

文章编号:1005-1538(2018)03-0061-14

汉代铜镜显微组织腐蚀现象的比较分析 ——以安吉上马山及临淄出土为例

张予南¹,崔剑锋¹,白云翔²,田正标³(1. 北京大学考古文博学院,北京 100871; 2. 中国社会科学院考古研究所,北京 100003;
3. 浙江省文物考古研究所,浙江杭州 310014)

摘要:利用体式显微镜、金相显微镜及扫描电镜-能谱对17面浙江安吉上马山及山东临淄汉代铜镜进行取样观察、检测,对二者进行比较分析。结果表明,上马山铜镜表面保存状况较好,类似黑漆古,内部为 α 相优先腐蚀,临淄铜镜表面腐蚀严重,为 Cu_2O 与二价铜的碱式矿化物沉积,内部主要为 δ 相优先腐蚀。利用Pourbaix图可以对两类腐蚀现象所处环境进行讨论,结果表明高锡铜镜基体在不同环境中存在 α 相或 δ 相优先腐蚀的现象,并与基体外部不同锈蚀相对应。此结果对研究不同环境中高锡青铜基体的微观及宏观腐蚀情况有参考价值。

关键词:铜镜;腐蚀; α 相; δ 相**中图分类号:**K876.41 **文献标识码:**A

0 引言

一般而言,以铜镜为代表的高锡铸造青铜器微观组织主要由 α 固溶体及 $(\alpha + \delta)$ 共析体构成。其中 α 相为Sn在Cu中的置换固溶体,面心立方结构; δ 相以 $Cu_{31}Sn_8$ 电子化合物为基,密排六方体^[1]。由于成分及结构不同,两相区在相同的埋藏环境中往往具有不同的腐蚀情况,存在其中一相优先腐蚀的现象。目前,已有许多学者关注到这一问题,并结合宏观腐蚀状况、保存环境等进行了论述。

以ROBBIOLA L为代表的西方学者普遍将青铜腐蚀分为两种类型:第一类(光洁型)器型保存完好,具有两层腐蚀结构,外层存在土壤元素,Cu/Sn比值较低;内层仅有氧化物及水合物,Cu/Sn比值稍高,腐蚀过程由Cu离子向外迁移主导;第二类(粗糙型)器物原始表面被破坏,具有三层腐蚀结构,最外层为土壤成分及二价铜化合物,中间层为 Cu_2O ,内层为合金基体,存在Cu元素流失,Sn元素富集的现象和大量Cl⁻离子,腐蚀过程由阴离子迁移控制,与“青铜病”有关^[2-3]。除外层腐蚀产物以外,对于金属基体的内部腐蚀现象,CHASE^[4]提及上述两类腐蚀分别对应于 α 相及 δ 相优先腐蚀。在海水环

境中,TAYLOR等^[5]认为 α 及 δ 相优先腐蚀的现象分别与富氧及缺氧环境有关。结合以上两类腐蚀现象及其腐蚀理论,罗武干等^[6]、黄宗玉等^[7]分别对湖北省出土青铜器及秦始皇兵马俑青铜兵器的腐蚀情况进行分析,认为 α 相严重腐蚀指向少氯的保存环境。

与之对应,中国研究者针对具体情况,大多单一关注于 α 相或 δ 相优先腐蚀情况,据此提出腐蚀理论。对于 δ 相优先腐蚀现象,刘煜等^[8]、周浩等^[9]在对天马-曲村商代晋国墓地等出土青铜器样品的研究中认为,一般而言,由于Sn原子较易被氧化,首先从高锡 δ 相开始发生晶间腐蚀,共析体内由于晶界较多,比纯 δ 相更易发生腐蚀。吴佑实等^[10]利用量子力学方法,证明 α 相中Cu原子的表面化学吸附活化能和电化学反应活化能均高于 δ 相,因此后者受氯离子腐蚀较快。

对于 α 相优先腐蚀现象,汤琪等^[11]将高锡青铜试样置于模拟地下水溶液中,发现腐蚀沿 α 与 δ 相界面进行,前者优先腐蚀。王宁等^[12]利用电化学方法记录模拟青铜样品在典型电解质及土壤溶液中的腐蚀行为,发现 α 相含量越高,铜锡合金越容易发生腐蚀,结论为 α 相组织比 δ 相及其共析体相更易发

收稿日期:2017-05-16;修回日期:2017-10-23

基金项目:国家社科基金重大项目资助(16ZDA144)

作者简介:张予南(1992—),女,北京大学考古文博学院博士研究生,研究方向为科技考古,E-mail:1501110797@pku.edu.cn

通讯作者:崔剑锋,E-mail:cuijianfeng@pku.edu.cn.

生腐蚀。由于古代黑漆古铜镜的主要特征为 α 相优先腐蚀,也有研究者从这一角度进行解释。如范崇正等^[13,14]通过 XRD 检测提出, α 相首先腐蚀可能是导致铜镜表面富锡的原因之一,这一过程使得原电池无法形成,防止了电化学腐蚀。利用价电子结构解释其原理为, δ 相铜锡合金与 SnO_2 相界面上存在重合位置点阵结构,使相界面上 Cu 原子能量降低,增加了 δ 晶粒的耐腐蚀性^[15]。孙淑云等^[16]还提出,南方土壤中富含的腐殖酸可能导致铜的氧化产物首先流失,造成“黑漆古”铜镜表面锡的富集。

黄宗玉等^[17]在对楚国青铜剑簇的研究中,也认为 Cu 比 Sn 更易与土壤中腐殖酸络合而流失,因此富 Sn 的 δ 相不易腐蚀。

在上述研究中,对青铜相区显微组织腐蚀现象的描述或在整体研究中一笔带过,或集中于对模拟环境及理论模型的探讨。为进一步针对性探究高锡铜镜内部相区优先腐蚀现象及宏观腐蚀情况的特点,本研究尝试将安吉上马山及临淄地区出土共 17 面高锡铜镜(表 1)进行比较观察,以讨论不同环境中高锡青铜基体的微观及宏观腐蚀情况。

表 1 样品基本信息

Table 1 Basic information of samples

安吉上马山铜镜		临淄铜镜		
原编号	出土位置	原编号	出土位置	器物名称
ASM01	D70M3:1	LZ01	光明二期工程石鼓村 M26:1	草叶纹镜
ASM02	D135M1:1	LZ02	淄江 D 组 M40:1	匕形缘连弧纹镜
ASM04	D143M5:1	LZ03	临淄淄江 D 组范家 M131:1	山字花叶纹镜
ASM05	D136M1:1	LZ04	光明二期采集:01	蟠螭纹镜
ASM06	D104M1:7	LZ05	光明二期石鼓村 M27:1	四乳蟠螭纹镜
ASM07	M78:7	LZ06	范家采:02	三弦钮连弧纹镜
ASM08	M66:18	LZ07	棕榈城 M465:3	素面镜残片
ASM09	D27M17:2	LZ08	棕榈城 M271:1	鼻钮素面镜
ASM10	D30M2:4			

其中,上马山墓群位于浙江省安吉县安吉古城西北,2007 年至今进行抢救性发掘,共清理墓葬 531 座,墓葬时代上迄西周,下至汉晋,各墓群墓葬时代与古城存续时代基本对应。主体为汉代竖穴土坑墓 422 座,可分为汉式墓和楚式墓两类。墓葬均分布在海拔 10~20m,相对高度 10m 左右的低矮土岗上,外观类似馒头性土墩^[18]。参考《安吉县志》,安吉古城所在的递铺镇土壤主要类型为潮土中的清水沙、泥沙土,安吉其他地区的土壤类型还包括红壤及黄壤^[19]。红壤及黄壤为铁铝土类型,前者有机质通常在 2% 以下,腐殖质组成以 FA 为主,富铝化作用显著,表土及心土 pH 为 5.0~5.5,底土 pH 为 4.0,黏土矿物以高岭石为主;后者有机质含量可达 50~200g/kg,pH 为 4.5~5.5,腐殖质组成以 FA 为主,黏土矿物以蛭石为主^[20]。安吉地区山地主要由花岗岩和砂岩的酸性岩构成,发育在这类酸性岩山区河流沉积母质上的潮土呈微酸性,pH 为 5.8~6.5^[21]。

临淄铜镜主要出土于山东省淄博市东北部临淄区的范家淄江花园、光明二期工程等地点,是淄博市临淄区文物部门配合临淄城区的项目建设,于

1999—2015 年对城区中东部的稷下、闻韶、辛店和齐都等地发现的古代墓葬进行抢救性发掘清理的两万余座两汉时期墓葬中出土的汉代铜镜^[22]。据《临淄区志》,其土壤类型主要为褐土,还有少量砂姜黑土^[23],二者均属于半淋滤土类型。褐土 pH 为 7.0~8.2 左右,有机质含量达到 30g/cm³,阳离子交换量 40~50cmol/kg,黏土矿物组成由蛭石为主,蒙脱石次之^[20]。

