

湖北叶家山墓地出土青铜器的锈层结构研究

刘薇 李玲 卫扬波 陈建立

(北京 100871) (湖北 武汉 430077) (湖北 武汉 430077) (北京 100871)

摘要:本文利用显微镜观察、扫描电镜能谱分析、拉曼光谱分析、X 射线衍射分析等对湖北随州叶家山墓地出土青铜器样品的锈蚀类型和锈层结构进行了分析和研究。结果表明青铜器锈层结构包括两种类型: 类锈蚀保留了器物的原始表面, 一般包含表层沉积层、非金属层、过渡层及晶间锈蚀。非金属层厚约 8~57 微米, 表面可观察到原金属组织“假晶”, 主要成分为锡石(SnO_2)及其他铜盐, 过渡层 α 相优先锈蚀 ($\alpha+\delta$) 共析体保留下来; 类锈蚀呈瘤状, 原始表面被严重破坏, 可分为两层, 表层呈浅绿色, 内层呈红褐色或蓝绿相间的层状结构, 主要由锡石、孔雀石、蓝铜矿、赤铜矿组成, 内外层各组分比例有差异。本文还探讨了两种锈层结构的形成过程。

关键词:叶家山, 锈层结构, SnO_2 ; 类锈蚀, 瘤状锈蚀

中图分类号: K871.3

文献识别号: A

文章编号: 1001-0327(2019)04-0116-11

一、引言

古代青铜器表面锈层结构的分析研究对于了解青铜器的保存状况及其稳定性评估具有重要意义, 以往研究表明青铜器锈层结构会随着埋藏环境和青铜器的合金组成、铸造组织等因素而发生变化。早期对锈层结构的认识处于观察和描述阶段, 青铜修复师根据青铜锈层的形态和颜色, 将锈蚀分为地子和锈被两大类, 能够保留青铜器原有器型和纹饰的锈蚀称为地子, 按颜色可分为: 绿漆古、黑漆古、黄绿漆古等, 锈蚀后器型体积和颜色均发生变化者称为锈被^[1]。根据前人研究, 可将青铜器锈层结构分为两种类型, 第一种锈蚀表面光滑平整, 保留了器物的原始表面, 类似“地子”。一般可分为两层, 由外向内第一层为“非金属层”或“完全矿化层”, 低铜高锡, 以锡石(SnO_2)为主, 第二层为“过渡层”或“变化层”, Cu/Sn 高于第一层, 保留了原金属组织^[2-11]。第二种类型器物原始表面被破坏, 包

含赤铜矿(Cu_2O)层, 分层结构、锈蚀种类与形态较为多样。有的分为两层结构: 外层(二价铜盐)——内层(赤铜矿)^[12]; 有的分为三层结构, 但不同学者对不同样品的分析结果存在差异。R. J. Gettens^[13]将青铜器锈层分为三层: 外层(煤灰+二氧化硅)——中间层[块铜矾(碱式硫酸铜)+二氧化锡+氯化物]——内层(赤铜矿)。L. Robbiola^[5]指出锈层由外向内依次为外层绿色锈蚀(铜的二价化合物)——红色 Cu_2O 层(一般被破坏或不连续)——内层(呈现不同颜色, 含有土壤中元素 O、Cl)。张晓梅等^{[14][15]}观察到了两种三层结构(从外向内): A. 孔雀石层——锡石层(薄, 呈白色, 曲折而连续)——纯铜+赤铜矿+锡石形成的薄层; B. 绿色层——黑色层(薄而均匀, 黑亮光滑)——红色层。周浩等^[16]指出染有“粉状锈”的青铜样品锈层结构为: 外层绿色锈层(二价铜的碱式化合物, 包括副氯铜矿)——红褐色 Cu_2O 层—— CuCl 层。

湖北随州叶家山墓地是西周早期的高等

作者: 刘薇, 北京大学考古文博学院、中国国家博物馆文保院; 陈建立, 北京大学考古文博学院;

李玲、卫扬波, 湖北省文物考古研究所。

级贵族墓地,出土了大量青铜器,器类丰富,包括礼器、兵器、车马器和少量工具^{[17][18]}。目前已有学者对叶家山出土青铜器进行了科技分析和研究保护,郝永彬等^[19-22]对叶家山墓地出土青铜器的金相组织、合金成分、微量元素和铅同位素比值等进行了分析检测,探讨了叶家山青铜器的技术特征、矿料利用及其相关问题。Di Mu等^[23]对叶家山出土青铜器的铅同位素比值进行了分析,探讨了矿料来源、曾国政权控制范围等问题。李玲等^{[24][25]}对叶家山多个墓葬埋藏环境中土壤进行了含水率、pH值、阴离子含量(Cl^- , SO_4^{2-})的测定,还对叶家山出土青铜器进行了科学分析和保护修复,指出主要锈蚀产物包括孔雀石、氧化亚铜、碳酸铅、蓝铜矿。

目前对叶家山出土青铜器表面锈蚀的科学研究较少,本文对叶家山出土青铜器样品的锈蚀种类和锈层结构进行了较为系统的研究,并对锈蚀形成机理进行探讨。

二、样品与方法

本研究共对叶家山墓地出土16件青铜器上的17个样品进行了科学分析,青铜器类型包括礼器13件,兵器3件。其中9个样品含金属基体。

用环氧树脂对部分样品进行包埋镶嵌,用不同目数的砂纸和抛光布配合抛光液对样品进行打磨和抛光。利用三维视频显微镜、金相显微镜、扫描电子显微镜对抛光的青铜器样品截面进行显微观察,并对锈蚀样品表面进行观察。利用扫描电镜能谱分析(SEM-EDS)、拉曼光谱分析(Raman)对样品截面进行成分与结构分析;利用X射线衍射分析(XRD)对粉末样品进行物相分析。

三维视频显微镜型号 Zeiss Smartzoom 5 软件具有景深扩展和3D重构功能。

扫描电镜能谱型号 (1)Tescan Vega III, 测试条件:电压:15kV,工作距离:15mm,能谱仪型号:Bruker XFlash 1150,收集时间:60s;(2)Phenom Pro台式扫描电镜,测试条件:电压

