

昌宁大甸山墓地出土部分青铜器制作工艺与锈蚀成因研究

胡毅捷¹ 王黎锐² 杨帆³ 施晓雪² 陈建立¹ 胡东波¹

(1. 北京大学考古文博学院, 北京 100871; 2. 云南省保山市博物馆, 保山 678000;
3. 云南省文物考古研究所, 昆明 650118)

摘要: 昌宁大甸山墓地是滇西地区战国至西汉初期的一处哀牢文化遗址, 对研究哀牢文化有着重要的意义。该墓地出土的部分青铜器通体矿化, 与中原及北方地区的腐蚀状况不尽相同。为了研究大甸山墓地青铜器制作工艺与锈蚀成因, 利用了多种检测分析方法, 对出土的 21 件青铜器的金属基体及腐蚀产物进行了分析。结果表明青铜器合金成分不一, 其腐蚀产物主要以锡石为主, 并有少量蓝铜矿、孔雀石及白铅矿, 但含氯腐蚀产物很少, 且选择性腐蚀为主要腐蚀机理。大甸山墓地的土壤为酸性红壤土, 土壤内孔隙量较多。在此环境下, 青铜器的腐蚀速率加快, 铜离子以离子的形式存在并发生迁移, 而锡在此环境中生成锡石并原位沉积。相比于北方地区, 南方地区气温高、降水量大, 这些都有利于铜离子的流失, 使得腐蚀产物以锡石为主。

关键词: 昌宁大甸山墓地; 青铜器; 锡石; 选择性腐蚀

昌宁大甸山墓地位于云南省保山市昌宁县田园镇龙泉村村委会漆树坡小组东南侧的大甸山上。2012 年 11 月, 云南省文物考古研究所联合保山市博物馆、昌宁县文物管理所等单位组成联合考古队对大甸山墓地进行全面揭露清理, 共发掘墓葬 198 座, 出土随葬品 268 件, 包括石器、陶器、铜器、铜铁复合制品、铁器、琥珀、麻织品等, 其中以青铜器为大宗。通过对出土器物的形制分析, 结合相关文献的记载, 判定昌宁大甸山墓地为战国至西汉时期古哀牢国的遗址^[1]。昌宁大甸山墓地的发现、发掘和研究, 对揭开哀牢国的面纱, 并将神秘失传的哀牢文化展现于世人面前有着重要的推动作用^[2]。

云南地区与中原北方地区由于自然环境与人文环境的差异, 导致两地区在金属制作工艺以及埋藏环境等方面存在差异, 因而青铜器腐蚀的过程与结果也不尽相同。

作者简介: 胡毅捷 (1994 年—), 男, 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:huyijie@pku.edu.cn

通信作者: 陈建立, E-mail:jianli_chen@pku.edu.cn

云南地区青铜制作工艺技术研究主要集中在古滇国地区。李晓岑研究了昆明羊甫头、呈贡天子庙和石碑村、晋宁石寨山、江川李家山、曲靖八塔台、会泽水城、剑川海门口等地出土的金属文物的制作工艺，系统地整理了古滇地区出土的金属器的技术和制造方法^[3]。巢云霞等对不同时期哀牢地区的青铜器进行了分析，发现这批青铜剑有两种不同的制作工艺，可能是不同时代或不同民族工匠的制作产品，对研究古哀牢地区的金属技术及其与周边地区的技术和文化交流有一定的价值^[4]。

云南地区虽然出土了大量的青铜器，但是对于这些青铜器的腐蚀产物的分析与研究较少：李艳萍等分析了昆明羊甫头墓地的锈蚀产物，但是对其腐蚀产物的产生机理并未有进一步的分析^[5]。因而云南地区出土青铜器的锈蚀成因还有待进一步研究。

1 样品情况与实验方法

1.1 样品情况

本次实验共采集昌宁大甸山墓地出土的 21 件青铜器的锈蚀样品，其中以铜弯刀、铜剑、铜箭镞等兵器类为主，这批器物腐蚀情况较为严重，整体矿化，大部分都有残缺、变形等病害（图 1）。

