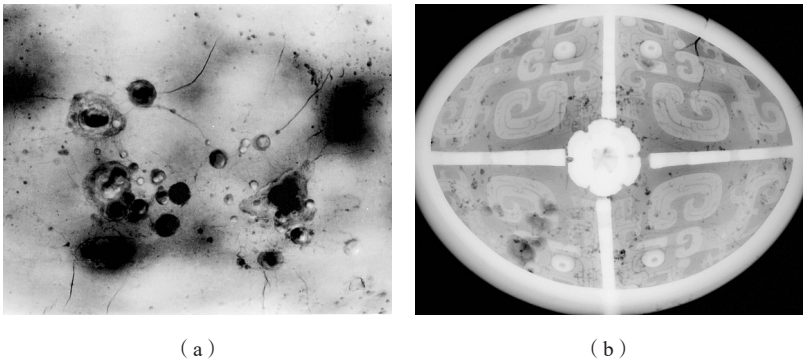


图6  
(a) M111：126贯耳壶侧壁“瘤状物”；(b) M126：10卣盖“点腐蚀”

表4 青铜器样品化学成分表

| 原始编号     | 名称 | 材质       | 文献数据 <sup>[6]</sup> | Al   | Si   | P    | Fe   | Cu    | Sn    | Pb    |
|----------|----|----------|---------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| M28：160  | 圆铎 | Cu       | Cu                  | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 0.19 | 99.68 | n.d.  | 0.03  |
| M28：161  | 方铎 | Cu       | Cu                  | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.16 | 99.66 | n.d.  | 0.12  |
| M82：2    | 鼎  | Cu-Pb    | Cu-Pb               | 0.03 | 0.93 | 0.06 | 0.15 | 54.54 | 0.01  | 44.28 |
| M82：7    | 卣  | Cu-Sn    | Cu-Sn-Pb            | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 87.83 | 10.59 | 1.45  |
| M86：6    | 尊  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.03 | 0.20 | 0.09 | 0.21 | 81.20 | 18.26 | 0.02  |
| M86：8    | 卣  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.01 | 0.15 | 0.05 | 0.09 | 85.88 | 13.75 | 0.06  |
| M86：9    | 觶  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.04 | 0.24 | 0.04 | 0.03 | 83.55 | 15.88 | 0.22  |
| M92：22   | 簋  | Cu       | Cu-Sn               | 0.06 | 0.31 | 0.07 | 0.33 | 97.07 | 1.72  | 0.44  |
| M92：28   | 簋  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.01 | 0.15 | 0.03 | 0.17 | 82.26 | 17.36 | 0.02  |
| M92：28   | 簋  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.01 | 0.24 | 0.04 | 0.18 | 83.49 | 16.01 | 0.03  |
| M92：34   | 尊  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.09 | 0.19 | 0.07 | 0.07 | 93.76 | 5.15  | 0.67  |
| M107：3   | 鼎  | Cu-Pb    | Cu-Pb               | 0.04 | 0.44 | 0.05 | 0.25 | 78.10 | 0.92  | 20.20 |
| M107：7   | 卣  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.04 | 0.20 | 0.05 | 0.13 | 76.83 | 22.75 | n.d.  |
| M107：8   | 尊  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.04 | 0.23 | 0.05 | 0.17 | 86.91 | 12.41 | 0.19  |
| M107：12  | 爵  | Cu-Sn-Pb | Cu-Sn-Pb            | 0.06 | 0.36 | 0.03 | 0.36 | 80.77 | 10.24 | 8.18  |
| M109：6   | 爵  | Cu-Sn    |                     | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 86.49 | 13.37 | 0.02  |
| M109：7   | 爵  | Cu-Sn    |                     | 0.01 | 0.05 | 0.04 | 0.08 | 84.22 | 15.55 | 0.04  |
| M109：9   | 卣  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.24 | 1.31 | 0.05 | 0.83 | 85.00 | 11.34 | 1.22  |
| M109：23  | 觶  | Cu-Sn-Pb | Cu-Sn-Pb            | 0.03 | 0.24 | 0.03 | 1.38 | 74.45 | 9.83  | 14.05 |
| M111：14  | 戈  | Cu-Sn-Pb |                     | 0.02 | 0.29 | 0.04 | 0.03 | 50.93 | 21.39 | 27.31 |
| M111：21  | 刻刀 | Cu-Sn-Pb |                     | 0.15 | 1.25 | 0.10 | 1.03 | 72.21 | 18.63 | 6.62  |
| M111：021 | 銎铃 | Cu-Sn    |                     | 0.02 | 0.32 | 0.10 | 0.05 | 66.98 | 31.96 | 0.58  |
| M111：41  | 觶  | Cu-Sn-Pb |                     | 0.04 | 0.80 | 0.03 | 0.04 | 70.60 | 14.76 | 13.73 |
| M111：54  | 簋  | Cu-Sn-Pb |                     | 0.02 | 0.59 | 0.08 | 0.07 | 63.96 | 32.64 | 2.64  |
| M111：58  | 簋  | Cu-Sn    |                     | 0.02 | 0.22 | 0.05 | 0.06 | 81.86 | 17.05 | 0.73  |
| M111：62  | 簋  | Cu-Sn    |                     | 0.02 | 0.08 | 0.06 | 0.06 | 82.41 | 17.17 | 0.20  |
| M111：72  | 方鼎 | Cu-Sn-Pb |                     | 0.02 | 0.27 | 0.23 | 0.86 | 75.59 | 19.31 | 3.71  |

| 续表         |    |          |                     |      |      |      |       |       |       |       |
|------------|----|----------|---------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 原始编号       | 名称 | 材质       | 文献数据 <sup>[6]</sup> | Al   | Si   | P    | Fe    | Cu    | Sn    | Pb    |
| M111 : 80  | 方鼎 | Cu-Sn-Pb |                     | 0.04 | 0.50 | 0.16 | 0.65  | 80.22 | 16.07 | 2.36  |
| M111 : 100 | 罍  | Cu-Sn-Pb |                     | 0.02 | 0.37 | 0.02 | 0.21  | 57.66 | 21.41 | 20.31 |
| M111 : 101 | 矛  | Cu-Sn-Pb |                     | 0.03 | 0.33 | 0.25 | 4.14  | 46.65 | 39.82 | 8.77  |
| M111 : 114 | 爵  | Cu-Sn    |                     | 0.04 | 0.28 | 0.08 | 0.07  | 84.93 | 14.57 | 0.04  |
| M111 : 169 | 戟  | Cu-Sn-Pb |                     | 0.53 | 5.47 | 0.16 | 2.76  | 31.17 | 43.10 | 16.80 |
| M111 : 251 | 钺  | Cu-Sn-Pb |                     | 0.33 | 2.06 | 0.22 | 10.94 | 60.84 | 20.66 | 4.95  |
| M126 : 7   | 尊  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.02 | 0.63 | 0.14 | 0.07  | 71.77 | 26.00 | 1.37  |
| M126 : 7   | 尊  | Cu-Sn    | Cu-Sn               | 0.12 | 0.92 | 0.09 | 0.48  | 68.17 | 29.28 | 0.94  |
| M126 : 53  | 觯  | Cu-Sn-Pb | Cu-Sn-Pb            | 0.01 | 0.26 | 0.51 | 1.42  | 54.53 | 26.45 | 16.82 |
| M128 : 5   | 鼎  | Cu-Sn    |                     | 0.03 | 0.13 | 0.03 | 0.14  | 80.50 | 17.76 | 1.40  |

检测分析结果表明,选取的43件青铜器,其中红铜样品3件,铜铅二元合金样品1件,铜锡二元合金样品26件,铜锡铅三元合金样品13件。不同类型材质占分析样品数量的百分比见图7。

由对比结果可知,本次青铜器的材质判定结果与郁永彬的判定基本一致。

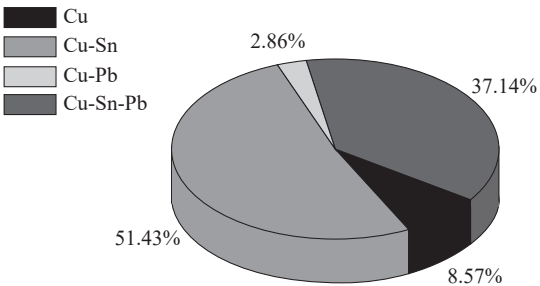


图7 青铜器样品材质分布图

2.4 青铜器腐蚀产物XRD测试分析结果

选取典型样品腐蚀产物粉末进行X射线衍射分析,使用Jade5.0软件处理衍射数据及对比谱图,结果列于表5。

表5 腐蚀产物粉末样品物相成分表

| 器物号        | 器物名称 | 取样位置 | 颜色外观 | 主要腐蚀产物1                                                              | 主要腐蚀产物2          | 次要腐蚀产物                                                               |
|------------|------|------|------|----------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| M82 : 6    | 尊    | 外壁   | 深蓝   | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M82 : 6    | 尊    | 口沿外  | 深蓝   | Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( OH ) <sub>2</sub>                  |                  |                                                                      |
| M86 : 6    | 尊    | 颈口内  | 深蓝   | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M86 : 9    | 觯    | 腹部   | 深蓝   | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M86 : 14   | 鼎    | 外壁   | 深蓝   | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M92 : 27   | 鼎    | 外底   | 黑色   | SiO <sub>2</sub>                                                     |                  |                                                                      |
| M92 : 54   | 觯    | 腹部   | 深蓝   | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M107 : 3   | 鼎    | 口沿   | 深蓝   | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M111 : 58  | 簋    | 外壁   | 深蓝   | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M111 : 58  | 簋    | 外壁   | 绿色   | Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( OH ) <sub>2</sub>                  | SiO <sub>2</sub> | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> |
| M111 : 58  | 簋    | 外壁   | 褐色   | Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( OH ) <sub>2</sub>                  | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M111 : 66  | 鼎    | 足部   | 深蓝   | Cu <sub>3</sub> ( CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( OH ) <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                                                      |
| M111 : 113 | 爵    | 外壁   | 绿色   | Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( OH ) <sub>2</sub>                  |                  |                                                                      |