15 kV,低真空模式,image或point电子束流,背散射电子(BSE)探测器成分模式(Full)成像。

拉曼光谱仪型号:Renishaw InVia;测试条件:Laser 532nm, Laser power 0.5~5%, Accumulations 2, Exposure time :10s。

X射线衍射仪型号 (1)日本理学D/max-rB,测试条件:电压:40kV,电流:40mA,Cu靶,扫描范围:2~70°;(2)Bruker D8 Discover,测试条件:电压:40kV,电流:40mA,Cu靶,扫描范围:5~105°。

三、结果与讨论

对青铜锈蚀样品截面进行三维视频显微镜、金相显微镜和扫描电镜观察,发现锈层结构可以分为两类:Ⅰ类锈蚀:锈层表面光滑,呈现不同颜色,包括绿色、蓝色、灰绿色、深灰色、金属灰色等,表面具有一定光泽。锈蚀向内生长,保留了器物原始表面,并对金属具有一定保护性(图一、二);Ⅱ类锈蚀:器物原始表面被破坏,锈蚀呈瘤状,尺寸不一,有的密集分布于器物周身各处,有的零星分布,凸出于器表(图三、四)。

(一) Ⅰ类锈蚀

1. 显微观察

显微镜观察表明青铜器表面已矿化,可观察到铸造组织树枝晶假晶(图五、六)。根据三维视频显微镜、金相显微镜和扫描电子显微镜观察结果,可知此类锈蚀一般可分为两层:

(1)非金属层,具有不同颜色,约8~57微米厚,表面上可观察到原金属组织的“假晶”,能够保留青铜器的原始表面(图七B层);

(2)过渡层,形状与厚度不规则, α 相发生锈蚀,原位沉积($\alpha+\delta$)共析体保留下来(图七C层)。

B、C两层均为原位锈蚀。由SEM图片可知,并非所有的样品锈层都具有非金属层(B层),如图七-4~6;同时,有些样品也不具有过渡层(C层),非金属层之下即为合金,如图七-1~2。此外,还有一些样品出现了其他种



图一 类锈蚀
(M126:10 铜卣)



图二 类锈蚀
(M28:173 铜尊)



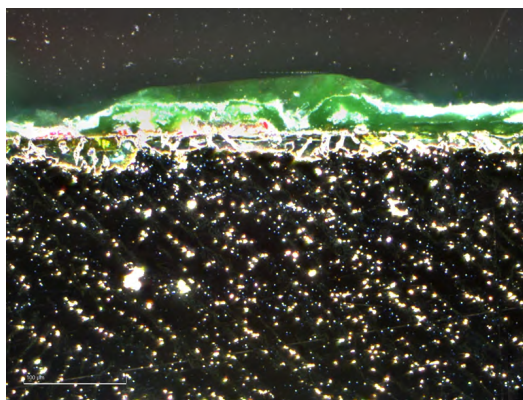
图三 类锈蚀
(M86:6 铜尊)



图四 类锈蚀
(M23:4簋)



图五 三维视频显微镜观察到的 类锈蚀表面树枝晶假晶(样品M111:67)



图六 三维视频显微镜观察到样品截面两层锈蚀,表层为绿色锈蚀物,之下为原位锈层,可见树枝晶假晶(样品M111:84)

类的锈层,一类是在非金属层之上再沉积一层锈蚀,锈层表面粗糙,厚度不均匀,往往混合着土壤颗粒,如图七-5、图七-7;另一类是由于表面裂隙、孔洞等缺陷,局部锈蚀继续向内发展,深入合金内部,或发生晶间腐蚀,如图七-8~9。

利用Image J软件对样品锈层进行测量可知,不同墓葬出土的青铜样品非金属层(B层)厚度不同,如图七-1~3,B层厚度从8~57微米不等;同一墓葬出土的不同青铜器原位锈层可能相差较大,如图七-4~6,M111:84与M111:67出土于同一墓葬,但原位锈层厚度不同(22~190微米),即使是同一件器物,其表面原位锈层厚度也有差异(图七-4~5、图七-9)。总体而言,非金属层在同一件器物上的厚度相对均匀,在不同器物上厚度有差异,而过渡层在同一件器物上出现不均匀现象,不同器物上厚度相差较大。