对比可知,两类铜镜样品所处环境的土壤类型不同,前者铁铝氧化物聚集,主要呈酸性;后者腐殖质含量较低,呈中性或微碱性。对两类埋藏环境中的保存情况进行比较,可以有代表性地反映高锡青铜的腐蚀特性。

1 分析方法及结果

1.1 体式显微镜观察

将取得样品置于 ShuttlePix p - 400R 体式显微镜及相机下观察,拍照(图 1 和 2),可以发现两组铜镜表面形貌明显不同。上马山铜镜保存情况较好,金属基体原有表面未受到破坏,呈黑色或深绿色

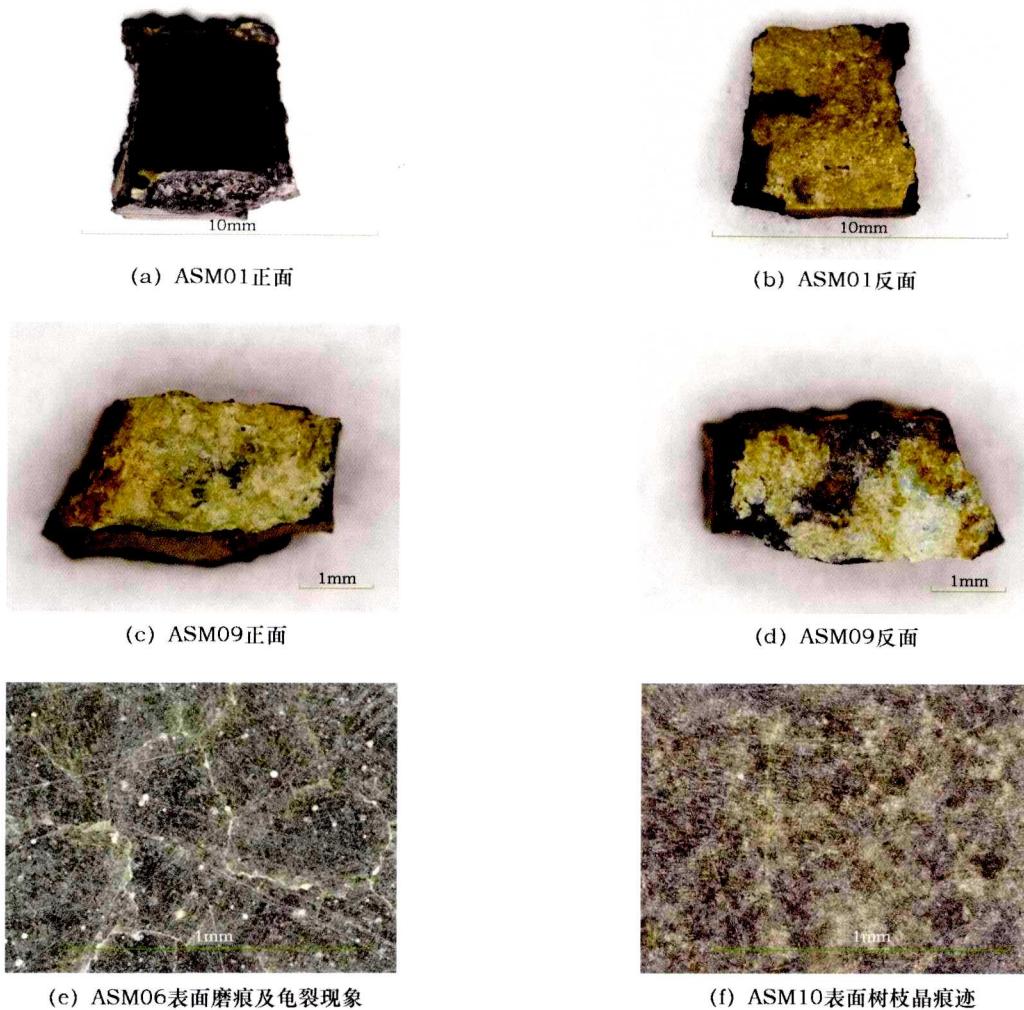
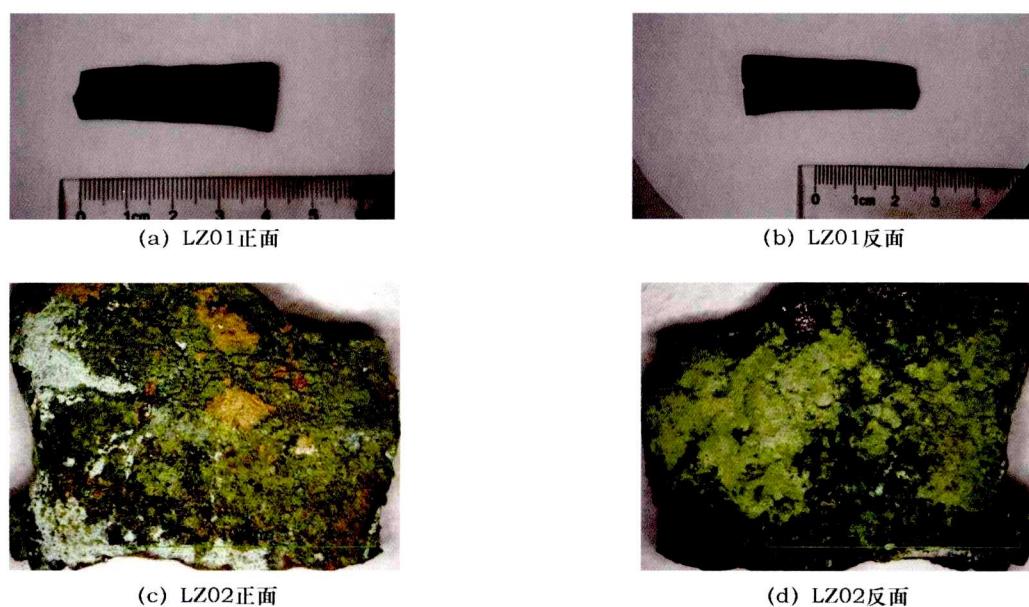


图1 安吉上马山铜镜体式显微镜观察典型形态

Fig. 1 Typical morphologies of the bronze mirrors from Shangmashan in Anji by stereo microscopic observation



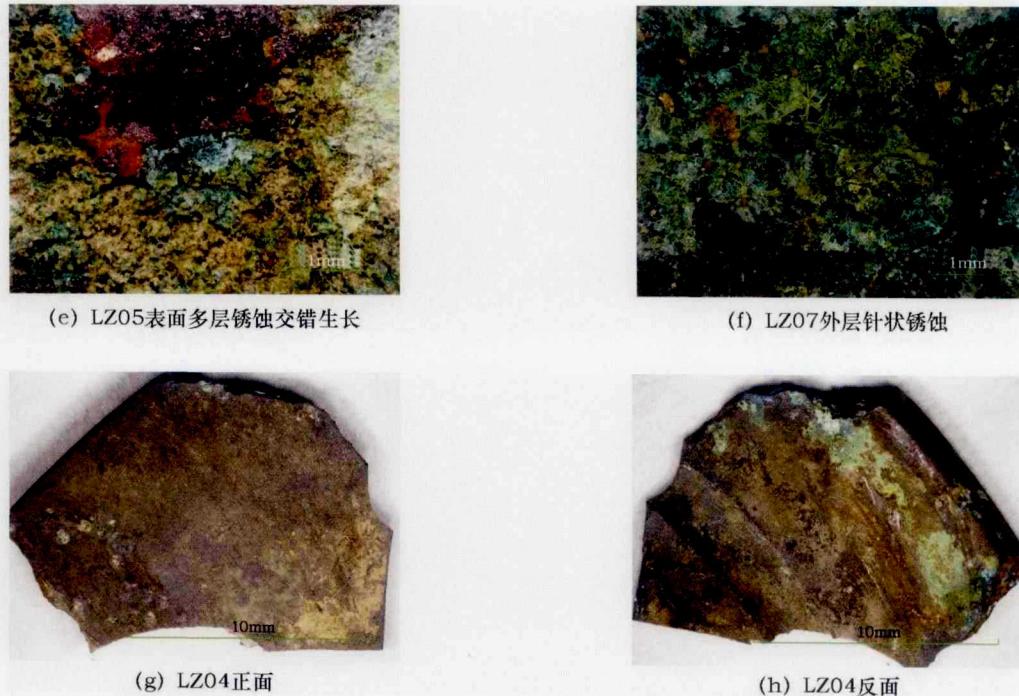


图2 临淄铜镜体式显微镜观察典型形态

Fig. 2 Typical morphologies of the bronze mirrors from Linzi by stereo microscopic observation