| 续表         |      |      |      |                                           |                                       |                |
|------------|------|------|------|-------------------------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 器物号        | 器物名称 | 取样位置 | 颜色外观 | 主要腐蚀产物1                                   | 主要腐蚀产物2                               | 次要腐蚀产物         |
| M111 : 121 | 觶    | 斗柄   | 绿色   | $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$     |                                       |                |
| M126 : 10  | 卣    | 盖上   | 浅灰绿色 | $\text{Cu}_2\text{O}$                     | $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ |                |
| M126 : 10  | 卣    | 腹部   | 浅绿色  | $\text{Cu}_2\text{O}$                     | $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ | $\text{SiO}_2$ |
| M126 : 16  | 爵    | 腹部外壁 | 深蓝   | $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ | $\text{SiO}_2$                        |                |
| M126 : 19  | 甗    | 外壁   | 深蓝   | $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ | $\text{SiO}_2$                        |                |
| M126 : 17  | 鼎    | 折沿外  | 浅绿   | $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$     |                                       |                |
| M126 : 17  | 鼎    | 腹部外壁 | 白色   | $\text{PbCO}_3$                           |                                       |                |
| M126 : 18  | 尊    | 外壁   | 绿色   | $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$     |                                       |                |
| M126 : 18  | 尊    | 口沿内  | 深蓝   | $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ | $\text{SiO}_2$                        |                |

根据XRD检测结果可知,叶家山青铜器表面腐蚀产物主要为两类,其一是与铜器基体腐蚀密切相关的孔雀石( $\text{malachite}$ ,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ),蓝铜矿[ $\text{azurite}$ ,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ],赤铜矿( $\text{cuprite}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ),其中M126白色锈蚀物检测到白铅矿( $\text{cerussite}$ ,  $\text{PbCO}_3$ );另外就是与土壤成分密切相关的矿物,针铁矿[ $\text{goethite}$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ]与石英( $\text{quartz}$ ,  $\text{SiO}_2$ )。除了蓝色锈蚀物之外,在部分其他样品表面也检测到了石英。选取的所有腐蚀样品中未检出氯铜矿或副氯铜矿。

2.5 青铜器腐蚀产物拉曼光谱分析结果

选取叶家山青铜器典型样品进行拉曼光谱分析,检测结果见表6。

表6 腐蚀产物物相成分表

| 器物号       | 器物名称 | 取样位置   | 测试点  | 腐蚀产物颜色 | 物相   |
|-----------|------|--------|------|--------|------|
| M28 : 160 | 圆铎   | 边缘绿色   |      | 红色     | 氧化亚铜 |
| M28 : 161 | 方铎   | 边缘绿色   |      | 绿色     | 蓝铜矿  |
| M75 : 4   | 簋    | 中间蓝色碎片 | 蓝色   | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M75 : 4   | 簋    | 上部白色   |      | 白色     | 碳酸铅  |
| M76 : 2   | 簋    | 口沿绿色   | 蓝面   | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M82 : 2   | 鼎    | 补铸绿色   |      | 红色     | 氧化亚铜 |
|           |      |        |      |        | 碳酸铅  |
| M82 : 7   | 卣    | 中部残片   | 绿色   | 绿色     | 孔雀石  |
| M82 : 8   | 觶    | 口沿绿色   | 绿色面  | 绿色     | 孔雀石  |
| M86 : 6   | 尊    | 底部本体   | 绿锈   | 绿色     | 蓝铜矿  |
| M86 : 8   | 卣    |        | 绿色   | 绿色     | 孔雀石  |
| M86 : 9   | 觶    | 腹部蓝色凸起 | 面1红色 | 红色     | 氧化亚铜 |
| M86 : 14  | 鼎    | 口沿绿色   | 绿色面  | 绿色     | 孔雀石  |
| M86 : 15  | 鼎    |        | 面1   | 白色     | 碳酸铅  |
| M92 : 18  | 鼎    | 足底绿色   | 面2   | 绿色     | 孔雀石  |
| M92 : 19  | 爵    | 流部绿色   | 面2   | 白色     | 碳酸铅  |
| M92 : 26  | 甗    | 上部绿色   | 绿色   | 绿色     | 蓝铜矿  |

| 续表         |      |        |      |        |      |
|------------|------|--------|------|--------|------|
| 器物号        | 器物名称 | 取样位置   | 测试点  | 腐蚀产物颜色 | 物相   |
| M92 : 26   | 甗    | 中部黄色   | 黄色   | 黄色     | 蓝铜矿  |
| M92 : 28   | 簋    | 底部绿色   |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M92 : 34   | 尊    | 底内边沿绿色 |      | 绿色     | 硫酸钡  |
| M92 : 34   | 尊    | 底部绿色   | 底部绿色 | 绿色     | 孔雀石  |
| M92 : 34   | 尊    | 底部边沿绿色 |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M105 : 4   | 鼎    | 下部残片   |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M107 : 3   | 鼎    | 腹部绿色   |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
|            |      |        |      |        | 孔雀石  |
| M107 : 3   | 鼎    | 足底部绿色  |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M107 : 5   | 鼎    | 腹部补铸   |      | 绿色     | 蓝铜矿  |
|            |      |        |      |        | 碳酸铅  |
| M107 : 7   | 卣    | 盖边缘    | 面1红色 | 红色     | 氧化亚铜 |
| M107 : 7   | 卣    | 内部绿色   | 面1绿色 | 绿色     | 孔雀石  |
| M107 : 7   | 卣    | 提梁深绿   |      | 浅绿     | 斜氯铜矿 |
| M107 : 8   | 尊    | 口沿蓝色   |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M107 : 8   | 尊    | 腹部带基体  |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M107 : 9   | 觶    | 口沿绿色   |      | 红色     | 氧化亚铜 |
| M107 : 11  | 觚    | 断面带本体  |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M107 : 12  | 爵    | 口沿带本体  |      | 红色     | 氧化亚铜 |
| M107 : 12  | 爵    | 口沿蓝锈   |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M109 : 4   | 鼎    | 内部绿色   |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M109 : 4   | 鼎    | 内部绿色   |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M109 : 4   | 鼎    | 中部残片   |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M109 : 4   | 鼎    | 下部补铸   |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M109 : 6   | 爵    | 柱头     |      | 浅绿色    | 孔雀石  |
| M109 : 6   | 爵    | 柱头     |      | 红色     | 赤铁矿  |
| M109 : 6   | 爵    | 柱头     |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M109 : 6   | 爵    | 柱头     |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M109 : 6   | 爵    | 柱头     |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M109 : 6   | 爵    | 柱头     |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M109 : 7   | 爵    | 柱头     |      | 红色     | 氧化亚铜 |
| M109 : 10  | 尊    | 上部残片   |      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M109 : 10  | 尊    | 上部残片   |      | 蓝色     | 孔雀石  |
| M109 : 19  | 钊    | 中间残片   |      | 浅绿色    | 蓝铜矿  |
| M109 : 23  | 钊    | 边缘残片   |      | 蓝色     | —    |
| M111 : 012 | 銚铃   | 残片     |      | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 12  | 戈    | 残片     |      | 蓝绿色    | 蓝铜矿  |

| 续表         |      |       |            |        |      |
|------------|------|-------|------------|--------|------|
| 器物号        | 器物名称 | 取样位置  | 测试点        | 腐蚀产物颜色 | 物相   |
| M111 : 13  | 斧    |       |            | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 14  | 戈    | 残片    |            | 红色     | 氧化亚铜 |
|            |      |       |            |        | 碳酸铅  |
| M111 : 021 | 銮铃   | 残片    |            | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 35  | 铎    | 残片    |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 38  | 箭镞   |       |            | 蓝绿色    | 蓝铜矿  |
| M111 : 41  | 铎    |       |            | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 44  | 铎    | 断面    | 断面1绿色夹着的红色 | 红色     | 氧化铅  |
|            |      |       | 断面1绿色      | 绿色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 47  | 铎    |       |            | 绿色     | 碳    |
| M111 : 50  | 簋    | 上部残片  | 面1         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
|            |      |       |            | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 50  | 簋    | 上部残片  | 面1         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 51  | 簋    | 中间残片  |            | 绿白     | 孔雀石  |
| M111 : 51  | 簋    | 中间土黄色 |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 51  | 簋    | 中间绿色  |            | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 52  | 簋    | 中间蓝色  |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 52  | 簋    | 底部残片  | 凹面         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 53  | 簋    | 底部残片  | 蓝色面        | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 53  | 簋    | 中间蓝锈  |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 053 | 钺    | 残片    |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 54  | 簋    | 口沿绿色  |            | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 54  | 簋    | 中间绿色  |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 56  | 簋    | 底部残片  | 平面         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 58  | 簋    | 绿锈    | 面2         | 绿色     | 蓝铜矾  |
| M111 : 62  | 簋    | 口沿残片  |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 62  | 簋    | 内部口沿  |            | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 62  | 簋    | 口沿内蓝色 |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 63  | 簋    | 中间蓝色  |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 64  | 鼎    | 中间绿色  | 面1         | 红色     | 氧化亚铜 |
|            |      |       | 面2         |        | 硫酸钡  |
| M111 : 64  | 鼎    | 内部绿色  | 断面红色       | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 66  | 鼎    | 修补处   |            | 蓝色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 66  | 鼎    | 中间残片  |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 68  | 铎    | 残片    |            | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 71  | 鬲鼎   | 中间绿色  |            | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 72  | 方鼎   | 盖上绿色  |            | 红色     | 氧化亚铜 |