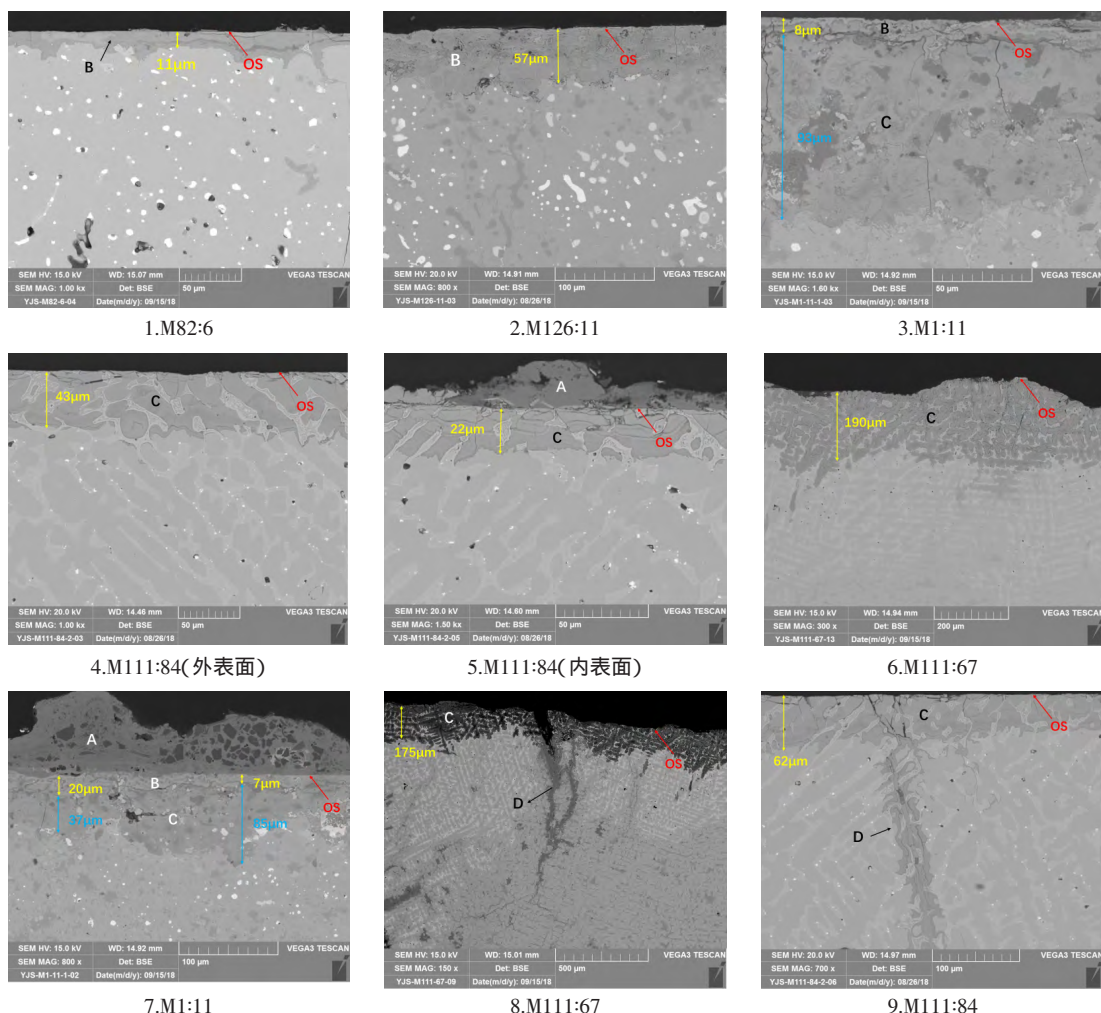
过渡层在同一件器物上出现不均匀现象,不同器物上厚度相差较大。

2.成分结构分析

(1)成分分析

利用SEM-EDS对9个叶家山青铜器样品截面的锈层进行元素分析。根据分析结果可知,非金属层主要元素为Sn,其次是Cu,还含有少量Pb、Fe、Si、Al等元素,相对于内部金属,Cu/Sn比值较低;过渡层Cu/Sn比值较外层高,但仍低于金属,Cu/Sn比值由外向内增高(图八、九)。最外层锈蚀Cu/Sn比值一般在0.1~0.8之间。样品表面上可观察到原金属组织的“假晶”,原有金属组织成分已发生了变化,青铜铸造组织中 α 相和($\alpha+\delta$)共析体假晶成分相似(表一,图一〇)。

(2)物相分析



图七 叶家山青铜器 类锈蚀锈层结构

(A层为表面沉淀锈蚀,B层为原位锈层,C层为过渡层,D层为金属内部锈蚀;OS表示青铜器原始表面)

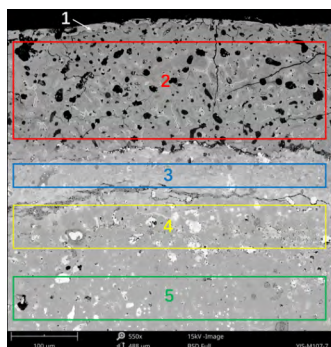
对4件具有 类锈蚀特征的青铜器样品进行XRD分析,其中对1件样品(M111:67)表面锈层进行XRD微区分析,用手术刀对另外3件青铜器样品(M1:25-2、M82:4、M126:12)表面的非金属层刮取粉末或小碎块样品,再利用粉末衍射进行半定量分析。分析结果可知,样品表面非金属层主要包含:锡石(SnO_2)、孔雀石 $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ 、赤铜矿(Cu_2O)、黑铜矿(CuO)。其中 SnO_2 含量约占48%以上,此外, SnO_2 的衍射峰弥散宽化,说明 SnO_2 晶粒尺寸较小(图一一)。

另外,还在1件样品中发现了含氯锈层。

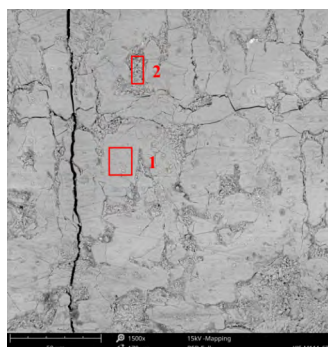
M107:7样品表面发现点状亮绿色粉末锈蚀(图一二)取表面粉末样品进行拉曼光谱分析,判断结果为斜氯铜矿和氯铜矿 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]^{[26]}$,谱峰位置分别为:斜氯铜矿:119、141、365、420、447、515、583、801、845、897、910、928、970、3311、3355、3441 cm^{-1} ;氯铜矿:120、147、360、511、817、911、974、2914、3352、3438 cm^{-1} 。此外,对样品截面进行SEM-EDS分析,在非金属层和过渡层之下,合金层之上,存在一层含氯层(图八3层、图一三红色锈蚀区域),氯离子平均含量为3.7wt%。这一现象说明,表面锈层虽然看似稳定,但其下层很可能存在含氯锈

表一 叶家山青铜器锈蚀表层“假晶”元素分析

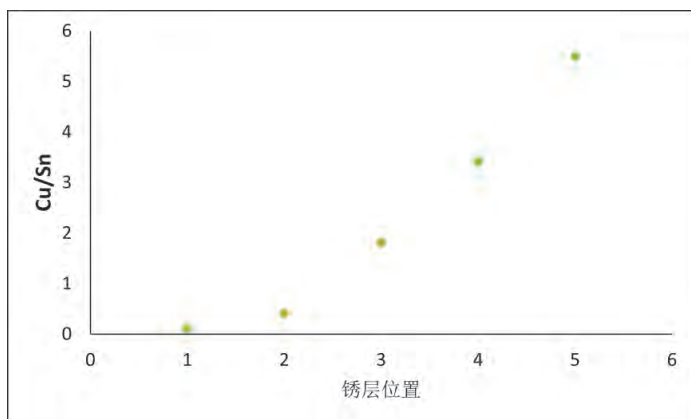
位置/元素	O	Sn	Cu	Pb	Fe	Si	Mg	Al
1 表面 α 相假晶	50.3	30.0	7.0	4.8	2.8	2.7	1.2	1.2
2 表面($\alpha+\delta$)共析体假晶	48.8	33.4	5.4	4.7	2.8	2.7	1.2	