漆古，较为光亮平整。表面横向或无规则磨痕及纹饰大多清晰可见，隐约可见内层金相的树枝晶痕迹，有龟裂纹存在。外层部分覆盖白色、黄色或浅绿色致密土壤沉积物，似矿化物，与基体结合紧密。整体类似 ROBBIOLA L 等^[2]定义的Ⅰ型腐蚀。与之比较，临淄铜镜普遍保存情况不佳，基体原有表面已全部被多层矿化锈蚀覆盖，内侧应为红色 Cu₂O 及碱式碳酸铜、碱式氯化铜等二价铜碱式矿化物交错分布，较疏松或类似玻璃态，存在少量针状绿色锈蚀。最外层为疏松土壤沉积物，存在内部元素及土壤元素迁移呈绿色或黄色等，具有裂隙。整体类似 ROBBIOLA L 等^[2]定义的Ⅱ型腐蚀。其中，只有 LZ04 铜镜表面较为平整光洁，大部分覆盖褐色锈层，土壤沉积物附着很少。

1.2 金相显微镜观察

截取少量样品冷镶嵌于环氧树脂中，依次采用 50、600、1000、2000、2500、3000 号砂纸打磨，并利用 2 μm 金刚石研磨膏抛光，以观察剖面情况。对于残余大面积未腐蚀金属基体的部分样品，采用 3% FeCl₃ 酒精溶液侵蚀。利用尼康 LV100N POL 偏光显微镜观察微观金相形态及腐蚀情况（图 3），放大倍数为 5 × ~ 100 ×。

结果表明，两组铜镜截面主要包括未腐蚀金属层、半腐蚀层及完全腐蚀层，未腐蚀层内，17 面铜镜

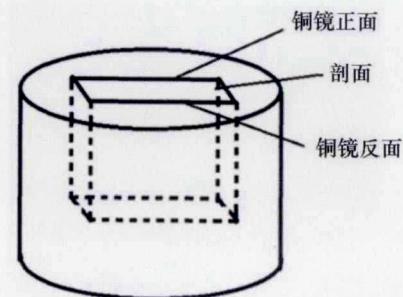


图3 偏光显微镜及 SEM - EDS 测试样品剖面制备示意图

Fig. 3 Illustration of the preparation of samples for stereo microscope and SEM - EDS analysis

残余金属区域的微观形态基本一致，基体主要为浅蓝色 ($\alpha + \delta$) 共析体，其上分布 α 固溶体呈不规则条带状及岛屿状，且在未腐蚀区明显可见大量细小黑色颗粒在晶内及晶粒间界均匀分布，对比已有研究示例，应为 Pb 颗粒^[24]。

然而，两组铜镜的微观腐蚀现象具有显著差异（图 4 和 5）。上马山铜镜的半腐蚀层厚约 100 ~ 200 μm，均为 α 固溶体及其共析体内 α 相优先腐蚀，半腐蚀区与金属基体交界处存在共析体内 α 相最先腐蚀的现象，之后腐蚀延伸至 α 固溶体。该区域存在圆形灰色颗粒，似为已腐蚀的 α 固溶体或 Pb 颗粒被 Cu₂O 或其他氧化锈蚀物填充。对于完全腐蚀区域，上马山铜镜呈现更为严重的 α 相腐蚀现象，

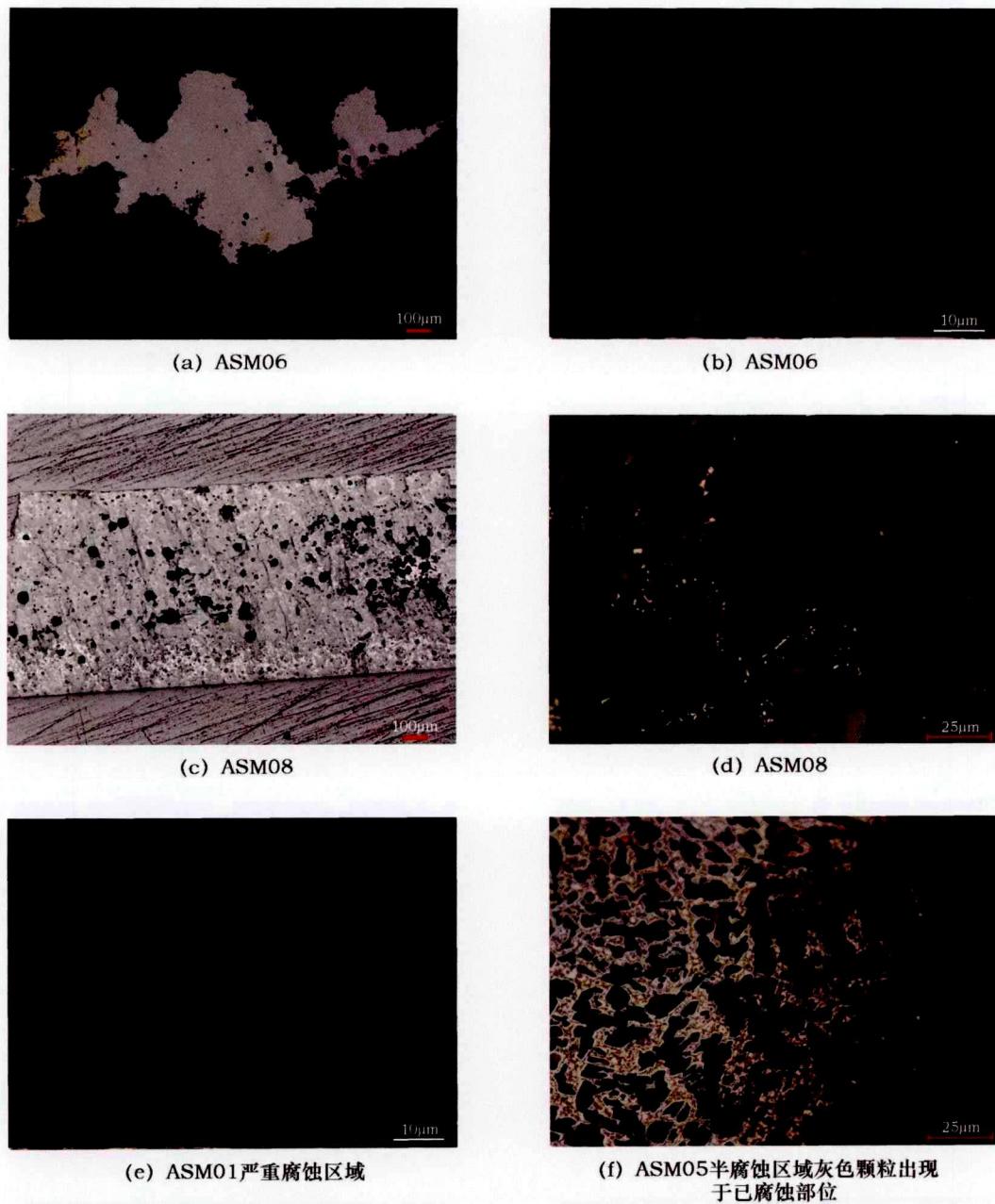
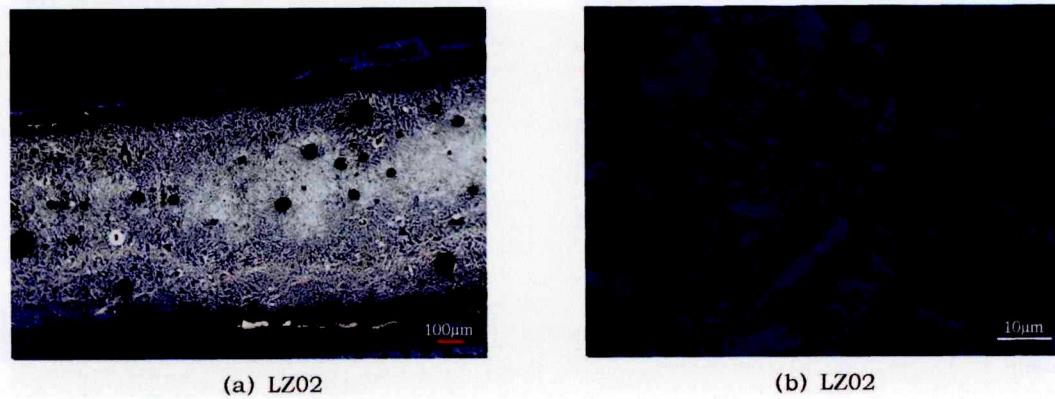