| 续表         |      |           |         |        |      |
|------------|------|-----------|---------|--------|------|
| 器物号        | 器物名称 | 取样位置      | 测试点     | 腐蚀产物颜色 | 物相   |
| M111 : 72  | 方鼎   | 盖上中间绿色    |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 72  | 方鼎   | 盖上蓝色      |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 79  | 鼎    | 腹底        | 面1蓝色    | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 79  | 鼎    | 中间蓝色      |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 79  | 鼎    | 足底绿色      |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 80  | 方鼎   | 盖残片       |         | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 80  | 方鼎   | 扉棱绿色      | 面2      | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 82  | 鼎    | 绿色残片      |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 82  | 鼎    | 中部蓝色      |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 82  | 鼎    | 补铸蓝色      |         | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 83  | 鼎    | 底部绿色      | 面1 凸面绿色 | 绿色     | 孔雀石  |
|            |      |           | 面1 凸面蓝色 | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 88  | 鼎    | 中间绿色      |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 88  | 鼎    | 上部白色      |         | 白色     | 碳酸铅  |
| M111 : 88  | 鼎    | 中间黄色      |         | 黄色     | 孔雀石  |
| M111 : 90  | 簋    | 中间残片绿色    |         | 深色     | 碳酸铅  |
| M111 : 90  | 鼎    | 中间绿色      | 中间      | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 91  | 钊    | 残片        |         | 绿色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 98  | 钊    |           | 凸面      | 蓝绿色    | 孔雀石  |
| M111 : 99  | 鼎    | 底部残片      |         | 绿色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 99  | 鼎    | 底部黑色      |         | 黑色     | 碳    |
| M111 : 100 | 鬲    | 圈足残片      | 面1      | 绿色     | 孔雀石  |
|            |      |           |         | 红色     | 氧化亚铜 |
|            |      |           | 面2      | 浅绿     | 碳酸铅  |
| M111 : 100 | 鬲    | 底部残片(长条状) | 面1      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
|            |      |           | 面2      | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 100 | 鬲    | 底部绿色      | 面2      | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 100 | 鬲    | 兽耳        |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 100 | 鬲    | 底部土黄色     |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 101 | 矛    | 残片        |         | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 112 | 卣    | 卣身上绿色     | 面1 绿色   | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 112 | 卣    |           | 面1 蓝色   | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 112 | 卣    |           | 面1 蓝色   | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 113 | 爵    | 流的残片      |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 114 | 爵    | 流上绿色2     |         | 红色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 114 | 爵    | 中间绿色      |         | 绿色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 114 | 爵    | 中间黄色      |         | 蓝色     | 孔雀石  |

| 续表         |      |          |         |        |      |
|------------|------|----------|---------|--------|------|
| 器物号        | 器物名称 | 取样位置     | 测试点     | 腐蚀产物颜色 | 物相   |
| M111 : 116 | 贯耳壶  | 瓶中央绿色凸起  | 面1 凸面绿色 | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 116 |      |          | 面2蓝色    | 蓝色     | 蓝铜矿  |
|            |      |          | 面1蓝色    | 蓝色     | 蓝铜矿  |
|            |      |          | 面2绿色    | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 116 | 贯耳壶  | 瓶底       | 面1蓝色    | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 118 | 铃    |          |         | 绿色     | —    |
| M111 : 121 | 觶    | 上部残片     |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 122 | 觶    | 中间绿色     |         | 蓝色     | 孔雀石  |
| M111 : 124 | 卣    | 腹部绿色     |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 124 | 卣    | 兽头提梁蓝色凸起 |         | 蓝      | 蓝铜矿  |
| M111 : 124 | 卣    | 上部红褐色亮点  |         | 褐色     | 氧化亚铜 |
| M111 : 149 | 铜扣   | 底部残片     |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 163 | 钊    | 残片       |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 169 | 戟    |          |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M111 : 211 | 钊    |          |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 213 | 钊    | 残片       |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 221 | 戟    | 残片       |         | 蓝中黑    | 氧化亚铜 |
| M111 : 227 | 矛    | 矛尖绿色     |         | 绿色     | —    |
| M111 : 251 | 钊    | 残片       |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M111 : 301 | 钊    | 残片       |         | 白色     | —    |
| M111 : 317 | 戟    | 残片       |         | 蓝色     | 孔雀石  |
| M122 : 1   | 簋    | 中间残片     | 绿色      | 绿色     | —    |
| M126 : 1   | 爵    | 足上绿色     |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M126 : 7   | 尊    | 底部绿色     | 红色      | 红色     | 氧化亚铜 |
| M126 : 9   | 簋    | 方形座上角绿色  |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M126 : 10  | 卣    | 底座红色凸起   | 红色凸起    | 红色     | 氧化亚铜 |
| M126 : 11  | 卣    | 盖残片      | 蓝色部位    | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M126 : 14  | 觶    | 中部绿色     |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M126 : 16  | 爵    | 内部绿色     | 内部绿色    | 绿色     | 孔雀石  |
| M126 : 18  | 尊    | 底座上绿色凸起  |         | 绿色     | 孔雀石  |
| M126 : 19  | 甗    | 口沿绿色     |         | 绿色     | 氧化亚铜 |
| M128 : 5   | 鼎    | 中间残片     |         | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M132 : 6   | 鼎    | 中间蓝色     | 蓝色粉末    | 蓝色     | 蓝铜矿  |
| M132 : 6   | 鼎    | 底部纹饰处黑色  | 黑色粉末    | 黑色     | 碳    |
| M132 : 6   | 鼎    | 底部黑色     | 黑色粉末    | 黑色     | 碳    |
| M134 : 2   | 鼎    | 上部绿色     | 绿色粉末    | 绿色     | 孔雀石  |

从物相结果来看，多数样品上的腐蚀产物与XRD测定结果一致，蓝色的锈蚀物物相成分主

要为蓝铜矿 [azurite,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ]，绿色锈蚀物物相成分主要为孔雀石 [malachite,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ]，红色锈蚀物物相成分主要为赤铜矿 (cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )，同样也检出了针铁矿 [goethite,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ] 等成分。

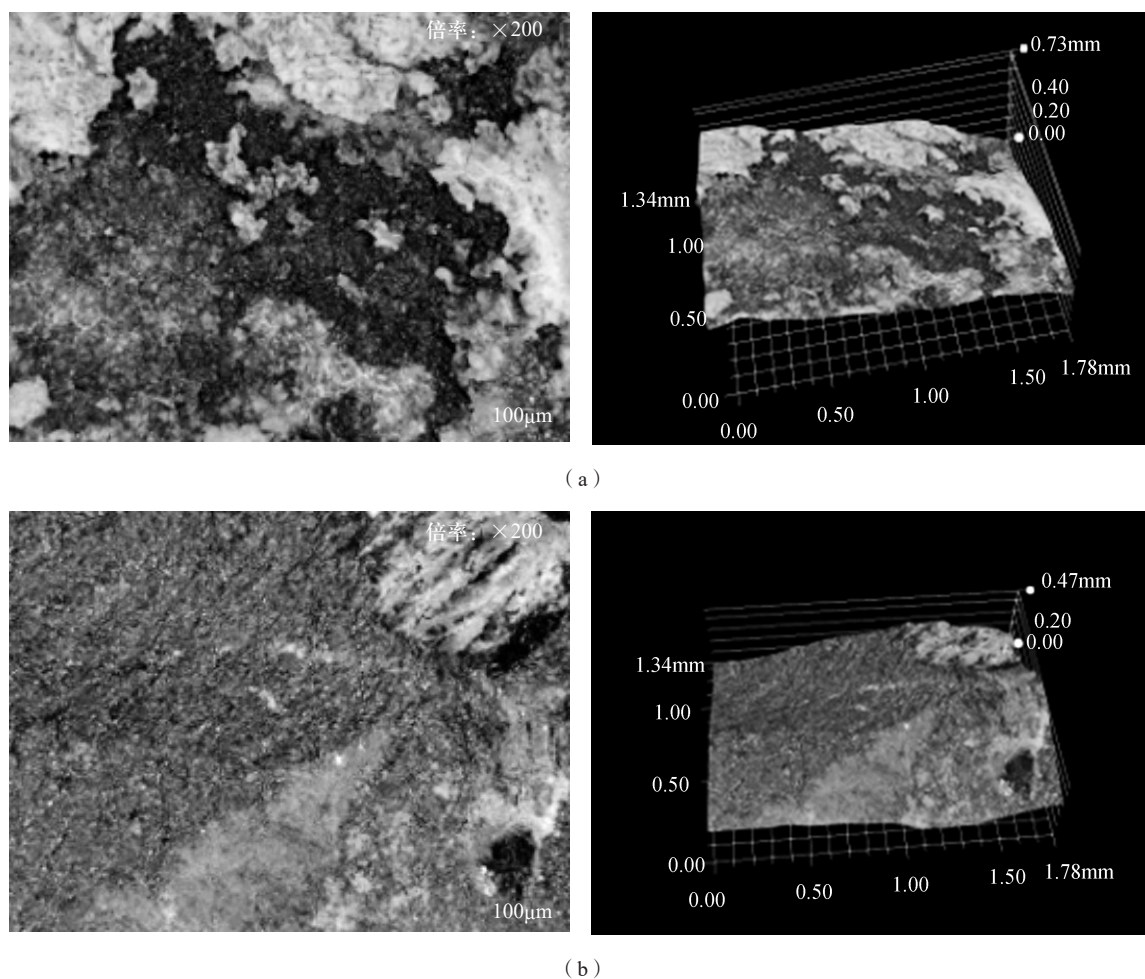
除上述常见的腐蚀产物外，还发现其他多种物相。M75：4簋（上部白色）、M82：2鼎（补铸绿色）、M86：15铜鼎等多件样品中发现特征振动峰主要在  $1051\text{cm}^{-1}$  附近，与碳酸铅的振动峰值相符<sup>[7]</sup>。此外，M111：99鼎底部黑色和M132：6鼎底部纹饰处黑色样品振动峰位于  $1360\text{cm}^{-1}$  和  $1581\text{cm}^{-1}$  处，与无定形碳的拉曼特征峰一致，侧面反映这两件青铜礼器应为实用器。