图八 M107:7样品SEM照片 (1为最外层非金属层 2为过渡层 3、4分别为过渡层下层锈蚀 5为金属层)



图一〇 M111:67样品表面SEM观察 α 相和($\alpha+\delta$)共析体假晶 二者成分相似



图九 样品M107:7 Cu/Sn由外向内比值增加,最外层含Sn量最大,含Cu量最小(根据图八能谱分析)

蚀,会影响器物的稳定性。

(二) 类锈蚀

通过长期观察和监测发现,此类锈蚀稳定性较好。

1. 显微观察

通过三维视频显微镜对叶家山青铜器类锈蚀样品的表面和截面观察可知,瘤状锈直径可达2厘米,表面一般呈浅绿、黄绿色。根据锈层结构的不同,可将瘤状物分为两类:A

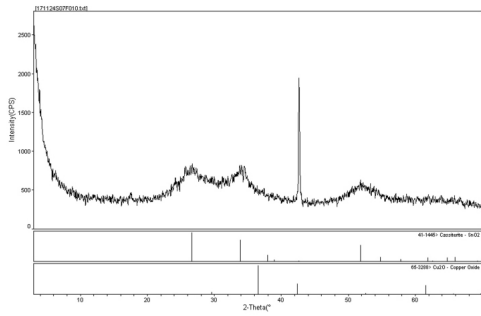
类表面覆盖一层浅绿色或浅蓝色锈层,厚度约20~380微米,内层主要为红褐色锈蚀,锈层厚度不均匀,占据瘤状物的主体部分,内部夹杂少量绿色锈蚀,呈层状分布,整体锈层较为密实,有一定的机械强度,不易去除(图一四、一五);B类瘤状物表面仍可观察到均匀的浅绿色锈层,表层下亦可见红褐色锈蚀,但与A类不同的是,内部为大量蓝绿相间的锈层,锈层间距离约0.3~1.4毫米,整体锈层相对疏松,机械强度较差(图一六)。

2. 成分结构分析

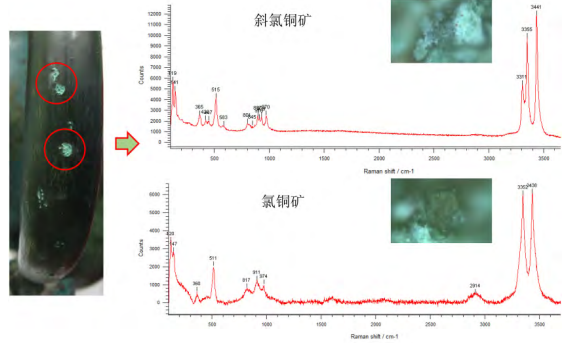
利用SEM-EDS、Raman、XRD对样品分析可知,两类瘤状物锈蚀的组成成分种类相似,主要元素成分包括O、Cu、Sn,表层锈蚀还包含少量Si、Al、Fe、Mg等土壤元素。主要物相包括孔雀石、蓝铜矿、赤铜矿、锡石。但两类瘤状物的锈蚀种类组成比例有一定差异,A类表层浅绿色锈主要由孔雀石、蓝铜矿、锡石组成,XRD、Raman结果与SEM-EDS结果吻合(图一七、一八;表二、三)。部分样品表层锈中还发现铸造组织($\alpha+\delta$)共析体的假晶,含锡量高达53.6%,如表二、图一八中点5分析结果,说明表层锈蚀局部发生了

原位腐蚀,铜流失,锡保留了下来,在一定程度上保留了原始表面。内层红褐色锈蚀主要由赤铜矿形成,含量可达47%(表三),并夹杂少量孔雀石。B类瘤状物表层与A类类似,内部呈层状结构,主要成分是孔雀石、蓝铜矿和锡石,及少量赤铜矿(见表三、图一九、二〇)。

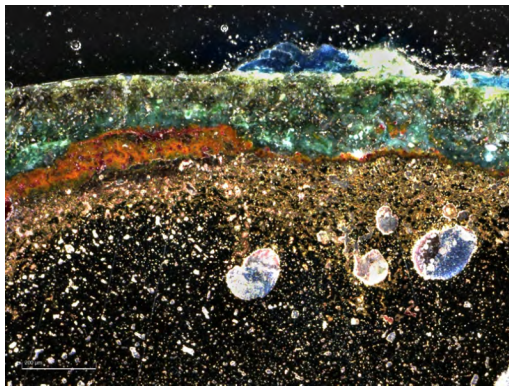
样品M109:7绿色锈蚀拉曼图谱谱峰为:151、181、220、270、355、431、536、717、755、1058、1098、1375、1492、3319、3381 cm^{-1} ,判断



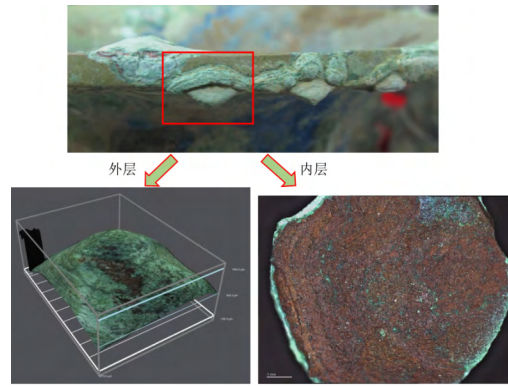
图一— 叶家山青铜器 类锈蚀非金属层 XRD分析结果(样品M126:12)