图4 安吉上马山铜镜金相显微镜观察典型形态

Fig. 4 Typical morphologies of the bronze mirror from Shangmashan in Anji by metallographic microscopic observation



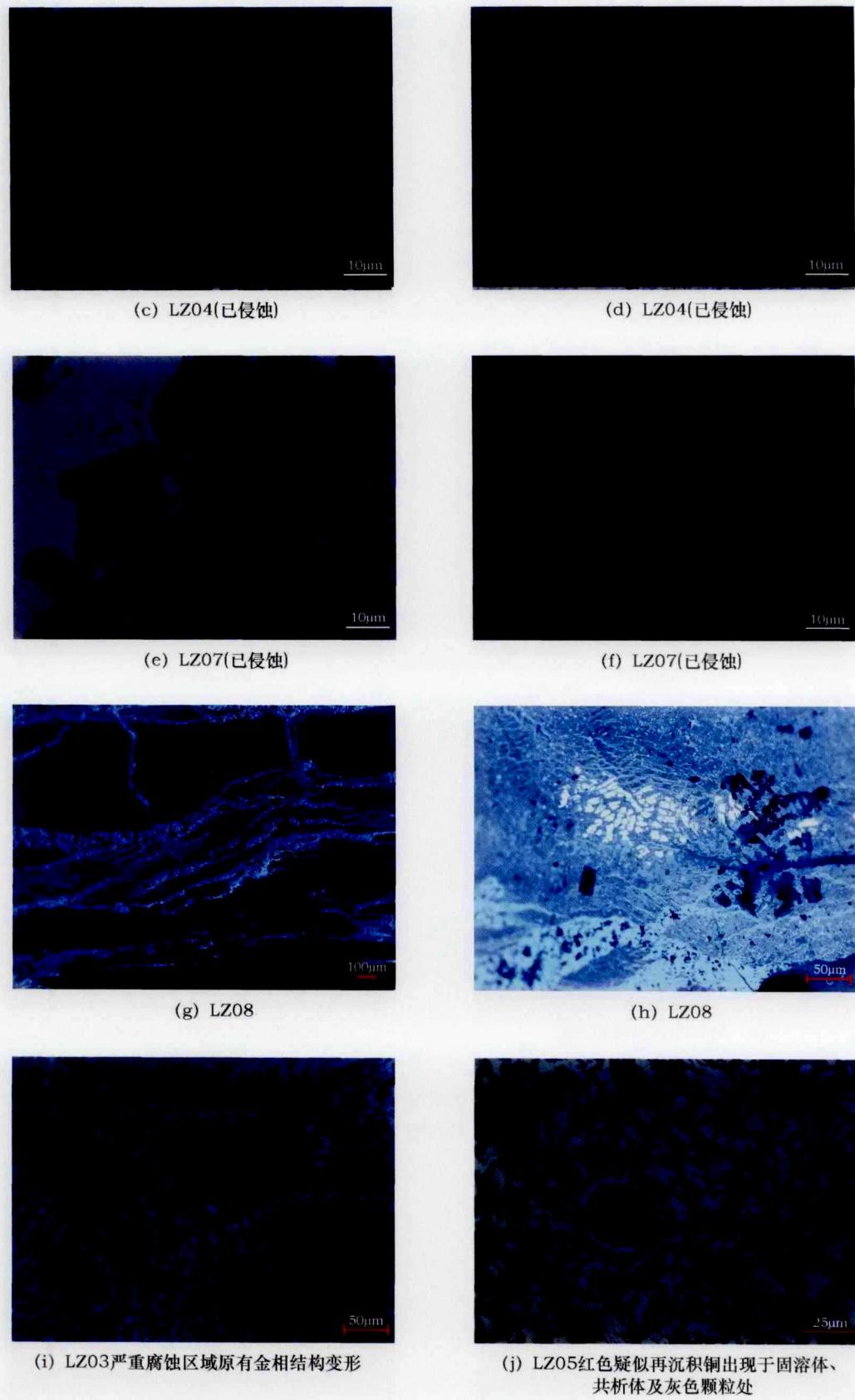


图5 临淄铜镜金相显微镜观察典型形态

Fig.5 Typical morphologies of the bronze mirrors from Linzi by metallographic microscopic observation

仅见零星 δ 相未锈蚀,但整体效果与半腐蚀区域类似,保留了变形金相痕迹,树枝晶平行于基体分布。完全腐蚀层普遍较厚,其中存在由外而内的裂隙或圆形凹坑,腐蚀沿裂隙向基体内部发展。其中 ASM08、ASM10 已全部锈蚀,表面似覆盖一层玻璃状物质,其上有大量龟裂纹,存在若干点状凹坑,内层仅可见少量未腐蚀 δ 相。

临淄铜镜的半腐蚀区厚约 $25\sim200\mu\text{m}$,存在圆形凹坑,内部以 δ 相优先腐蚀为主,且明显可见锈蚀沿 α 与 δ 相界线性产生,之后向金属内部延伸的现象。内部灰色锈蚀物除呈现圆形颗粒状填充已腐蚀 α 固溶体或 Pb 颗粒外,还沿腐蚀区域大量分布,并呈线性扩展,疑似 Cu_2O 。同时,还可见暗红色物质填充在灰色颗粒内呈圆形, α 固溶体或共析体中 α 相内呈圆形或无定型,裂隙处、灰色疑似 Cu_2O 层以内呈长条带状生长,对比已有研究,应为球状或不规则形状、片状或沉积于裂隙和孔洞中的再沉积铜^[24]。部分位置锈蚀颜色变红,可能进一步生成再沉积铜。完全腐蚀区内层依稀可见挤压变形的金相结构平行于基体分布,存在 α 固溶体与共析体分别被不同矿物填充的现象,外层为灰色锈蚀物与深色矿物交错的多层矿物沉积,存在孔洞和裂隙。其中,LZ03、LZ08 已全部锈蚀,最内层可见少量 α 固溶体

及共析体内 α 相未锈蚀,但灰色锈蚀物沿晶界生长,逐渐将 α 相覆盖,并导致金相结构变形。外层仍可见金相痕迹,少部分区域有未腐蚀 δ 相存在,一侧 α 固溶体被灰色物质填充,另一侧被深色矿物填充。残留金相结构自内而外变形逐渐严重,平行于金属基体分布。两侧灰色锈蚀物层与矿物层交替分布,前者内部物质似已流失,呈现凹痕,内部有黑色物质,后者具有层理。LZ04 半腐蚀层内部一侧可见 α 固溶体及共析体内 α 相优先腐蚀,另一侧腐蚀主要沿晶界延伸,共析体内 α 相首先锈蚀,并扩展至 α 固溶体内部。LZ07 半腐蚀区内存在不同腐蚀现象,大块红色再沉积铜周围为共析体内 δ 相腐蚀而保留 α 相,四周半腐蚀层可见 α 固溶体及共析体内 α 相腐蚀而保留共析体内 δ 相。

1.3 扫描电镜-能谱检测(SEM-EDS)

利用 SEM-EDS 面扫描测定样品金属基体成分,对于基体保存面积较大的样品,面扫描 2 次取平均值,保留一位小数,严重腐蚀样品尽可能测定未腐蚀区域。由表 2 结果可知,在氧含量较低(约 <2%)时,样品铜的质量分数约为 69%~72%,锡的质量分数约为 21%~26%,铅的质量分数约为 2%~5%。各个样品铜、锡、铅含量基本一致,属高锡青铜。

表 2 金属基体检测结果

Table 2 Results of the metal substrate detection

(%)

原编号	质量分数					备注
	Cu	Sn	Pb	O	其他元素	
ASM01	70.5	23.7	5.0	0.8	-	
ASM02	39.5	48.3	2.4	9.1	Si 0.7	基体全部腐蚀
ASM04	69.5	25.3	4.5	0.7	-	
ASM05	69.2	23.4	5.5	1.9	-	
ASM06	72.6	23.8	2.5	1.1	-	
ASM07	70.2	26.5	2.9	0.4	-	
ASM08						基体全部严重腐蚀,未检测
ASM09	69.8	24.8	4.5	0.8	Si 0.1	
ASM10						基体全部严重腐蚀,未检测
LZ01	69.1	25.8	3.7	1.2	S 0.2	
LZ02	58.7	30.1	3.3	7.9	-	基体几乎全部腐蚀
LZ03	70.9	23.3	2.5	3.3	-	
LZ04	69.5	23.1	5.4	2.0	-	
LZ05	73.0	21.0	4.2	1.8	-	
LZ06	71.3	24.5	3.1	1.0	S 0.1	
LZ07	69.1	25.0	4.8	1.1	-	
LZ08	46.1	24.5	4.5	21.1	Si 0.7, Cl 1.6, P 1.5	