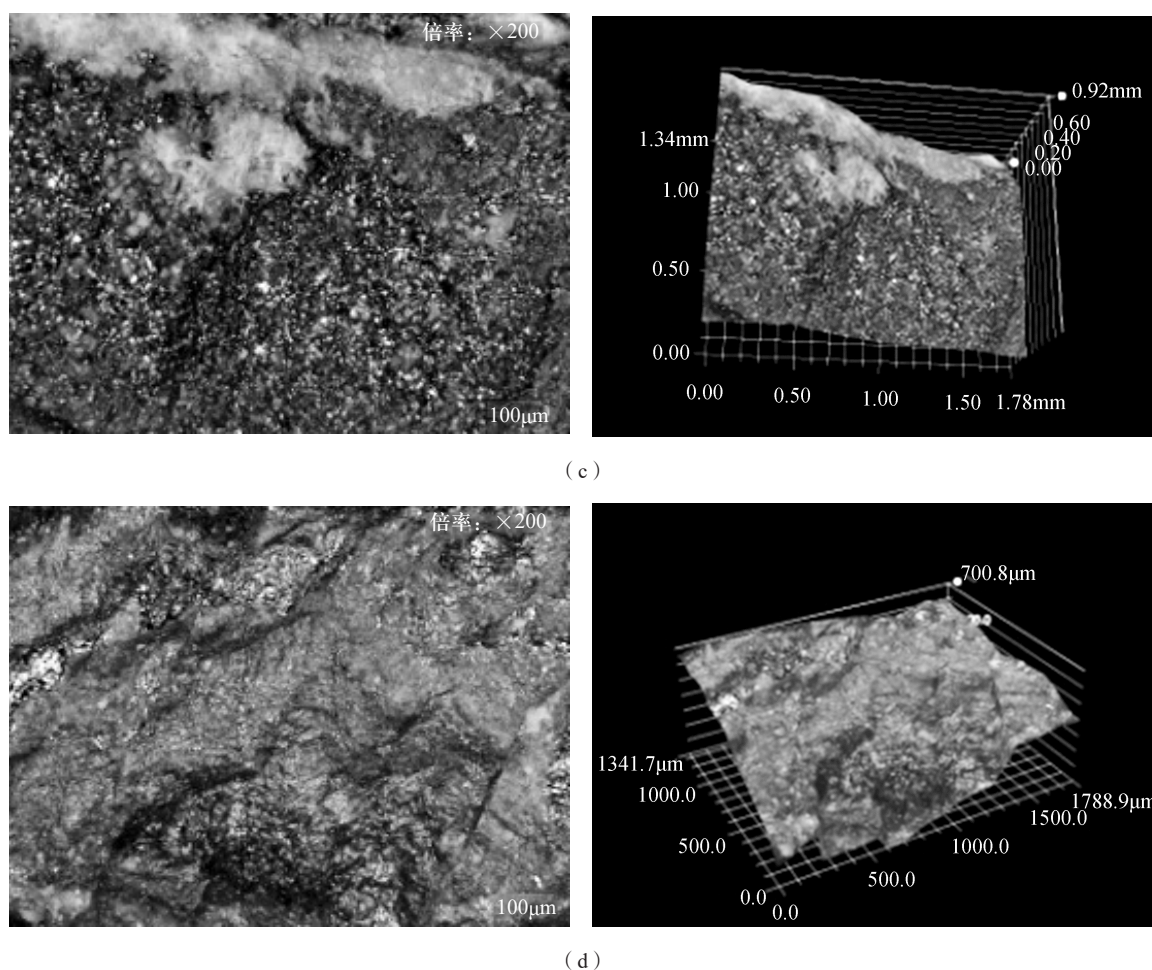
## 2.6 腐蚀产物微观形貌观察结果

选取叶家山青铜器部分典型青铜器样品，对不同类型、不同层位的腐蚀产物进行微观形貌观察。根据前述化学成分与物相测定分析结果表明，叶家山青铜器腐蚀产物主要为赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )、孔雀石 [ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ]、蓝铜矿 [ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ]、白铅矿 ( $\text{PbCO}_3$ ) 等矿物。

青铜器红色腐蚀产物主要物相为赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )（低倍微观形貌图像见图8）。

结合激光拉曼光谱分析技术在多件样品表面绿色锈蚀物周围的红色区域均检测到赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 的存在，但并未发现氧化铜 ( $\text{CuO}$ )，说明赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 是一种较为普遍的青铜锈蚀物，为深红色，紧贴青铜合金基体“生长”，锈蚀物厚度较薄，易被其他锈蚀物所覆盖，在器物表面不容易被发现。



图8  $\text{Cu}_2\text{O}$  锈蚀物微观形貌图像

(a) M111: 80方鼎, 扉棱绿色,  $\text{Cu}_2\text{O}$  微观形貌2D、3D图像; (b) M109: 6爵, 柱头, SampleC, 面3中 $\text{Cu}_2\text{O}$  微观形貌2D、3D图像; (c) M86: 9觥, 腹部蓝色, SampleA, 面2中 $\text{Cu}_2\text{O}$  微观形貌2D、3D图像; (d) M111: 64鼎, 中间绿色, SampleA, 面2中 $\text{Cu}_2\text{O}$  微观形貌2D、3D图像

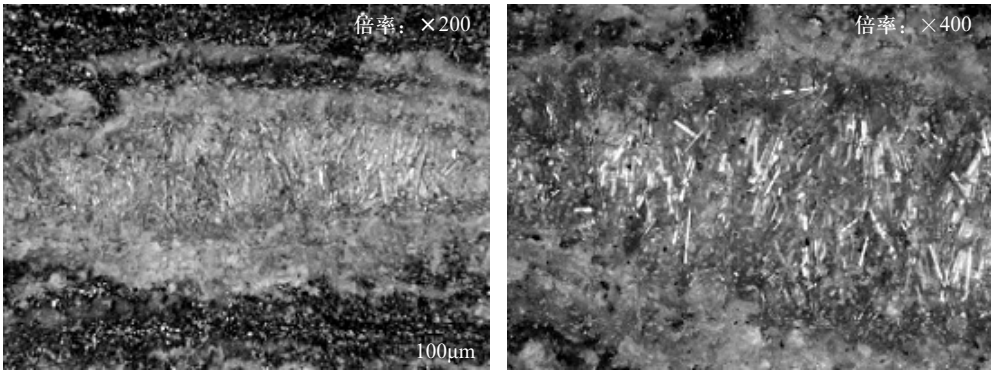
青铜器绿色腐蚀产物主要物相为孔雀石 [ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ] (典型样品微观形貌见图9)。

微观形貌图像显示, 尽管同为绿色孔雀石锈蚀物, 但在形态和颜色上有所差异。图9(a)为M107: 7提梁卣样品表面孔雀石晶体高倍微观图像, 从图像中可以清晰地看出, 绿色的块状和无色透明的针状孔雀石晶体两种形态。从图9(b)中可以看到孔雀石晶体的发散放射状结构, 其中绿色及白色针状晶体, 经拉曼光谱分析测定, 均为孔雀石晶体。图9(c)~图9(f)是孔雀石锈蚀物的不同微观形貌图像。图9显示出孔雀石具有多色性, 绿色是其最为常见的一种颜色, 除了绿色之外, 还有无色(晶体)、黄绿、暗绿等。

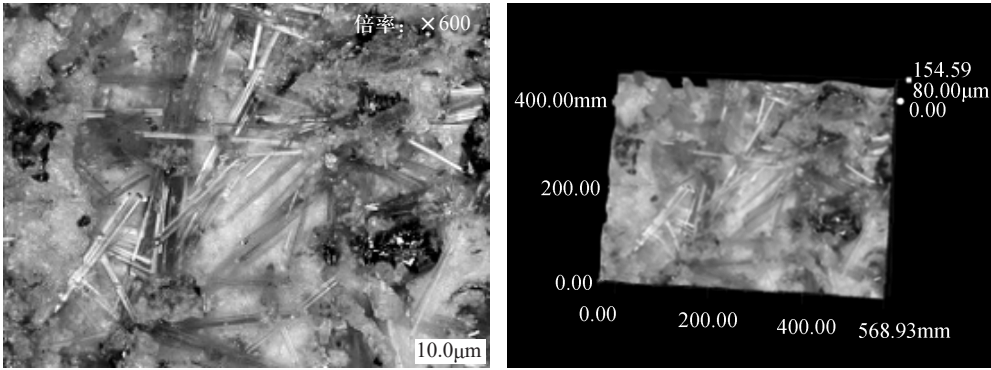
青铜器蓝色腐蚀产物主要物相为蓝铜矿 [ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ] (典型样品微观形貌见图10)。

由显微形貌图可以看出, 蓝铜矿主要有两种颜色, 分别是浅蓝色和深蓝色。锈蚀物形态也存在有两种, 分别是能看出晶体形状的晶体聚合体状态 [图10(a)~图10(c)] 和不能分辨晶体形状的形态 [图10(d)~图10(e)]。