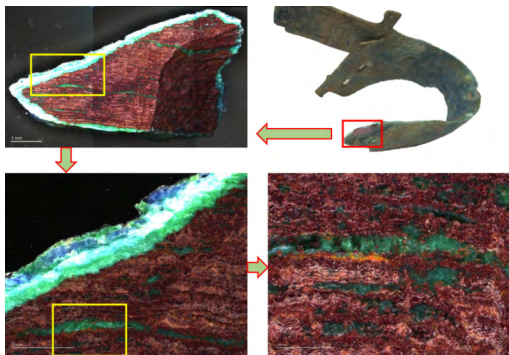
图一二 提梁卣(M107:7)提梁上浅绿色点状锈及其拉曼分析结果



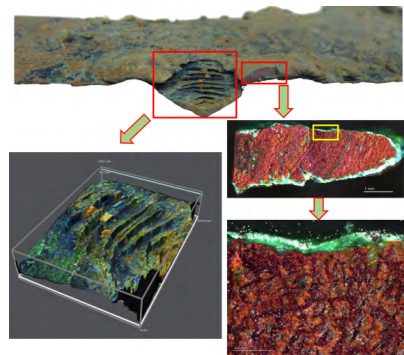
图一三 M107:7样品矿相照片(红色锈蚀区域为含氯层)



图一四 类锈蚀(A类瘤状物)(M86:6铜尊)



图一五 类锈蚀(A类瘤状物)(M8:23-1铜戈)



图一六 类锈蚀(B类瘤状物)(M15:11铜戈)

为孔雀石。蓝色锈蚀拉曼谱峰为114、155、179、332、401、542、762、837、941、1097、1430、1579、3427 cm^{-1} ,判断为蓝铜矿。红色锈蚀拉曼谱峰为52、109、147、192、202、219、404、469、625 cm^{-1} ,判断为赤铜矿(见图一九)。

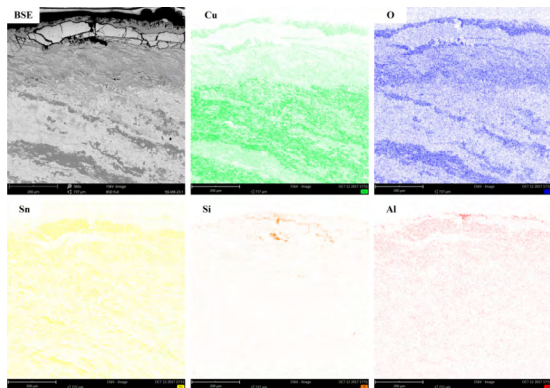
(三)讨论

1.锈层结构

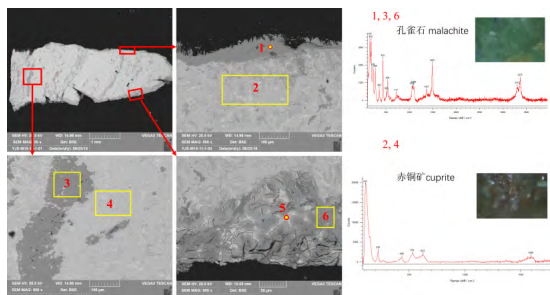
(1) 类锈蚀

总结以上分析结果可知,叶家山青铜器类锈蚀从外向内主要包含以下4层:

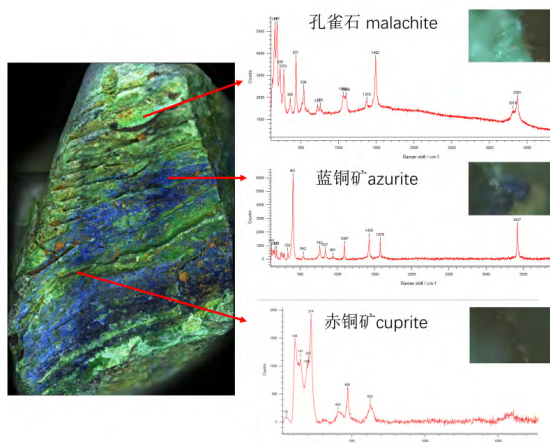
A.最外层沉积锈蚀,在原位锈层之上,锈层表面粗糙,厚度不均匀,经常混合着土壤颗粒



图一七 类锈蚀(A类瘤状物)SEM-EDS面扫描结果(样品M8 23-1)



图一八 类锈蚀(A类瘤状物)SEM照片及拉曼分析结果(样品M15:11)



图一九 类锈蚀(B类瘤状物)拉曼分析结果(样品M109:7)

粒,主要成分是铜的碱式碳酸盐,包括孔雀石、蓝铜矿等(图二一 A层);

B.非金属层,具有不同颜色,约8~57微米厚,表面上可观察到原金属组织的“假晶”,能

表二 类锈蚀(A类瘤状物)SEM-EDS分析结果(样品M15:11)

分析位置	元素分析					
	O	Cu	Sn	Al	Si	
1	33.2	64.5		0.6	1.7	图一八
2	15.3	71.1	13.3		0.3	
3	31.7	68.3				
4	12.5	74.9	12.6			
5	15.2	30.3	53.6		0.8	
6	13.8	74.7	11.5			

表三 叶家山青铜器表面瘤状物锈蚀XRD分析结果

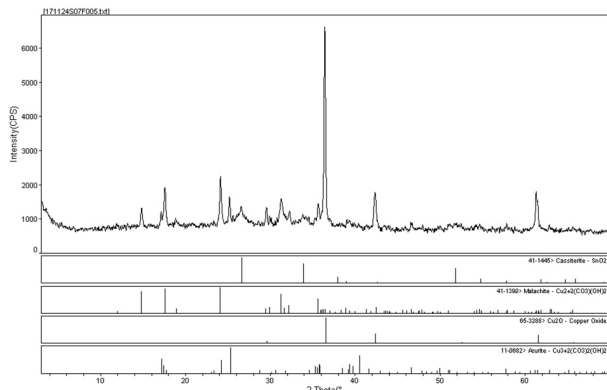
样品编号	样品名称	样品描述	XRD 分析结果	XRD 图谱
M8:23-2	铜戈	瘤状物,表层及内层灰白色锈蚀粉末,十分疏松	锡石 19%,孔雀石 38%,赤铜矿 21%,蓝铜矿 23%	图二〇
M15:11-1	铜戈	大型瘤状物,层状结构	锡石 26%,孔雀石 38%,赤铜矿 36%	
M86:6	铜尊	大、小型瘤状物	锡石 19%,孔雀石 35%,赤铜矿 47%	