注: 空白处是未检测,横线处是没有测出这种元素。

为进一步确定微观腐蚀情况,利用SEM-EDS点扫描测定腐蚀区域各相区成分(表3和图6)。检测时,尽可能选择金属基体与半腐蚀区交界处,以对比不同相区成分变化。未腐蚀区内除根据形貌确定不同相区外,还可根据不同位置铜锡含量进行考虑。

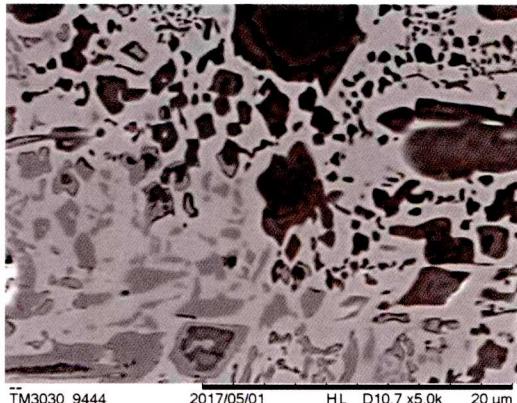
理论上,α固溶体中Sn的最大溶解度为15.8%,δ相中铜锡质量比为2.07,则锡含量约为33%^[1]。但实际情况下,由于难以避免扫描至其他相区或稍腐蚀处,总体而言,α相含锡量低于20%,δ相含锡量高于20%或达到30%以上。

表3 扫描电镜-能谱检测典型结果
Table 3 Typical results of SEM-EDS analysis (%)

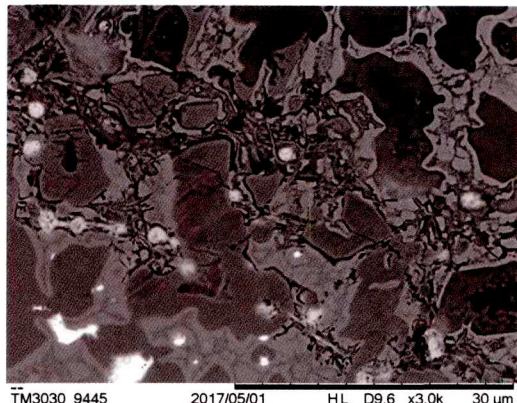
原编号	编号	质量分数					描述
		Cu	Sn	Pb	O	其他元素	
ASM01	1	88.06	0	0	11.94	0	
	2	35.42	35.75	9.68	16.90	Si 2.24	
	3	88.93	0	0	11.07	0	
	4	58.16	28.23	0	12.41	Si 1.21	
	5	74.41	21.71	2.07	1.82	0	
	6	68.98	26.41	2.38	2.23	0	
	7	71.25	24.88	1.82	2.04	0	α相优先腐蚀
	8	79.04	18.45	0.16	2.35	0	
ASM05	1	80.76	15.41	1.03	2.80	0	
	2	68.67	26.91	1.46	2.96	0	
	3	19.05	7.57	56.96	6.77	Cl 9.65	
	4	80.11	14.54	0.39	4.96	0	
	5	50.33	27.10	3.77	16.28	Cl 1.34,S 1.19	
	6	71.07	17.93	4.00	7.01	0	
	7	67.09	26.30	0	4.74	0	
	8	39.54	34.25	8.23	17.02	0	α相腐蚀更严重
ASM10	1	39.88	45.01	1.99	13.13	0	
	2	46.83	39.76	0.70	12.71	0	
	3	24.85	53.78	2.14	17.51	Si 1.72	
	4	15.24	51.92	4.05	26.12	Si 2.67	
	5	0	62.59	3.59	29.96	Si 3.86	
	6	0	58.40	2.50	32.89	Si 6.22	
	7	32.11	44.18	2.01	18.87	Si 2.82	
	8	13.36	55.48	2.28	24.53	Si 4.35	α相腐蚀更严重
LZ05	1	66.72	30.63	1.21	1.44	0	
	2	44.96	37.71	9.22	8.10	0	
	3	83.95	14.73	0.80	0.52	0	
	4	75.39	19.48	2.62	2.50	0	
	5	91.57	6.16	1.40	0.87	0	
	6	90.98	4.84	2.63	1.55	0	
	7	33.96	42.06	13.16	10.83	0	
	8	69.67	27.59	1.06	1.68	0	
LZ02	1	55.95	34.47	1.98	7.60	0	
	2	41.77	43.10	3.22	11.91	0	
	3	73.97	24.16	0.64	1.23	0	
	4	70.89	26.07	1.28	1.76	0	
	5	84.62	13.56	0.18	1.63	0	
	6	77.99	20.09	0.56	1.37	0	

(续表3)

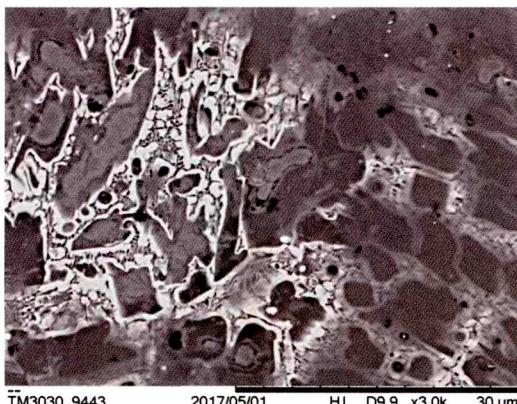
原编号	编号	质量分数					描述
		Cu	Sn	Pb	O	其他元素	
	1	85.41	5.76	1.78	7.05	0	
	2	83.11	16.16	0	0.73	0	
	3	81.74	16.18	1.37	0.71	0	左侧为未腐蚀区,点3、4为未腐蚀 α 固溶体,
	4	82.34	16.57	0.07	1.02	0	点5、8主要为未腐蚀共析体;右侧为半腐蚀区,点2为未腐蚀 α 固溶体,点6、7为共析体中腐蚀 δ 相,点1为再沉积铜。
	5	67.62	27.82	2.34	2.21	0	
	6	39.07	46.98	1.38	12.57	0	样品内再沉积铜周围, δ 相优先腐蚀
	7	37.61	43.18	4.20	15.01	0	
LZ07	8	72.98	24.94	1.40	0.68	0	
	1	32.95	41.20	9.07	16.78	0	上侧为未腐蚀区,点4为未腐蚀共析体中 δ 相,点5为未腐蚀共析体,点3为未腐蚀 α 固溶体,点6近似为未腐蚀共析体;下侧为半腐蚀区,点1、2为严重腐蚀 α 固溶体,点5、7主体为未腐蚀共析体。
	2	32.63	43.29	7.14	16.93	0	
	3	74.12	21.48	2.96	1.44	0	
	4	69.82	27.02	1.74	1.42	0	
	5	73.77	22.08	1.99	2.16	0	样品边缘为 α 固溶体优先腐蚀
	6	66.39	29.76	1.64	2.22	0	
	7	77.19	20.73	0.45	1.63	0	