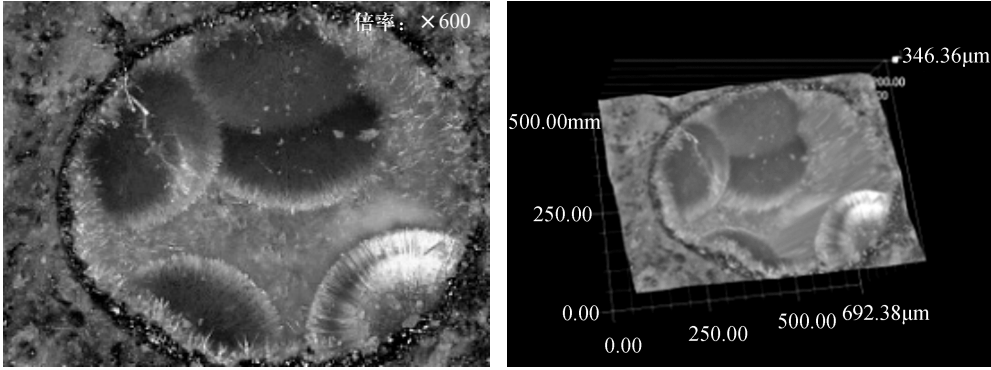
单一类型的锈蚀物存在于青铜器样品表面的情况属于少数, 多数情况下为绿色孔雀石与蓝色蓝铜矿共存(孔雀石与蓝铜矿伴生情况见图11)。



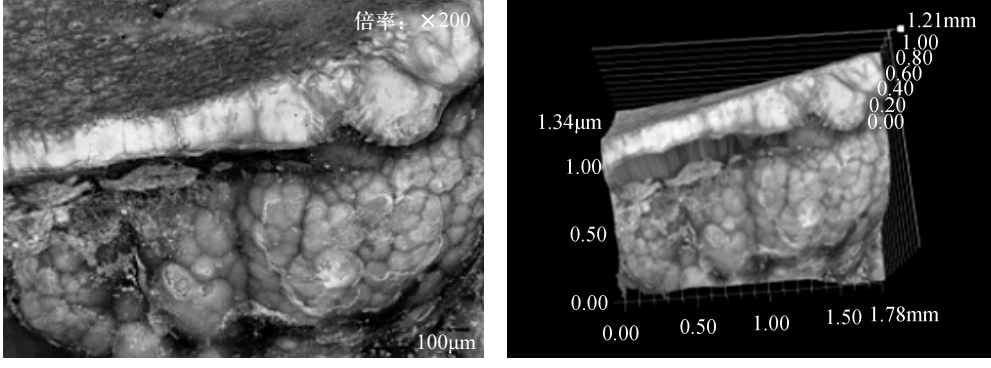
(a)



(b)



(c)



(d)

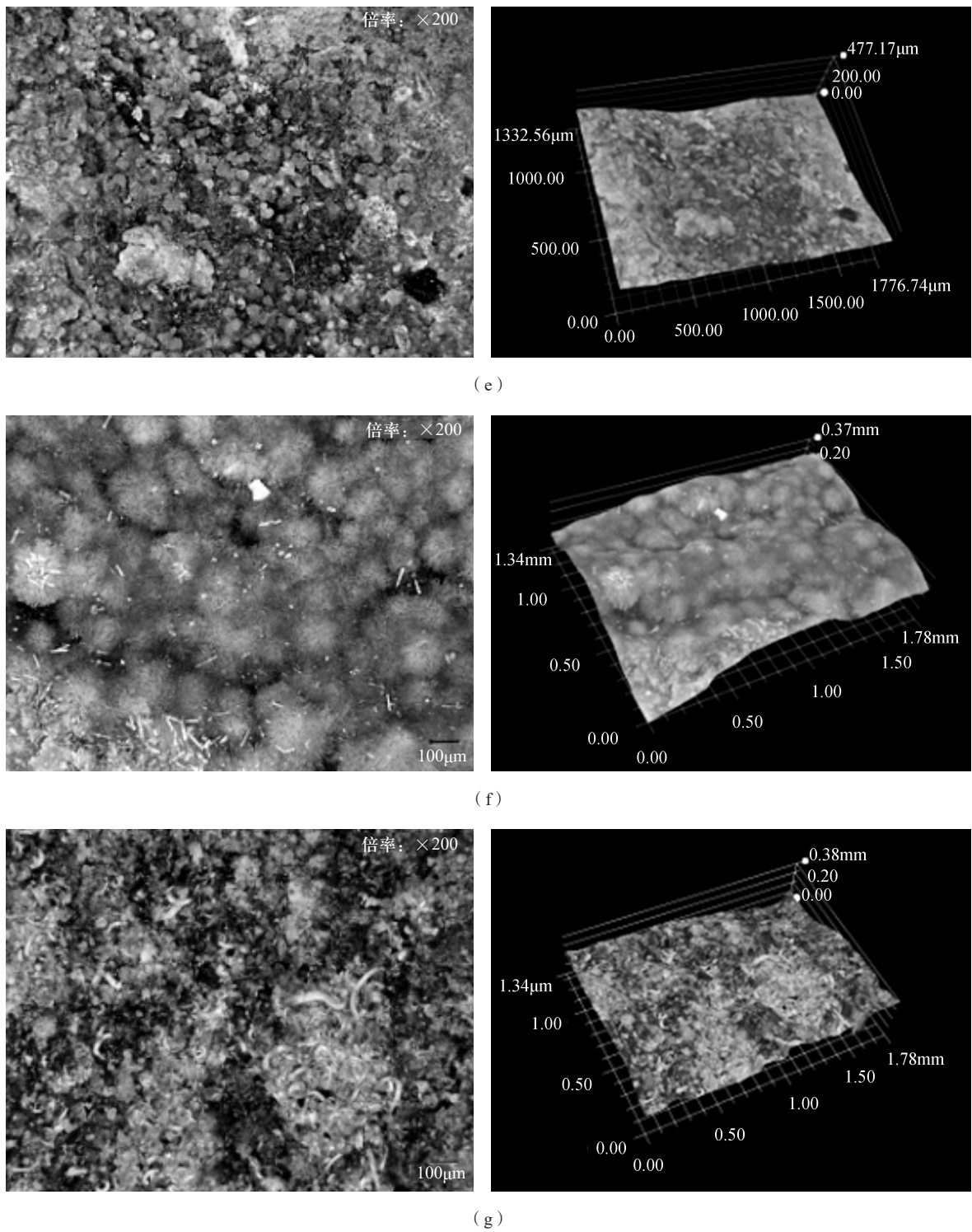
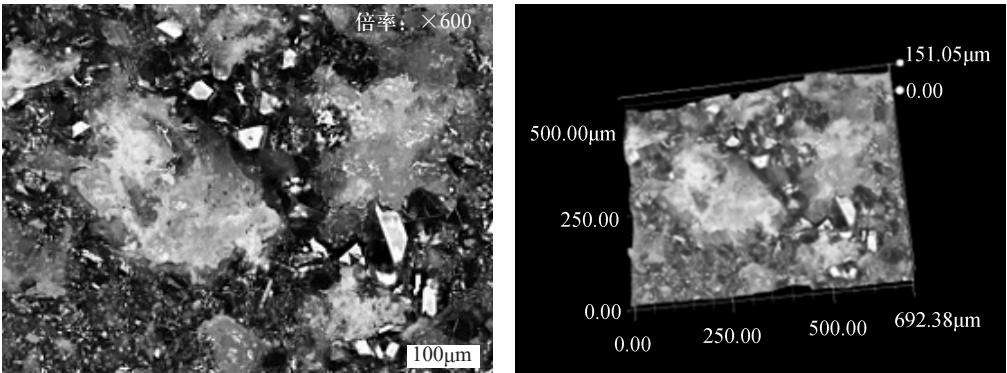
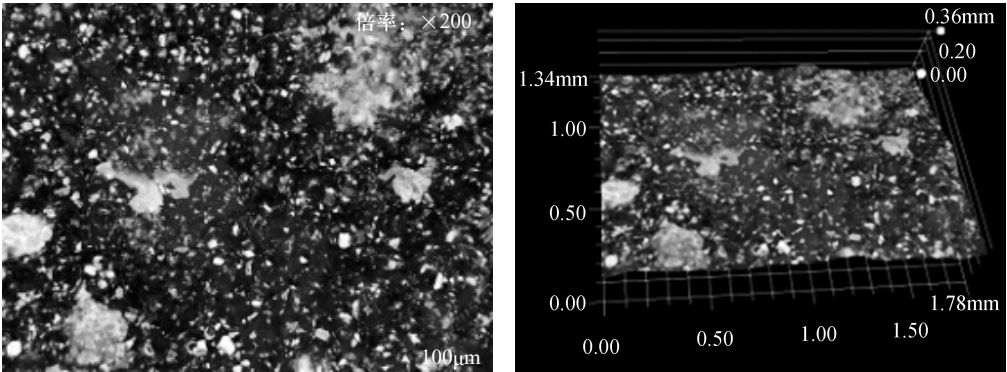