够保留青铜器的原始表面。化学成分主要包含Sn,其次是Cu,还含有少量Pb、Fe、Si、Al等元素,Cu/Sn比远低于内部金属,主要由SnO₂组成(图二一 B层);

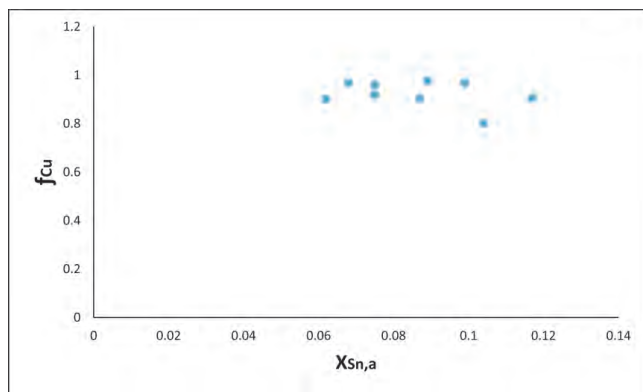
C.过渡层,形状与厚度不规则,α相发生锈蚀,原位沉积(α+δ)共析体保留下来。Cu/Sn比值高于非金属层,低于内部金属(图二一 C层);

D.内层局部锈蚀,延伸至金属内部,由表面裂隙、孔洞等缺陷造成,或合金内晶间腐蚀(图二一 D层)。

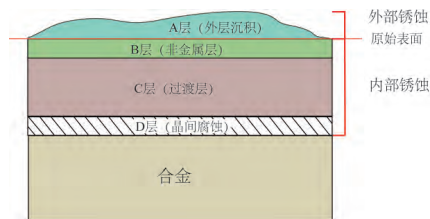
对比前人研究结果,叶家山青铜器锈层结构有一定差异。部分样品最外层即为过渡层(C层),未发现非金属层(B层),而前人研究中一般都含有非金属层。此外,A、D两锈层随着样品而发生变化,有些样品不具有这两层锈蚀。L. Robbiola和O.Oudbashi将这两层锈蚀归入类锈蚀的亚型。一般而言,B、C两锈层锈是类锈蚀的主要结构特征,具有普遍意义。但并非所有样品都同时具有B层和C层。



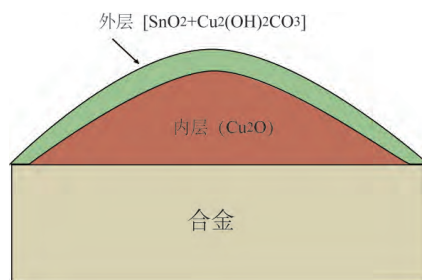
图二〇 类锈蚀(瘤状物)表层XRD分析结果
(样品M8:23-2)



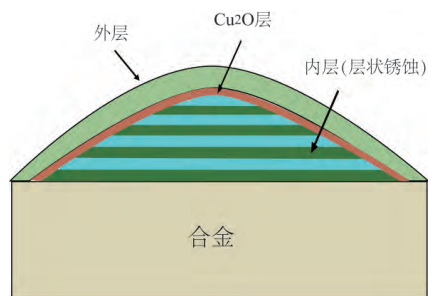
图二三 类锈蚀外层中铜的溶解系数(f_{Cu})与Sn在合金中的原子比例($X_{Sn,a}$)的关系图



图二一 类锈蚀锈层结构



1. A类瘤状物



2.B类瘤状物

图二二 类锈蚀锈层结构

少数样品在过渡层下还存在一层“含氯层”(如图一三), R. J. Gettens^[27]、周忠福在青铜器类锈层上发现了类似现象。这对青铜器保护工作者具有较大意义, 青铜器有害锈是评估器物稳定性及其保护方法选择的重要指标, 一般而言, 保护者较多关注青铜器表面已形成的含氯锈蚀 $[Cu_2(OH)_3Cl]$, 但对于青铜器内层锈蚀情况不够重视, 主要受限于分析检测方法。此现象说明对于类高锡锈蚀, 也应关注器物的稳定性。

(2) 类锈蚀

叶家山青铜器表面类锈蚀(瘤状物)可分为两类。A类瘤状物可分为两层, 外层覆盖于表面, 多呈浅绿色或黄绿色, 同一样品上锈

层厚度均匀, 约20~380微米。主要元素包含O、Cu、Sn和少量Si、Al、Fe、Mg等土壤元素, 主要由孔雀石、蓝铜矿和锡石组成; 内层, 锈蚀厚度不均匀, 呈瘤状, 红褐色, 主要成分是 Cu_2O , 及少量 SnO_2 和孔雀石(图二二, 1)。B类瘤状物也可分为两层, 外层与A类瘤状物类似, 内层由多层不同颜色的锈层叠压形成, 层与层之间距离约0.3~1.4毫米, 主要由孔雀石、蓝铜矿和锡石, 及少量赤铜矿组成(图二二, 2)。

叶家山青铜器表面的瘤状物锈蚀与L. Robbiola所研究的帽状物(limpets)、瘤状物(buboes)等类腐蚀类似, 但不含有Robbiola总结的含氯“内层”。D. A. Scott^[28]、Robbiola还指出在类腐蚀中, 由于 Cu_2O 锈蚀内部存在