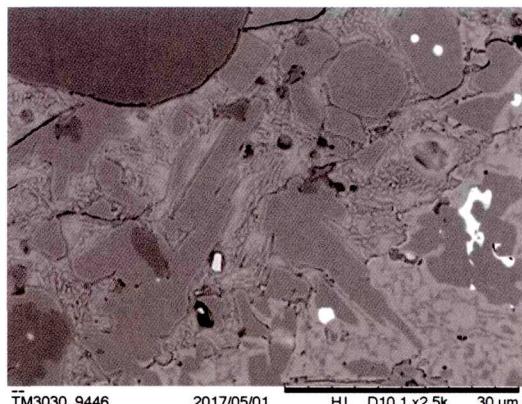
(a) ASM01



(b) ASM05



(c) ASM10



(d) LZ05

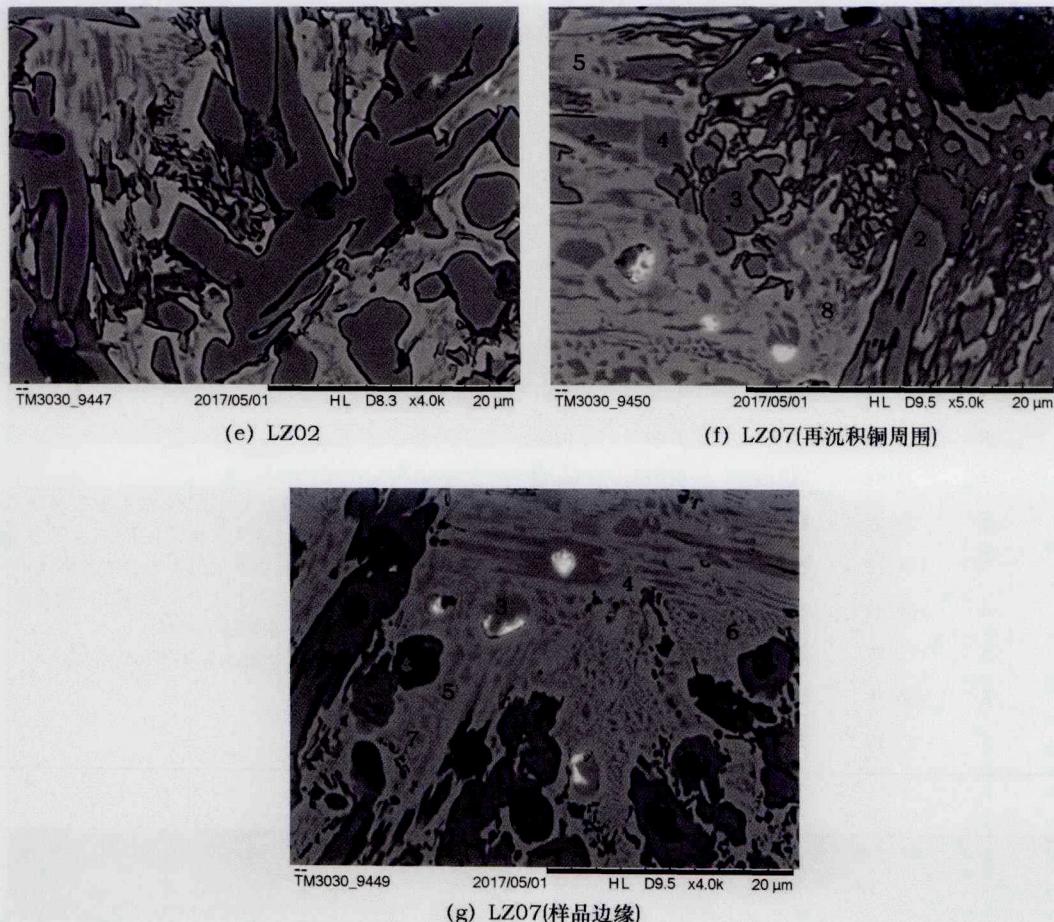


图6 扫描电镜-能谱点扫描位置

Fig. 6 SEM-EDS point scanning positions

结果表明,两组铜镜的扫描电镜检测结果与金相观察结果基本一致。将各相区含氧量作为判断腐蚀情况的依据,对比金属基体与半腐蚀区内发现,上马山铜镜半腐蚀区内为 α 固溶体及共析体内 δ 相腐蚀而共析体内 δ 相未腐蚀,腐蚀 α 相含氧量达到15%以上,可能沉积 Cu_2O 或 Cu_2S ,同时有Cl、Si、Fe、Al等土壤中元素进入,未腐蚀 δ 相含氧量基本低于2%。表3中,ASM01、ASM05、ASM10腐蚀程度逐渐加重,可知腐蚀进一步加重后,Cu流失严重,基体形成 SnO_2 ,但 δ 相含氧量较低且保持形貌。与之比较,临淄铜镜半腐蚀区内主要为共析体内 δ 相优先腐蚀,而 α 固溶体及共析体内 α 相氧含量较低。腐蚀加重后,腐蚀区域可能有来自环境的Cl、S元素存在,并形成再沉积铜。严重腐蚀区域 α 、 δ 相腐蚀程度没有明显差别,均存在严重Cu流失现象。其中LZ07存在两种腐蚀现象,外部为 α 相腐蚀而保留 δ 相,内部为 δ 相腐蚀而保留 α 相。LZ04为典型 α 相优先腐蚀,与上马山铜镜一致。

2 讨论

上马山铜镜及临淄铜镜主要代表了两种不同的腐蚀类型,前者锈层类似黑漆古,主要为 SnO_2 ,较为致密且发展较慢,金属原始表面基本保留,内部半腐蚀层呈现为 α 相优先腐蚀;后者锈层主要为二价铜的碱式矿化物等与 Cu_2O 等锈蚀物交错分布,较为疏松且发展较快,金属原始表面全部被锈层覆盖,内部半腐蚀区呈现为 δ 相优先腐蚀,同时有再沉积铜出现。LZ04铜镜微观为 α 相优先腐蚀,宏观类似黑漆古,与其他临淄铜镜有所不同,也证明上述微观与宏观腐蚀情况存在联系。由于从热力学角度,根据Pourbaix图可以大致判断不同环境下稳定存在的物相,现尝试在这一理论框架下对上述两种腐蚀情况同时进行讨论。

目前,CHASE W T等^[25]已利用热力学模拟计算软件Fact Sage绘制出 H_2O 体系下,包括Cu、Sn及其不同金属化合物在不同 Cl^- 及 CO_2 浓度下的

Eh - pH 曲线,并人为归纳出一定浓度 Cl^- 及 CO_2 同时存在时,不同电位及 pH 环境中各个物相的存在形式,以模拟真实情况。由 Eh - pH 曲线可知,Sn 只有大致在还原状态的析氢腐蚀线以下才能够以 Cu_3Sn 形式存在,在其他位置均发生氧化。

根据实验结果可知,上马山铜镜为 α 相优先腐蚀,同时 Cu 严重流失,应对应于 Eh - pH 图^[25]中的 $\text{Cu}^{2+} + \text{SnO}_2(s)$ 区域。其主要腐蚀过程大致为以 Cu 为主体的 α 相被氧化形成大量 Cu^{2+} 离子,从基体中流失,而 δ 相中 Sn 含量较高,腐蚀为 SnO_2 后在原位沉积,形成保护膜,使得 δ 相延后腐蚀。由于高锡青铜中金属基体为共析体而 α 固溶体填充其间,连成网状的 δ 相就更有利于保护金属结构。此时,埋藏环境偏于酸性,土壤中的腐殖酸可能提供氢离子并与 Cu 发生络合作用,加速含锡量较少的 α 相腐蚀,最终形成类似黑漆古的锈层形态。

与之比较,临淄铜镜主要为 δ 相优先腐蚀,而 Cu 含量较高的 α 相保持原貌,内部应对应于 Eh - pH 图^[25]中的 $\text{Cu}(s) + \text{SnO}_2(s)$ 区域。其腐蚀过程大致为 α 相由于含 Cu 量较高类似纯 Cu,而该区域中纯 Cu 可以稳定存在,因此腐蚀受到抑制,而 δ 相中 Sn 含量较高,被氧化并与环境中氯离子等发生络合作用大量流失,因此腐蚀更为严重。此时埋藏环境偏于中性及碱性,金属内部电位稍低,单质 Cu 可以稳定存在,也与基体中在 δ 相及 Pb 颗粒等已腐蚀区域出现再沉积铜的现象一致。金属腐蚀区外侧偏于氧化气氛,使电位升高,可以生成碱式碳酸铜及 Cu_2O 等腐蚀产物。

据此可知,两组铜镜最初均为 Sn 原子受到腐蚀,价态升高。在此之后,上马山铜镜 Sn(IV) 生成 SnO_2 在原位沉积,保护 δ 相,从而形成 α 相优先腐蚀现象。而临淄铜镜 Sn(IV) 大量流失,与环境中离子反应,未能在原位沉积,从而导致 δ 相优先腐蚀现象。从氧化还原电位的角度,可能的解释为 δ 相由于含锡量较高,在腐蚀反应初期电位较低,处于阳极首先被腐蚀,但上马山铜镜中 SnO_2 沉积后保护 δ 相,使其电位向正向移动,最终超过 α 相电位,此后 α 相处于阳极优先腐蚀。临淄铜镜中 δ 相则始终电位较低,处于阳极优先腐蚀。由于 Cu 与 Pb 互溶有限,Pb 主要以游离态存在于合金基体中,不影响 α 固溶体和共析体腐蚀过程,但 Pb 电极电位较低,会最先受到腐蚀。

这一现象也与王菊琳等^[26]利用模拟闭塞电池法得出的最初约 6.86 h 内,锡的溶解速度大于铜,而

6 h 后铜的溶解速度大于锡的现象一致。因此,环境中离子的种类与含量对于两类腐蚀类型的产生具有直接影响。目前已有的铜锡 Pourbaix 图仅讨论了 Cl^- 及 CO_2 浓度对不同物相稳定区间的影响,由于本实验中没有取得土壤样品进行测量,因此对两组铜镜保存环境中的离子含量仅能大致进行推测。