图9 孔雀石锈蚀物微观形貌图像

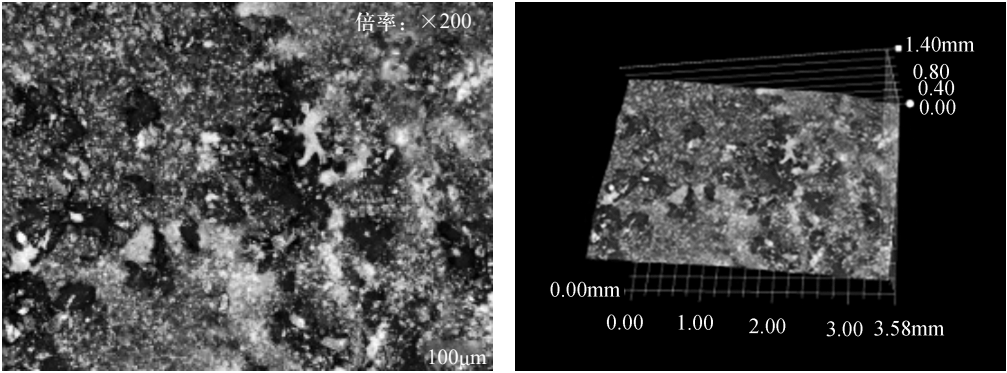
(a) M107 : 7提梁卣, sampleA, 面1中孔雀石晶体微观形貌图像; (b) M86 : 6, 尊, 口沿处, SampleA, 面2中柱状孔雀石晶体2D、3D图像; (c) M92 : 18, 鼎, 足底绿色, sampleA, 面2中孔雀石晶体高倍微观图像; (d) M109 : 4, 鼎, 内部绿色, SampleA, 面2中孔雀石微观形貌2D、3D图像; (e) M105 : 4, 鼎, 下部残片, sampleA, 面2中孔雀石微观形貌2D、3D图像; (f) M126 : 16, 爵, sampleA, 面1中孔雀石微观形貌2D、3D图像; (g) M111 : 163, 钺, SampleA, 面2中孔雀石微观形貌2D、3D图像



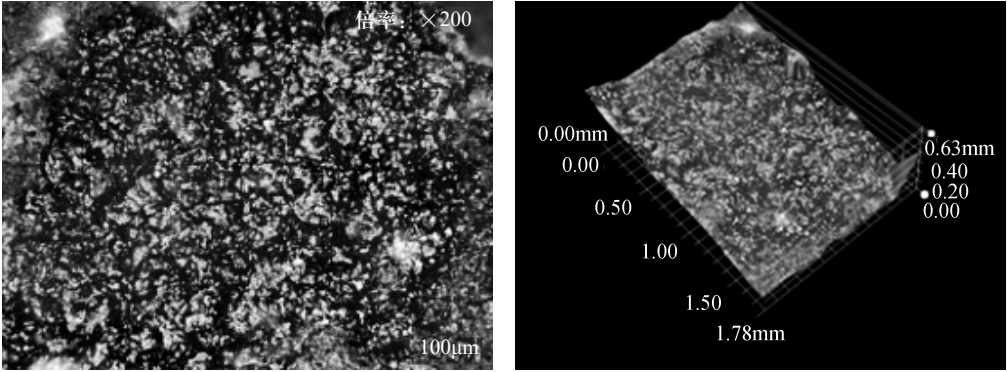
(a)



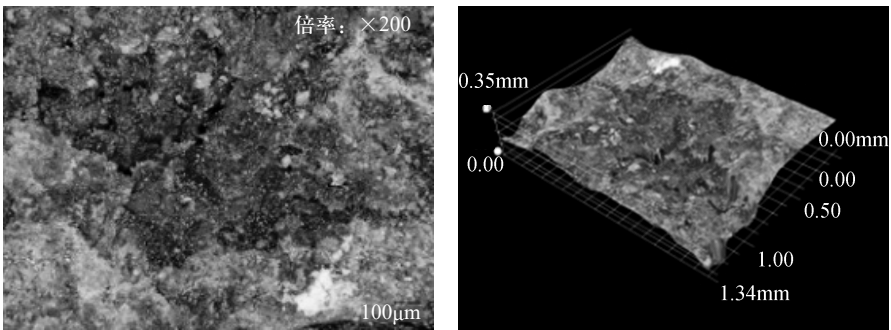
(b)



(c)



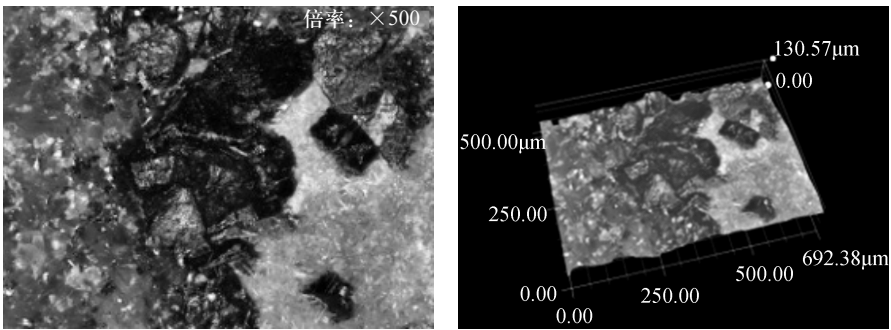
(d)



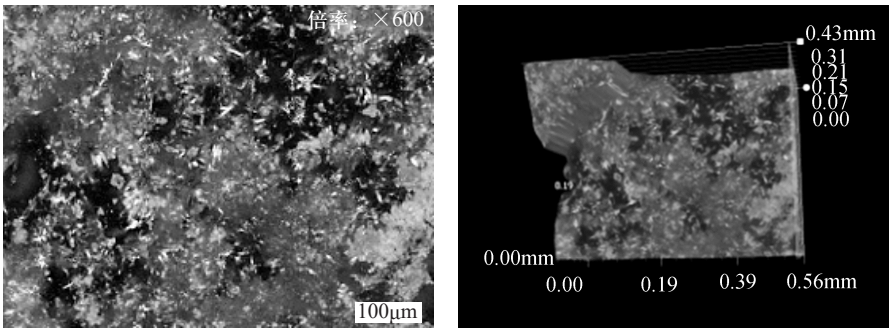
(e)

图10 蓝铜矿微观形貌图像

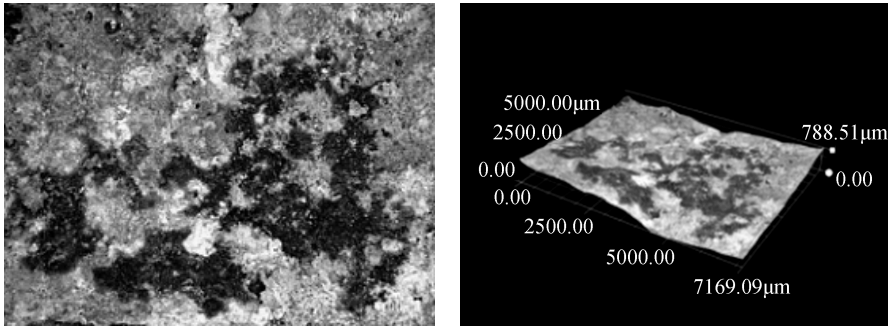
(a) M82 : 2鼎, 底部绿色, SampleA面2中蓝铜矿晶体微观形貌2D、3D图像; (b) M107 : 8尊, SampleA, 面1中蓝铜矿晶体微观形貌2D、3D图像; (c) M107 : 7提梁卣, sample B面2中蓝色晶体微观形貌2D、3D示意图; (d) M111 : 79鼎, 腹底蓝色, SampleA面2中蓝色锈蚀物微观形貌2D、3D图像; (e) M111 : 62簋, 口沿残片, SampleA面2中蓝色锈蚀物微观形貌2D、3D图像



(a)



(b)



(c)

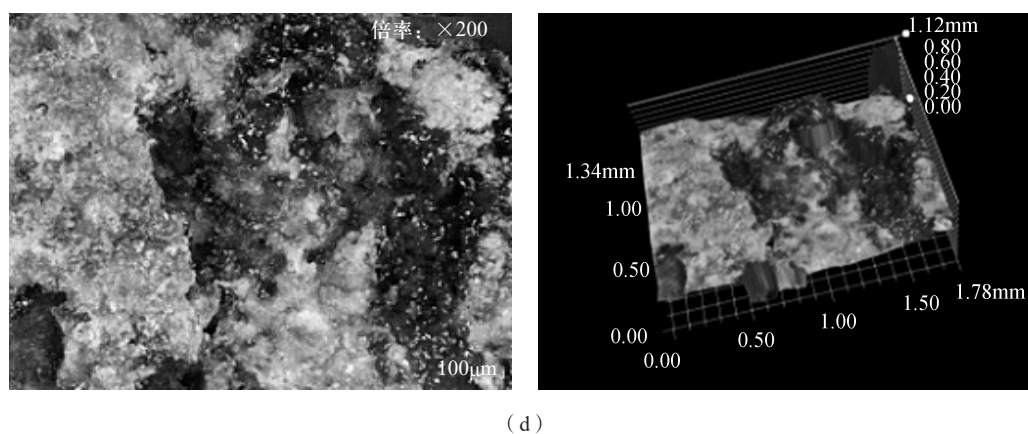


图11 青铜器表面孔雀石与蓝铜矿共存显微形貌图像

(a) M107: 7提梁卣, Sample B, 表面锈蚀物微观形貌2D、3D图像; (b) M109: 4, 鼎, 中间残片, SampleA, 表面蓝绿色锈蚀物形貌2D、3D图; (c) M111: 100, 罍, 底部残片, sampleA表面锈蚀物微观形貌2D、3D图像; (d) M111: 100, 罍, 兽耳绿色, sampleA, 面2, areal显微形貌2D、3D图像

除了赤铜矿、孔雀石、蓝铜矿等腐蚀产物外, 还观察到白铅矿 ( $\text{PbCO}_3$ ) (显微形貌见图12)。

由图12可知,  $\text{PbCO}_3$  锈蚀物为白色物质, 如图12 (a)、12 (b)。在个别样品中观察到了  $\text{PbCO}_3$  晶体的存在, 如图12 (c)、12 (d)。