裂隙,会形成新的腐蚀界面,导致二价铜离子化合物与Cu₂O层交替出现,有时还会周期性出现,最后导致整体矿化。这种腐蚀现象与叶家山B类瘤状物类似。

2. 铜的流失程度

由上可知,类锈蚀层中铜低锡高,铜发生了流失。为了描述这一锈蚀现象,了解铜的流失程度,将铜的流失程度与锡在合金中的原子比例($X_{Sn,a}$)相关联。L. Robbiola、Oudbashi均使用了这种方法计算合金中铜的流失现象。铜在外层的溶解因子 f_{Cu} 可用下式表示,假设锡的溶解相对于铜的溶解可忽略:

$$f_{Cu} = 1 - \frac{\left(\frac{X_{Cu,p}}{X_{Sn,p}}\right)}{\left(\frac{X_{Cu,a}}{X_{Sn,a}}\right)}$$

p和a分别指外部钝化层和合金, X_{Sn} 和 X_{Cu} 分别表示Sn和Cu的含量百分比(假设 $X_{Sn,a} + X_{Cu,a} = 1$,其余元素忽略)。由公式可知,理论情况下,如果合金与锈层中的Cu/Sn比值相同,那么 $f_{Cu} = 0$,如果锈层中的铜全部流失,则 $f_{Cu} = 1$ 。

对叶家山9个青铜器样品进行了SEM-EDS分析,分别获得其合金与锈蚀成分,再根据以上公式计算可知,9个样品锈层的 f_{Cu} 值为0.80~0.98,标准方差为 0.92 ± 0.05 ,高于O. Oudbashi^[11]计算所得 f_{Cu} 值 0.89 ± 0.05 。L. Robbiola指出,对于单相合金而言, f_{Cu} 几乎是个定值(0.94 ± 0.04)($X_{Sn,a} \leq 0.08$),而在两相合金($X_{Sn,a} > 0.08$)中, f_{Cu} 值会下降。由此说明,铜的溶解与铜的固溶体(α 相)紧密相关,即合金中 α 相含量越高,Cu在腐蚀环境中的流失就越严重。但通过对叶家山青铜器类锈蚀的分析可知(图二三),在 $X_{Sn,a} > 0.08$ 的合金中, f_{Cu} 值没有明显下降趋势,因此铜的溶解与铜的固溶体含量相关的说法还需进一步深入探讨。

图二三表示了9个具有类锈蚀的青铜样品锈层的铜流失系数(f_{Cu})与Sn在合金中的原子比例($X_{Sn,a}$)二者之间的关系。由图可知, f_{Cu} 值有一定的波动范围,并非是一个定值, f_{Cu} 与 $X_{Sn,a}$ 之间未发现明显的规律,即锈层中铜的流

失程度与合金中的锡含量不存在明显的规律。

四、叶家山青铜器锈蚀的形成过程

两种锈蚀结构都与铜的选择性腐蚀有关,当铜和锡的溶解速率较低时,会形成一个保护膜,形成富锡的类锈蚀。当铜和锡的腐蚀速率较高时,无法形成保护性锈蚀层,形成类腐蚀。

1. 类锈蚀的形成

R. J. Gettens首先提出了选择性腐蚀机理(selective corrosion),选择性腐蚀指青铜器中的铜先发生腐蚀,造成铜流失,锡沉淀下来,迅速形成 $Sn(OH)_4$,迅速脱水后,形成 SnO_2 ,填补了流失的铜。这个过程体积没有发生变化,使得原始表面保留下来,形成紧实而坚硬的表面层。L. Robbiola、P. Piccard指出 SnO_2 和 Cu_2O 在298K条件下的吉普斯自由能分别为-519和-146kJ·mol⁻¹,因此 SnO_2 比 Cu_2O 更易形成, SnO_2 在没有络合有机物存在时,在较大的pH区域内都十分稳定。锈蚀在形成过程中,第一阶段形成了富锡的钝化膜,当锈蚀层到达一定厚度时,锈蚀速度就会下降。第二阶段锈蚀不断增长,至达到与环境平衡。

孙淑云等^[29]、周忠福研究了古代铜镜表面高锡锈层的锈蚀过程,表明反应过程经历了氧化—络合—水化—水解—凝胶析出—脱水等一系列过程,指出含氧地表渗透水与腐殖酸胶体溶液共同作用于铜镜表面,使Cu与Sn发生氧化,腐殖酸具有较强络合铜与铜的氧化物的能力,而锡与锡的氧化物不被络合,从而铜流失,锡相对富集于表面。锡氧化后生成 SnO 和 SnO_2 ,当遇到溶液中的碱时,生成相应亚锡酸盐和锡酸盐,亚锡酸盐被进一步氧化为锡酸盐。锡酸盐水解生成氧化锡凝胶($SnO_2 \cdot XH_2O$),脱水后形成 SnO_2 的细晶粒。

2. 类锈蚀(瘤状物)的形成

类锈蚀(瘤状物)的形成是由金属局部发生剧烈氧化导致,这与埋藏环境腐蚀性较

强或合金内部的不均匀性(包括孔洞、缺陷等物理不均匀性和化学成分、合金组织的不均匀性)有关。第一阶段,合金快速发生溶解,阻止了锡的化合物的稳定形成,导致铜离子的局部富集,形成 Cu_2O 和铜的二价盐类,也导致器物原始表面的破坏。器物局部由于孔洞、缺陷等不均匀性导致局部环境腐蚀性较强,发生小阳极和大阴极组成的电化学反应,从而导致锈蚀继续发生;第二阶段,表面锈层不断加厚,阻碍了金属的进一步溶解,溶解速度减缓。张晓梅等指出 Cu_2O 由于溶解而会留下孔洞,在有龟裂、孔洞的区域比别的地方腐蚀得快,从而产生瘤状腐蚀物。局部环境的变化也导致铜离子的迁移与沉积过程的交替进行,这就出现了锈蚀产物相互交错情况,生成层状锈层的现象。

五、结语

通过对叶家山出土青铜器锈蚀的表面形貌、化学组成、物相结构等方面的科学分析,将锈蚀产物分为两种类型,并研究了不同类型锈蚀的锈层结构,进而探讨了两类锈蚀的形成机理。这对评估青铜器的保存现状及稳定性具有重要意义,也为青铜器保护方法的选择与保护方案的制定提供依据。

附记: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”研究成果;得到2017年度国家社会科学基金重大项目支持(项目编号:17ZDA219)。本文在样品分析检测、撰写和研究过程中得到了中国国家博物馆潘路研究员、韩英副研究员,山东大学历史文化学院马清林教授的帮助和指导,在此表示诚挚的感谢!