根据不同浓度 CO_2 体系的 Eh - pH 图^[25]可知,在缺乏 Cl^- 且其他离子浓度为 1 mol/L 的环境中,pH 小于 3 ~ 4 时,稳定物相为 $\text{Cu}^{2+} + \text{SnO}_2(s)$,即 α 相优先腐蚀;pH 大于 3 ~ 4 时,物相为 $\text{CH}_2\text{O}_5\text{Cu}_2$ 或 $\text{CuO} + \text{SnO}_2(s)$,即 δ 相优先腐蚀。而在含有不同浓度 Cl^- 的环境中, α 相优先腐蚀区域所需的 pH 更接近中性,且随 Cl^- 浓度的升高而进一步升高,表明 α 相更易于优先腐蚀。由背景资料可知,上马山铜镜主要埋藏环境为潮土及黄红土,临淄铜镜埋藏环境为褐土,主要区别为前者 pH 较低,表层有机质含量高,此时 α 相更可能发生腐蚀;后者呈中性至微碱性,使 δ 相腐蚀加剧。在对新干商代大墓青铜器腐蚀现象的研究中,杨小林等^[27]提出,北方干旱与半干旱气候下可溶盐在土壤中积累,造成侵蚀性离子腐蚀器物,而新干青铜器埋藏土壤为疏松沙土,与北方黏性土壤相比空隙大,有足够的氧气、二氧化碳进入,河水可不断淋洗土壤中的可溶盐,使有害离子对青铜器的危害甚小。这一对南北方土壤的定性分析也大致表明,北方土壤中 Cl^- 等离子更易聚集且 pH 相对稍高,可能使 δ 相优先腐蚀。而以新干商代大墓为代表的部分南方土壤环境中水分较大且 pH 相低,此时 α 相更可能发生腐蚀。这一现象也与本次实验中对山东临淄及浙江安吉上马山两组铜镜的观察类似。

在其他对古铜镜的研究中,范崇正等^[13]、TAUBE M 等^[28]、SUN H F 等^[29]、孙淑云等^[30]、何堂坤等^[31]在对战国、汉代、明代等时期铜镜的研究中,均观察到内部 α 相优先腐蚀,外部为 SnO_2 层的现象,与上马山铜镜的腐蚀情况一致,属于典型的黑漆古铜镜。与之不同,湖北柳树沟墓群出土的汉代铜镜内部为 α 固溶体富铜相优先腐蚀,而外部腐蚀产物为孔雀石,未发现含氯锈蚀物的存在^[32]。该铜镜内外部腐蚀产物分别对应于 Eh - pH 图^[25]中的 $\text{Cu}^{2+} + \text{SnO}_2(s)$ 和 $\text{Cu}(s) + \text{SnO}_2(s)$ 区域,其原因可能是内部 Cu^{2+} 流失后,在外部与 CO_2 反应形成孔雀石。

此外,何堂坤先生^[33,34]参考古代文献,认为铜镜表面色层为镀锡处理后自然腐蚀形成,并从腐殖酸处理模拟试样的颜色光泽、表面成分、腐蚀层结

构、与“水银古”、“花背镜”及历史上铜镜表面加工步骤比较的角度,对孙淑云先生为代表的腐殖酸作用说提出质疑。但本次实验中所见上马山黑漆古铜镜外侧完全腐蚀层与内侧半腐蚀层及基体没有明显界限,仅表现为腐蚀程度自内而外逐渐加重,且仅有 α 固溶体及($\alpha+\delta$)共析体两相,而热镀锡表面可能存在金属锡、 η 、 ϵ 、 δ 相或共析体,且具有明显分层^[35],二者形态明显不同。同时,由铜镜元素含量可知,上马山及临淄两地铜镜的成分组成极为一致,表明了相似的制作工艺。在这一前提下,两组铜镜的腐蚀产物不同主要体现了不同的保存环境,而与是否镀锡无关。

3 结 论

比较安吉上马山及临淄地区出土汉代铜镜可以发现,二者腐蚀情况具有明显差异。宏观上,上马山铜镜基体保存较为完好,呈现黑漆古状态;临淄铜镜为多层红绿锈蚀叠加,基体腐蚀严重。微观上,二者未腐蚀区域金相结构均为($\alpha+\delta$)共析体为基体, α 相呈岛状或条带状分布;半腐蚀区内,上马山铜镜为 α 固溶体及共析体内 α 相优先腐蚀,临淄铜镜为共析体内 δ 相优先腐蚀,并出现再沉积铜;严重腐蚀区内,上马山铜镜呈现 α 相进一步腐蚀后的 δ 相痕迹,临淄铜镜为多层挤压变形的Cu₂O及矿物沉积,原有金相结构隐约可见,最外侧为多层矿物沉积。利用扫描电镜及能谱对不同相区含氧量及Cu流失情况进行检测可以进一步确定以上腐蚀先后顺序。根据Cu-Sn-Cl-CO₂-H₂O等体系Eh-pH图进行热力学推测可知,两组铜镜的腐蚀产物位于图中不同区域内,内部 α 相优先腐蚀现象对应于图中Cu²⁺+SnO₂区域,基体外侧为Cu²⁺大量流失后形成的富锡层;内部 δ 相优先腐蚀现象对应于图中Cu+SnO₂区域,基体外侧为环境电位更高时形成的二价铜腐蚀产物。这一结果与埋藏环境的离子种类与含量、pH有关,并不支持古代铜镜表面镀锡的说法。

致 谢:感谢中国社会科学院考古研究所及浙江省文物考古研究所在样品选取时提供的便利。同时,对北京大学考古文博学院杨哲峰教授、张吉博士生,中国社会科学院考古研究所杨勇副研究员,浙江省文物考古研究所胡继根研究员在论文取样及写作过程中给予的便利深表感谢。本课题受到国家高层次人才支持计划(万人计划)-青年拔尖人才计划资助。

参考文献:

- [1] 马菁毓,王菊琳.青铜腐蚀与土壤环境关系研究[C]//文物保护科技专辑1 金属、陶瓷、颜料.北京:文物出版社,2013:36-71.
MA Jing-yu, WANG Ju-lin. A study on the relationship between bronze corrosion character and soil environment [C]//The proceedings of relics conservation science metals, ceramics and pigments. Beijing: Cultural Relics Press, 2013:36-71.
- [2] ROBBIOLA L, BLENGINO J M, FIAUD C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys[J]. Corrosion Science, 1998, 40(12):2083-2111.
- [3] ROBBIOLA L, HURTEL L P. Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze - the example of two roman half-length portraits[C]//Metal 95: International Conference on Metals Conservation, London: Earthscan Ltd, 1997:109-117.
- [4] CHASE W T. Chinese bronzes: casting, finishing, patination, and corrosion[C]// Ancient and historic metals: conservation and scientific research. Los Angeles: Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, 1994:85-118.
- [5] TAYLOR R J, MACIEOD I D. Corrosion of bronzes on shipwrecks: a comparison of corrosion rates deduced from shipwreck material and from electrochemical methods[J]. Corrosion, 1985, 41(2):100-104.
- [6] 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[J].腐蚀科学与防护技术,2007,19(3):157-161.
LUO Wu-gan, QIN Ying, HUANG Feng-chun, et al. Study on corrosion products of some ancient bronzes excavated from Hubei province[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(3):157-161.
- [7] 黄宗玉,廖灵敏.秦始皇兵马俑坑出土青铜兵器的锈蚀形态和特征[J].理化检验(物理分册),2011,47(2):75-77.
HUANG Zong-yu, LIAO Ling-min. Morphologies and characterization of corrosion on bronze weapon excavated from emperor Qin Shi Huang's mausoleum, China[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2011, 47(2):75-77.
- [8] 刘煜,原思训,张晓梅.天马—曲村周代晋国墓地出土青铜器锈蚀研究[J].文物保护与考古科学,2000,12(2):9-18.
LIU Yu, YUAN Si-xun, ZHANG Xiao-mei. Research on the corrosion of bronze wares excavated from Tianma-Qucun site of Jin state in Zhou Dynasty[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2000, 12(2):9-18.
- [9] 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[J].文物保护与考古科学,2005,17(3):22-27.
ZHOU Hao, ZU Hong-fan, CAI lan-kun. Morphology and composition of the rust on bronze artifacts[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2005, 17(3):22-27.
- [10] 吴佑实,范崇正,铃木稔.青铜合金表面晶体棱角处优先生锈的量子力学证明[J].文物保护与考古科学,1994,6(1):1-8.
WU You-shi, FAN Chong-zheng, Minoru Suzuki. A calculation of quantum-mechanics of the preferential corrosion on the crystal edge of bronze alloy[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 1994, 6(1):1-8.
- [11] 汤琪,王菊琳,马菁毓.土壤腐蚀过程中高锡青铜的形貌变