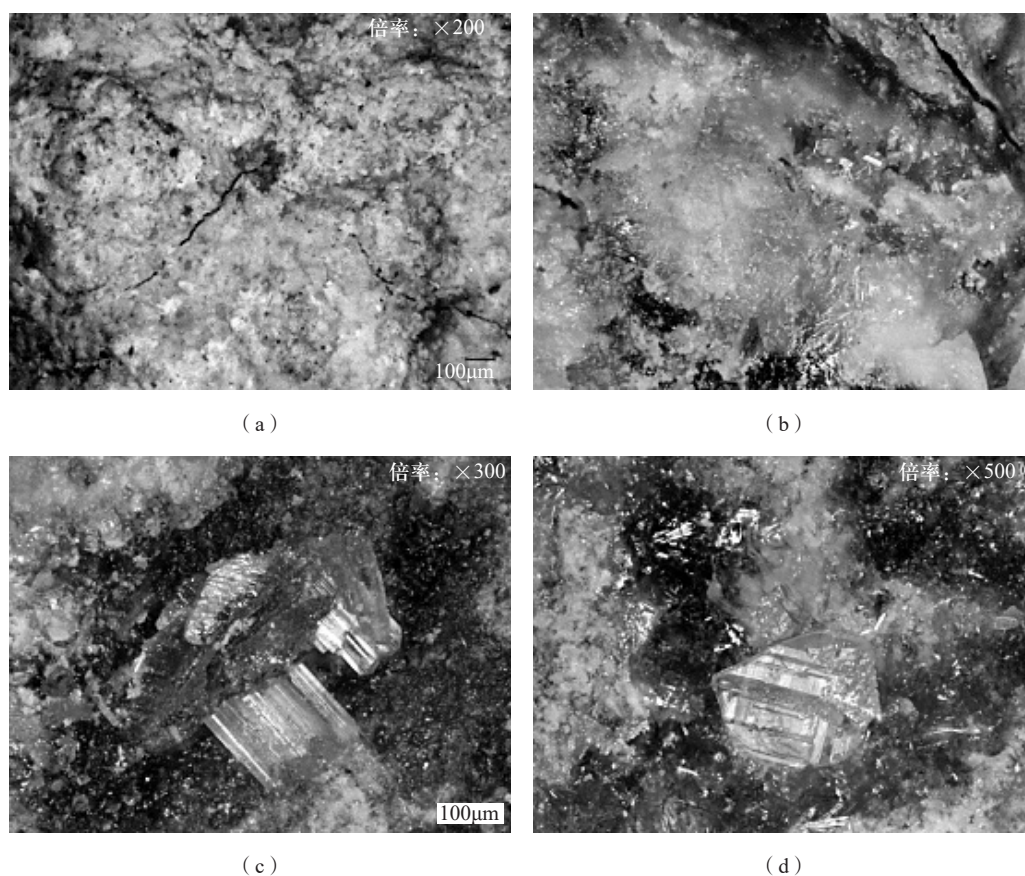


图12  $\text{PbCO}_3$  晶体锈蚀物微观形貌

(a) M86: 15, 鼎; (b) M75: 4簠, 上部白色; (c) M111: 50, 簠, 上部残片; (d) M92: 19 爵, 流部绿色

蓝绿锈蚀物主要是蓝铜矿和孔雀石，仅在M111：58，簠，SampleA部分绿色锈蚀物中检测到蓝铜矾 [  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ] 的存在，如图13所示。

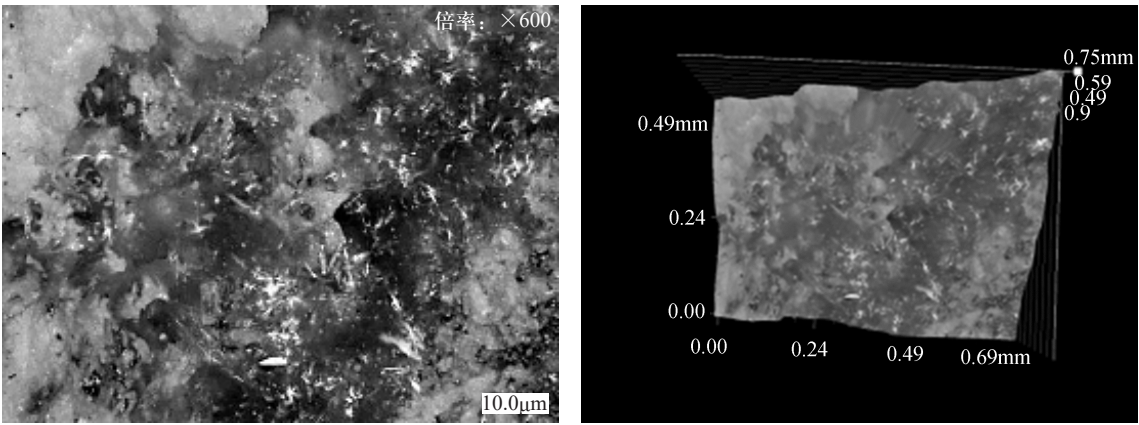


图13 蓝铜矾显微形貌  
M111：58，簠，SampleA，面2中蓝铜矾 (  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  )

### 3 腐蚀机理初探

叶家山墓地土壤pH为7.2~7.9，土壤中可溶盐类主要是碳酸盐、硫酸盐和氯化物，其中氯离子 (  $\text{Cl}^-$  ) 浓度为20~28  $\mu\text{g/g}$ ，硫酸根离子 (  $\text{SO}_4^{2-}$  ) 浓度为60~88  $\mu\text{g/g}$ 。叶家山土壤含水率为16%~30%，环境温湿度波动大，出土的青铜器文物可能会存在“有害锈”<sup>[8]</sup>。

叶家山青铜器两元Cu-Sn合金和三元Cu-Sn-Pb合金青铜器数量较多。Sn元素较稳定，而Cu和Pb则更易被氧化。因此，腐蚀产物主要是Cu和Pb的化合物，有氧化亚铜、孔雀石、蓝铜矿、白铅矿等矿物。通过对叶家山青铜器整体腐蚀产物分布情况 (图14) 观察可发现，这批青铜器表面腐蚀产物以绿色的孔雀石为主，孔雀石几乎覆盖了青铜器的表面，在绿色腐蚀产物层上“生长”出蓝色的蓝铜矿，但蓝色腐蚀产物并未覆盖器物全部表面，仅覆盖器物局部或是大部分的表面，仅有个别青铜器样品表面全被蓝色或绿色腐蚀产物层所覆盖。





(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

图14 典型青铜器腐蚀产物分布情况

(a) M111 : 63, 簋; (b) M111 : 72, 方鼎; (c) M111 : 74, 方鼎; (d) M111 : 79, 圆鼎; (e) M126 : 9, 簋;  
(f) M126 : 14, 觶; (g) M86 : 9, 觶; (h) M134 : 2, 鼎

同时，青铜器缺陷内“生长”出的腐蚀产物均为孔雀石，未发现蓝铜矿（图15）。与外部环境相比，缺陷内环境属于贫 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 的环境，在一定的氧化还原势范围内，孔雀石为稳定物相结构。当埋藏环境中 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 的含量增加时，在一定的氧化还原势范围内， $\text{Cu}_2\text{O}$ 锈蚀层上也可以生成蓝铜矿（图16为在 $\text{Cu}_2\text{O}$ 锈蚀层上“生长”出蓝铜矿锈蚀物微观形貌图像）。

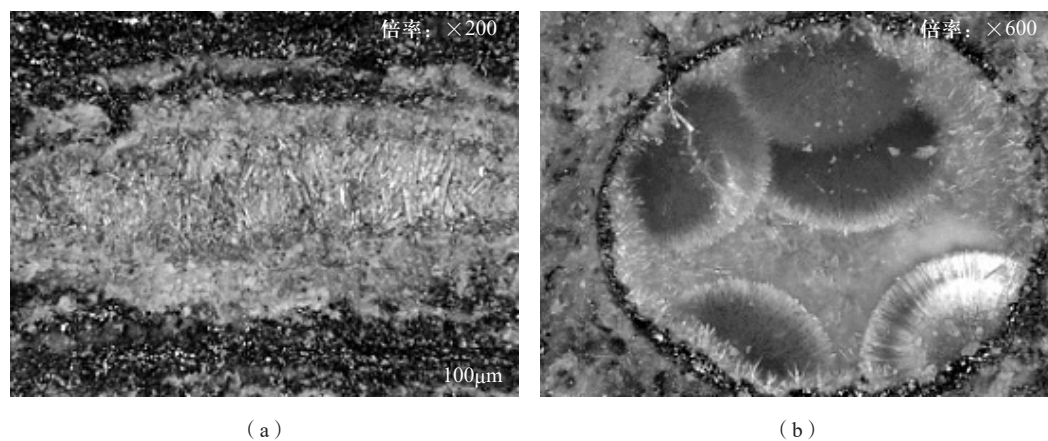


图15  $\text{Cu}_2\text{O}$ 锈蚀层“生长”孔雀石矿物

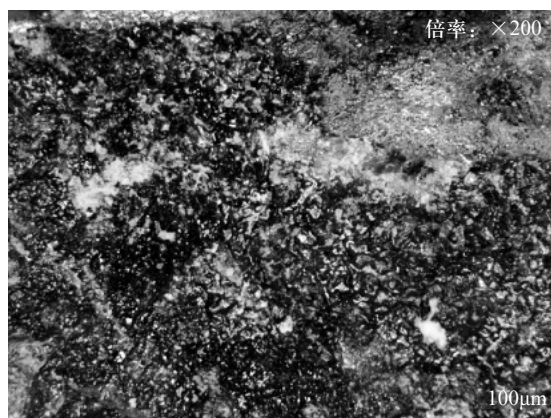


图16 M107：12爵，口沿， $\text{Cu}_2\text{O}$ 蓝铜矿微观形貌

孔雀石和蓝铜矿同属碱性碳酸盐矿物，不但化学成分、结晶习性相近，而且硬度、比重相仿，具有同生、伴生、互生、共存等关系。当埋藏环境较为干燥时，易生成孔雀石，埋藏环境较为潮湿时易生成蓝铜矿。当埋藏环境较为干燥，且 $\text{CO}_2$ 充足时，孔雀石会转变为蓝铜矿，相反，蓝铜矿会转变为孔雀石。<sup>[9]</sup>叶家山墓地土壤较为潮湿，因此，叶家山墓地出土青铜器更易生成蓝铜矿，也利于蓝铜矿向孔雀石转化，与实际情况相符，如图16所示。