注释:

[1]国家文物局博物馆与社会文物司《博物馆青铜文物保护技术手册》文物出版社,2014年,第88~93页。

[2]W. T. Chase, U. M. Franklin, Early Chinese black mirrors and pattern-etched weapons, *Ars Orientalis*, 1979(11): 215-258.

[3]L. Robbiola, C. Fiaud, Basic structure of passive layers of Cu-Sn alloys applied to patinas of archaeological bronzes, *International Conferences Electron Microscopy - ICEM 13*, Paris, 1994, July: 17-22.

[4]L. Robbiola, L.P. Hurtel, Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze; the example of two Roman half-length portraits, in *Metal 95*, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, ed. by I.D. MacLeod, S.L. Penneec, L. Robbiola (James & James, London.) 1997: 109-117.

[5]L. Robbiola, J. M. Blengino, C. Fiaud, Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys, *Corrosion Science*, 1998, 40 (12): 2083-2111.

[6]王昌燧、徐力、王胜君等:《古铜镜的结构成份分析》《考古》1989第5期。

[7]王昌燧、陆斌、刘先明等:《古代黑镜表层 SnO_2 结构成分研究》《中国科学(A辑)》1994年第2期。

[8]吴佑实、王昌燧、范崇政等:《“黑漆古”耐腐蚀机理探讨》《物理学报》1992年第1期。

[9]周忠福:《高锡青铜“漆古”层形成机理》,北京科技大学博士论文,1998年。

[10]P. Piccardo, B. Mille and L. Robbiola, Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes, *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*, 2007:239-262.

[11]O. Oudbashi, A. Hasanpour, P. Davami, Investigation on corrosion stratigraphy and morphology in some Iron Age bronze alloys vessels by OM, XRD and SEM - EDS methods, *Applied Physics A*, 2016, 122:262.

[12]金普军、秦颖、胡雅丽:《九连墩墓地1、2号墓出土青铜器上锈蚀产物分析》《江汉考古》2009年第1期。

[13]R. J. Gettens, Some observations concerning the lustrous surface on ancient eastern bronze mirrors, *Technical studies in the Field of Fine Arts*, 1934, 3: 29-67.

[14]张晓梅、原思训、刘煜:《周原遗址及弓鱼国墓地出土青铜器锈蚀研究》《文物保护与考古科学》1999年第2期。

[15]张晓梅、原思训、刘煜等:《周原遗址及(弓鱼)国墓地出土青铜器保存状况及埋藏环境调研》《考古学研究》2000年,第187-209页。

[16]周浩、祝鸿范、蔡兰坤:《青铜器锈蚀结构组成及形态的比较研究》《文物保护与考古科学》2005年第3期。

[17]湖北省文物考古研究所、随州市博物馆:《湖北随州叶家山M65发掘简报》《江汉考古》2011第3期。

[18]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》《文物》2011年第11期。

[19]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》《江汉考古》2014年第5期。

[20]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》,北京科技大学博士论文,2015年。

[21]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》,《南方文物》2016年第1期。

[22]郁永彬、陈建立、常怀颖等:《湖北随州叶家山西周墓地M28出土铜铎相关问题研究》,《江汉考古》2016年第5期。

[23]Di Mu, Wugan Luo, Fengchun Huang, et.al. The bronze artifacts from the Yejiashan site and the political presence of the Zhou dynasty in the middle Yangtze Plain: an application of lead isotope analysis, *Archaeological Anthropological Sciences*, 2018(10):1547 - 1555.

[24]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》,《江汉考古》2012年第2期。

[25]李玲、谭文:《叶家山西周早期曾国墓地出土青铜罍的保护修复》,《江汉考古》2016年第4期。

[26]H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers, Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, *Royal Society of Chemistry*, 2005, 5.

[27]R. J. Gettens, Tin-oxide patina of ancient high-tin bronze, *Bulletin of the Fogg Art Museum*, 1949, 11 (1): 16-26.

[28]D. A. Scott, Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities, *Studies in Conservation*, 1985, 30(2):49-57.

[29]孙淑云、马肇曾、金莲姬等:《土壤中腐殖酸对铜镜表面“黑漆古”形成的影响》,《文物》1992年第12期。

Study on Corrosion Structure of Bronze Artifacts from Yejiashan Cemetery in Hubei Province

Liu Wei, Li Ling, Wei Yangbo, Chen Jianli

(Beijing 100871) (Wuhan, Hubei 430077) (Wuhan, Hubei 430077) (Beijing 100871)

Abstract: The corrosion structure of the bronze artifacts from Yejiashan Cemetery, Suizhou city, Hubei province were studied by optical microscopy, scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The results indicated there were two types of corrosion structures. Type I corresponds to a four-layered structure including an external layer, a non-metallic layer, an altered layer and an intergranular corroded layer. The original surface was kept. The thickness of the non-metallic layer is 8~57 μm , and the pseudocrystal of the alloy can be observed on the surface. The main component is tin oxide and some copper salts. In the altered layer, α phase corroded preferentially and $(\alpha+\delta)$ eutectoid was preserved. Type II consists with two layers with light green colored outer layer and red brown or green and blue colored inner layer. The original surface has been destroyed. The major corrosion products include tin oxide, malachite, azurite and cuprite. The formation mechanisms of the two types of corrosion structures were also discussed.

Keywords: Yejiashan; corrosion structure; SnO_2 ; type I corrosion; corrosion nodule

(责任编辑、校对: 陈丽新)

(上接第 115 页)

Average Life Expectancy and the Usage of Life Table Method in Archaeology

Song Xianjie (Zhengzhou, Henan 450001)

Abstract: Average life expectancy is a key measurement index of the level of death of population. This paper first introduces the concept of average life expectancy and the principle of making life table. The paper takes Wangyin site as an example to introduce the procedure of compiling life tables and explain the survival rate function and its mathematical meaning of the average life expectancy. Finally, we discuss the application of the average life expectancy in archeology. Using this method, we can not only explore the social-economic status of people in the Neolithic Age, but also study the growth rate of pre-historic population as well as other social phenomena.

Keywords: average life expectancy, life table, survival probability, survival function, Wangyin site

(责任编辑、校对: 段姝杉)