- 化和元素迁移[J]. 中国有色金属学报,2011,21(12):3175-3181.
- TANG Qi, WANG Ju-lin, MA Jing-yu. Morphology change and elements migration of bronze with high tin content after soil corrosion[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2011,21(12):3175-3181.
- [12] 王宁,何积铨,孙淑云,等.模拟青铜器样品在典型电解质溶液中的电化学行为研究[J].文物保护与考古科学,2007,19(4):45-49.
- WANG Ning, HE Ji-shuan, SUN Shu-yun, et al. Bronze samples in various typical electrolytes[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2007,19(4):45-49.
- [13] 范崇正,胡克良,吴佑实.青铜古镜表面层富硅的考察[J].文物保护与考古科学,1996,8(1):17-23.
- FAN Chong-zheng, HU Ke-liang, WU You-shi. A research on the phenomena of Sn-rich in the surface layer of the ancient Chinese bronze mirrors[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,1996,8(1):17-23.
- [14] 范崇正,铃木稔,井上嘉,等.黑漆古青铜镜的结构成分剖析及表面层形成过程的探讨[J].中国科学B:化学,1994,24(1):29-34.
- FAN Chong-Zheng, LING Mu-Ren, JING Shang-Jia, et al. The analysis of the structure and component of Heiqigu bronze mirror and the discussion of the formation process of its surface layer [J]. Scientia Sinica B: Chimica, 1994, 24(1): 29-34.
- [15] 吴佑实,王昌燧,范崇政,等.“黑漆古”耐腐蚀机理探讨[J].物理学报,1992,41(1):170-176.
- WU You-shi, WANG Chang-sui, FAN Chong-zheng, et al. A study on corrosion-resisting mechanism of the ancient mirror “HEI QI GU”[J]. Acta Physica Sinica, 1992, 41(1): 170-176.
- [16] 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[J].文物,1992(12):79-89.
- SUN Shu-yun, MA Zhao-zeng, JIN Lian-ji, et al. Influence of humic acid of soil in forming Qigu on the surface of bronze mirrors[J]. Cultural Relics, 1992(12):79-89.
- [17] 黄宗玉,潘春旭,倪婉,等.春秋战国楚青铜箭镞的锈蚀机理研究[J].电子显微学报,2006,25(增刊):186-187.
- HUANG Zong-yu, PAN Chun-xu, NI Wan, et al. The study of the corrosion mechanism of Chu bronze arrowhead from Spring and Autumn and the Warring States Periods[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2006, 25(Suppl): 186-187.
- [18] 田正标,游晓蕾.安吉古城及上马山汉墓群的调查与发掘[C]//秦汉土墩墓考古发现与研究.北京:文物出版社,2013:53.
- TIAN Zheng-biao, YOU Xiao-lei. Investigation and excavation of Anji Ancient City and Han Tombs in Shangmashan[C]// The discovery and study of the mound tombs in Qin and Han Dynasties. Beijing: Cultural Relics Press, 2013:53.
- [19] 安吉县地方志编纂委员会.安吉县志[M].杭州:浙江人民出版社,1994:43-47.
- Anji County Annals Editorial Committee. Anji County annals [M]. Hangzhou: Zhejiang People's Publishing House, 1994:43-47.
- [20] 李志洪,赵兰坡,窦森.土壤学[M].北京:化学工业出版社,2005:186-187.
- LI Zhi-hong, ZHAO Lan-po, DOU Sen. Pedology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:186-187.
- [21] 关连珠.普通土壤学[M].北京:中国农业大学出版社,2007:276.
- GUAN Lian-zhu. General pedology[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2007:276.
- [22] 王会田.山东临淄出土汉代铜镜[J].文物,2017(4):68-82.
- WANG Hui-tian. Bronze mirror in Han Dynasty excavated from Linzi, Shandong[J]. Cultural Relics, 2017(4):68-82.
- [23] 山东省淄博市临淄区志编纂委员会.临淄区志[M].北京:国际文化出版公司,1989:69-70.
- Zibo City, Shandong Province, Linzi District chronicles Committee. Linzi District annals[M]. Beijing: International Cultural Press, 1989:69-70.
- [24] 孙淑云,韩汝玢,李秀辉.中国古代金属材料显微组织图谱有色金属卷[M].北京:科学出版社,2011:74-75,159-162.
- SUN Shu-yun, HAN Ru-bin, LI Xiu-hui. Microstructural atlas of metal materials in ancient China nonferrous metal[M]. Beijing: China Science Publishing Media Ltd., 2011: 74-75, 159-162.
- [25] CHASE W T, NOTIS M, PELTON A D. New Eh-pH (Pourbaix) diagrams of the copper-tin system[C]// ICOM-CC Metal Working Group triennial conference. London: ICOM-UK, 2007: 15-21.
- [26] 王菊琳,许淳淳.青铜在土壤中局部腐蚀过程的化学行为[J].化工学报,2004,55(7):1135-1139.
- WANG Ju-lin, XU Chun-chun. Chemical behavior of bronze localized corrosion in soil[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 55(7): 1135-1139.
- [27] 杨小林,李艳萍,王建平.新干商代大墓青铜器腐蚀分析研究[J].文物保护与考古科学,2006(4):33-38+66.
- YANG Xiao-lin, LI Yan-ping, WANG Jian-ping. Investigation of the corrosion of bronzes from the large Shang tomb in Xin'gan[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2006(4): 33-38+66.
- [28] TAUBE M, KING A H, CHASE W T. Transformation of ancient Chinese and model two-phase bronze surfaces to smooth adherent patinas[J]. Phase Transitions, 2008, 81(2-3): 217-232.
- [29] SUN H F, NIU Z, WANG C, et al. Scientific analysis of an ancient bronze mirror dating of Han Dynasty[J]. Advanced Materials Research, 2011, 337: 743-746.
- [30] 孙淑云,周忠福,李前懋,等.铜镜表面“黑漆古”中“痕像”的研究[J].自然科学史研究,1996(2):179-188.
- SUN Shu-yun, ZHOU Zhong-fu, LI Qian-mao, et al. Study of mineralized ghost pseudomorphic microstructure in the surface of a “HEI-QI-GU” mirror[J]. Studies in the History of Natural Sciences, 1996(2): 179-188.
- [31] 何堂坤.明代铜镜科学考察[J].文物保护与考古科学,1994,6(1):26-31.
- HE Tang-kun. A scientific analysis on bronze mirror of the Ming

- Dynasty [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 1994, 6 (1): 26–31.
- [32] 南普恒,田进明,王晓毅,等.湖北柳树沟墓群M24出土汉代薄胎铜镜的保护修复[J].文物保护与考古科学,2016,28(3):78–85.
- NAN Pu-heng, TIAN Jin-ming, WANG Xiao-yi, et al. Conservation and restoration of one Han Dynasty thin bronze mirror excavated from M24 of Liushugou cemetery in Hubei province [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2016, 28(3):78–85.
- [33] 何堂坤.几面表层漆黑的古铜镜之分析研究[J].考古学报,1987(1):119–131.
- HE Tang-kun. An analysis of several bronze mirrors with a black surface mirror [J]. Acta Archaeologica Sinica, 1987 (1): 119–131.
- [34] 何堂坤.也谈腐殖酸与“黑漆古”镜表面呈色的关系[J].自然科学史研究,1996,15(2):170–178.
- HE Tang-kun. A further discussion of the relations between humic acid and “Hei Qi Gu” [J]. Studies in the History of Natural Sciences, 1996, 15(2): 170–178.
- [35] MEEKS N D. Tin-rich surfaces on bronze – some experimental and archaeological considerations [J]. Archaeometry, 1986, 28(2):133–162.

Comparative analysis of the microstructural corrosion phenomenon of the Han Dynasty bronze mirrors from Shangmashan and Linzi

ZHANG Yu-nan¹, CUI Jian-feng¹, BAI Yun-xiang², TIAN Zheng-biao³

(1. School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China;
 2. The Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100003, China;
 3. Zhejiang Provincial Institute of Relics and Archaeology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: We have done a comparative analysis of samples selected from 17 Han dynasty bronze mirrors from Shangmashan in Anji, Zhejiang Province and Linzi, Shandong Province, using a combination of stereo, metallographic and scanning electron (with energy dispersive spectrometry) microscopy. The results show that 1) the surfaces of the bronze mirrors from Shangmashan are better preserved (similar to “Heiqigu”, ancient bronzes with dark protective layers like black lacquer), with preferential corrosion of the α -phase in the inner layer; 2) the bronze mirrors from Linzi have heavy surface corrosion, with deposition of cuprous oxide and basic cupric minerals outside and preferential corrosion of the δ -phase inside. Pourbaix diagrams were used in the analysis and discussion of the environments of these two corrosion phenomena. It appears that the preferential types of corrosion seen in the α -phase and the δ -phase in the inner layer of high tin bronze mirrors seen in different environments are related to the different corrosion products outside.

Key words: Bronze mirror; Corrosion; α -phase; δ -phase

(责任编辑 马江丽)