在少数样品表面腐蚀产物的分布呈现出蓝绿交替“生长”的现象，如图17所示，体现出孔雀石与蓝铜矿之间的互生关系。由图17可以清晰地看

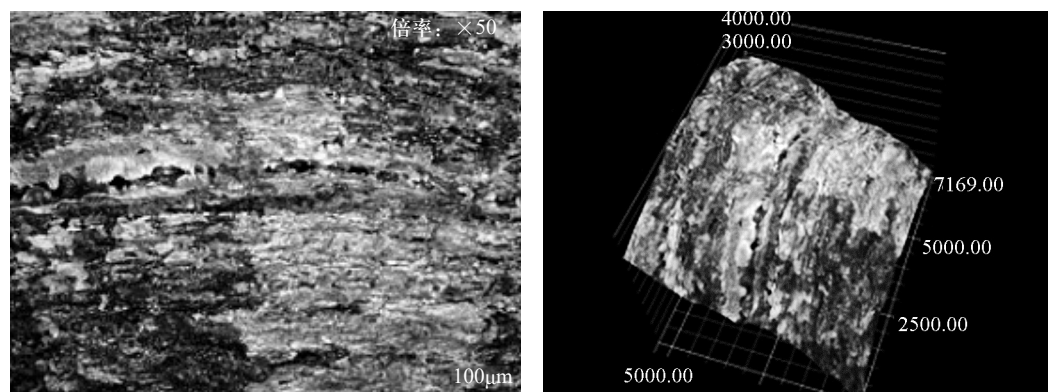


图17 M111：112卣，sampleA，青铜器表面蓝绿锈交替“生长”微观形貌图像

出，蓝绿锈蚀物交替“生长”的现象，层状分布特点明显。这主要是由于孔雀石与蓝铜矿之间存在互生关系，因此，在适当的环境条件下，二者可以相互转化<sup>[10]</sup>。

极少数青铜器样品，绿色孔雀石锈蚀物在局部有变厚的现象，如图18所示，蓝色锈蚀物未发现此种现象。这可能是局部埋藏环境的突变所导致，如含水量<sup>[11]</sup>。

尽管未检测出氯铜矿、副氯铜矿等“有害锈”的存在，但在部分青铜器样品锈蚀物结构中也发现了孔隙结构（图19），这些孔隙结构并非有害锈对青铜器腐蚀而产生，而是在锈蚀物生成过程中，由于物质的流失而形成。



图18 M128：5 鼎，绿色锈蚀物局部变厚现象

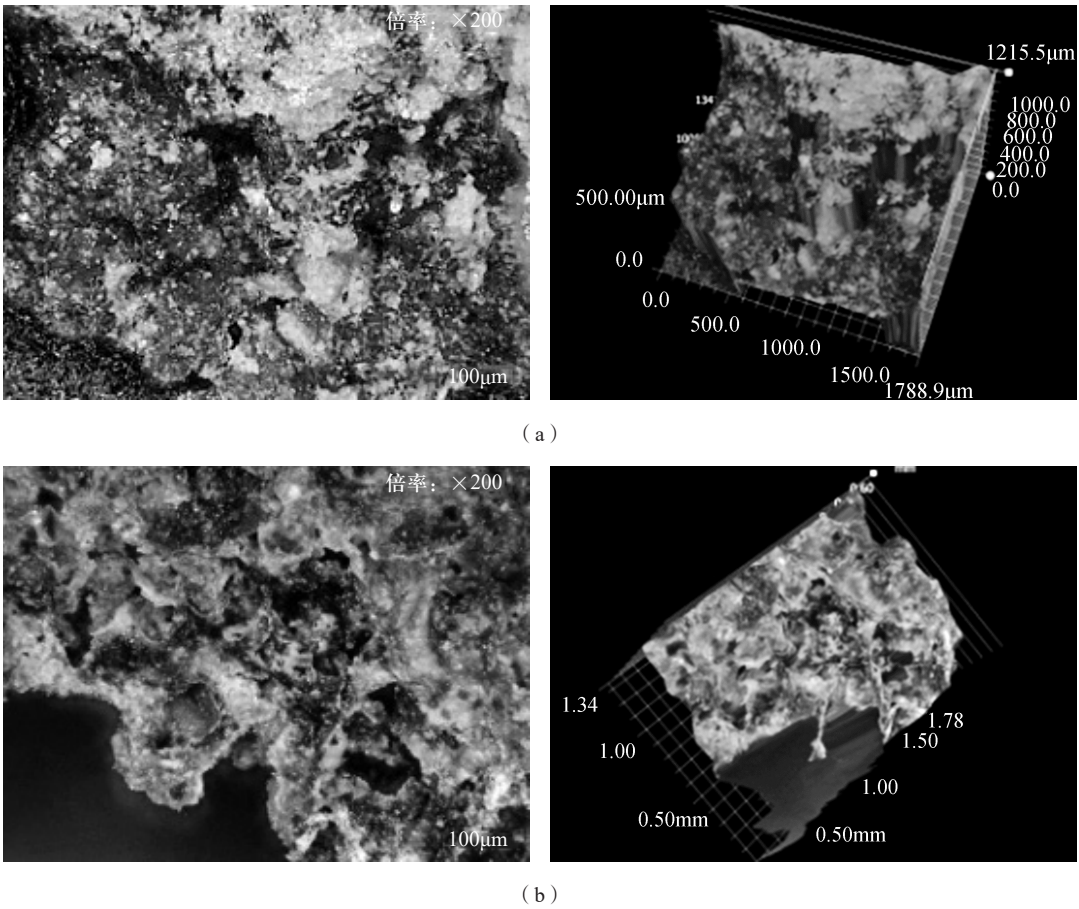


图19 锈蚀物中的孔隙结构

(a) M111：82鼎，中部蓝色，SampleA，面2孔隙结构；(b) M111：100，罍，兽耳绿色，SampleA，面2孔隙结构

## 结 语

通过对叶家山青铜器腐蚀产物的定性分析，基本确定了青铜器上掩盖纹饰与铭文、铸造工艺等历史信息的污染物来自埋藏环境土壤，腐蚀产物为蓝铜矿、孔雀石以及赤铜矿等，可以选取成熟的

物理与化学相结合的方法对其进行处理。同时,通过观察青铜器的X光片,结合青铜器腐蚀产物超景深显微观察结果,了解文物承载历史信息的具体位置和腐蚀产物层位分布情况,可以精确地揭示和保护其历史价值。在全面地了解青铜器内部腐蚀状况及分析研究后,可一定程度地确定腐蚀产物性质,具有孔隙结构的腐蚀产物和硝酸银滴定呈阳性的“点腐蚀”应可确定为“有害锈”,而部分未掩盖文物信息的蓝铜矿、孔雀石及赤铜矿等腐蚀产物则应定义为“无害锈”。对于“有害锈”必须采取积极干预手段进行清除,而对于“无害锈”和历史信息(器底烟炱等)在青铜器保存环境适宜时则应予以保留。

附记:本文在样品分析检测、研究和撰写过程中得到了北京大学考古文博学院胡东波教授、杨宪伟老师,中国科学院上海光学精密机械研究所赵虹霞研究员,湖北省文物考古研究院李玲研究员的帮助和指导,在此表示诚挚的感谢!

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 李玲,卫扬波,江旭东.湖北随州叶家山铜器的保护修复[N].中国文物报,2013-7-12.
- [ 2 ] 湖北省文物考古研究所,随州市博物馆.湖北随州叶家山西周墓地发掘简报[J].文物,2011,(11):4-60.
- [ 3 ] 湖北省文物考古研究所,随州市博物馆.湖北随州市叶家山西周墓地[J].考古,2012,(7):31-56.
- [ 4 ] 郁永彬,陈建立,梅建军,等.关于叶家山青铜器铅同位素比值研究的几个问题[J].南方文物,2016,(1):94-102.
- [ 5 ] 郁永彬.湖北随州叶家山墓地出土西周青铜器的科学分析研究[D].北京:北京科技大学,2015:36-106,118-166.
- [ 6 ] 郁永彬,常怀颖,黄凤春,等.随州叶家山西周墓地M65出土铜器的金相实验研究[J].江汉考古,2014(5):100-109.
- [ 7 ] Colomban P, Tournié A, Maucuer M, et al. On-site Raman and XRF analysis of Japanese/Chinese bronze/brass patina—the search for specific Raman signatures [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43 (6): 799-808.
- [ 8 ] 李玲.随州叶家山西周墓地田野考古发掘中的文物保护技术[J].江汉考古,2012,(2):98-104.
- [ 9 ] D. Šatović, S. Martinez, A. Bobrowski. Electrochemical identification of corrosion products on historical and archaeological bronzes using the voltammetry of micro-particles attached to a carbon paste electrode [J]. Talanta, 2010, 81 (4-5): 1760-1765.
- [ 10 ] 刘成,程德润,赵明仁.古代青铜器锈蚀机理研究[C]//《科技考古论丛》编辑组.科技考古论丛—全国第二届科技考古学术讨论会论文集,合肥:中国科学技术大学出版社,1991:176-192.
- [ 11 ] 魏珍.不同地区埋藏环境土壤特征与出土青铜器锈蚀之间的关系[D],西安:西北大学,2008.