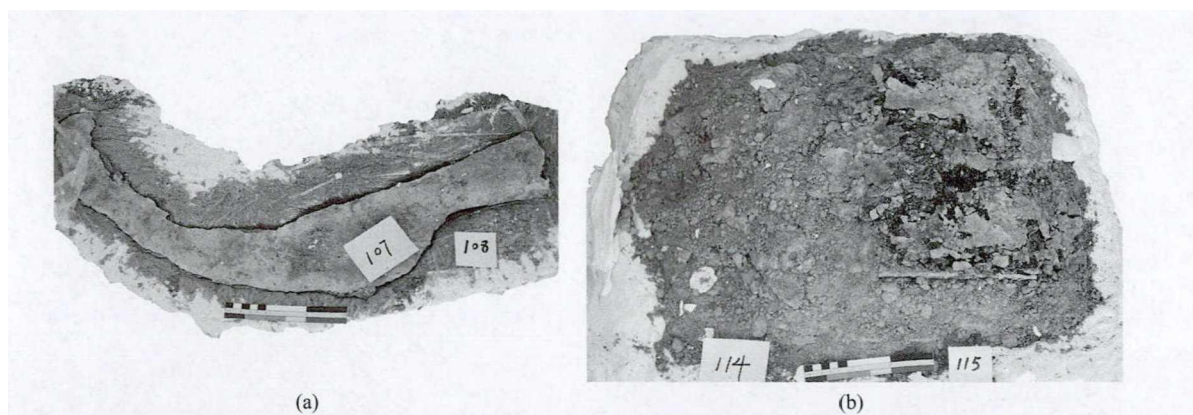


图 1 铜弯刀 (IM50:6-1) 与铜弯刀 (IM50:6-2) (a); 铜扣 (IM98:1-1) 与铜箭镞 (IM98:1-2) (b)
Fig.1 Bronze machetes (IM50:6-1, IM50:6-1) (a); Bronze buckle (IM98:1-1) and arrow (IM98:1-2) (b)

而昌宁大甸山墓地出土的部分青铜器由于存在通体矿化和全面腐蚀的病害，在清理时采用了套箱法整体提取，因而部分保留了青铜器的原始埋藏土壤。笔者对这部分土壤进行了取样，并进行相关的理化分析，以评估土壤对腐蚀过程的影响。

1.2 金属基体分析

1.2.1 金相组织观察

对于含有金属基体的青铜样品，使用环氧树脂进行镶样，固化完成后，经打磨、抛光直至表面无划痕。使用氯化铁—盐酸—酒精溶液对已完成抛光的金属样品进行浸

蚀, 随后使用北京大学考古文博学院冶金考古实验室 LEICA DM4000M 金相显微镜进行金相观察, 照相。

1.2.2 合金成分分析

使用北京大学考古文博学院科技考古实验室 TM3030 超景深台式电子显微镜及 EDS 能谱仪进行背散射成像观察及化学成分测试。SEM 测试模式选择低真空条件, 扫描电压为 15kV, 测试时间以能谱成分显示稳定为依据, 通常控制在 80~100s。能谱的分析结果保留氧及以后的主量元素。

1.3 锈蚀分析

1.3.1 X 射线衍射分析

将锈蚀样品研磨成粉末后, 使用上海师范大学分析测试中心 Rigaku-DMAX2200 型 X 射线衍射仪进行测试分析。靶物质为铜靶, X 射线管电压为 40kV, 管电流为 30mA, 测量范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 步长 0.02° , 扫描速度为 $8^{\circ}/\text{min}$, 狭缝宽度分别为: 发散狭缝 0.5° , 防散射狭缝 0.5° , 接受狭缝 0.3mm。得到的谱图使用 Jade6.0 解谱。

1.3.2 锈蚀元素成分分析

使用北京大学考古文博学院科技考古实验室 TM3030 超景深台式电子显微镜及 EDS 能谱仪进行背散射成像观察及化学成分测试。测试方法与金属基体样品一致。

1.3.3 金相显微镜暗场观察

使用北京大学冶金考古实验室 LEICA DM4000M 金相显微镜观察抛光完的锈蚀产物样品, 并在明场、暗场的条件下对同一区域观察记录并照相。

1.4 土壤分析

1.4.1 pH 测定

称取一定质量的土壤样品, 以 1:2.5 (g/mL) 的比例加入去 CO_2 水, 搅拌 5min, 并密封静置 30min。采用 Mettler-Toledo 公司的 S20-SevenEasy 台式 pH 计测定土壤浸出液的 pH。

1.4.2 土壤可溶盐含量的测定

将土壤样品磨细后于北京师范大学分析测试中心进行离子色谱仪测定。阴离子离子色谱使用 AS14 分离柱, 洗脱剂为 1.0mmol/L NaHCO_3 溶液, 流速 1.2mL/min; 阳离子色谱使用 CS12A 分离柱, 洗脱剂为 20mmol/L 甲磺酸溶液, 流速 1.2mL/min。阴阳离子检测器均为 ECD ASRS-ULTRA 自动电化学抑制循环模式, 抑制电流为 40mA。此外, HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 使用双指示剂滴定法测定。

1.5 模拟腐蚀实验

依照合金成分分析以及土壤离子色谱结果进行模拟腐蚀实验，其中锡青铜模拟 M1 : 2 铜弯刀的成分，由北京鉴衡文物修复中心使用精密铸造方法制成，合金配比为 Cu: 82.6%、Sn: 14.9%、Pb: 2.2%、O: 0.3%。由于时间有限，笔者通过提高腐蚀液的浓度（离子色谱结果 10 倍）加快反应速率来研究腐蚀离子迁移的规律。

2 结果分析

2.1 金属基体分析结果

本次取样的昌宁大甸山基地的青铜器矿化较为严重，仅有 1 件铜弯刀取得金属基体样品。此外，在另 3 件青铜器锈蚀样品中虽取得了金属基体样品，但无法判断其在金属器上的准确部位。4 件金属基体的金相组织及合金成分见图 2 与表 1（部分数据由合作方公开^[6]）。

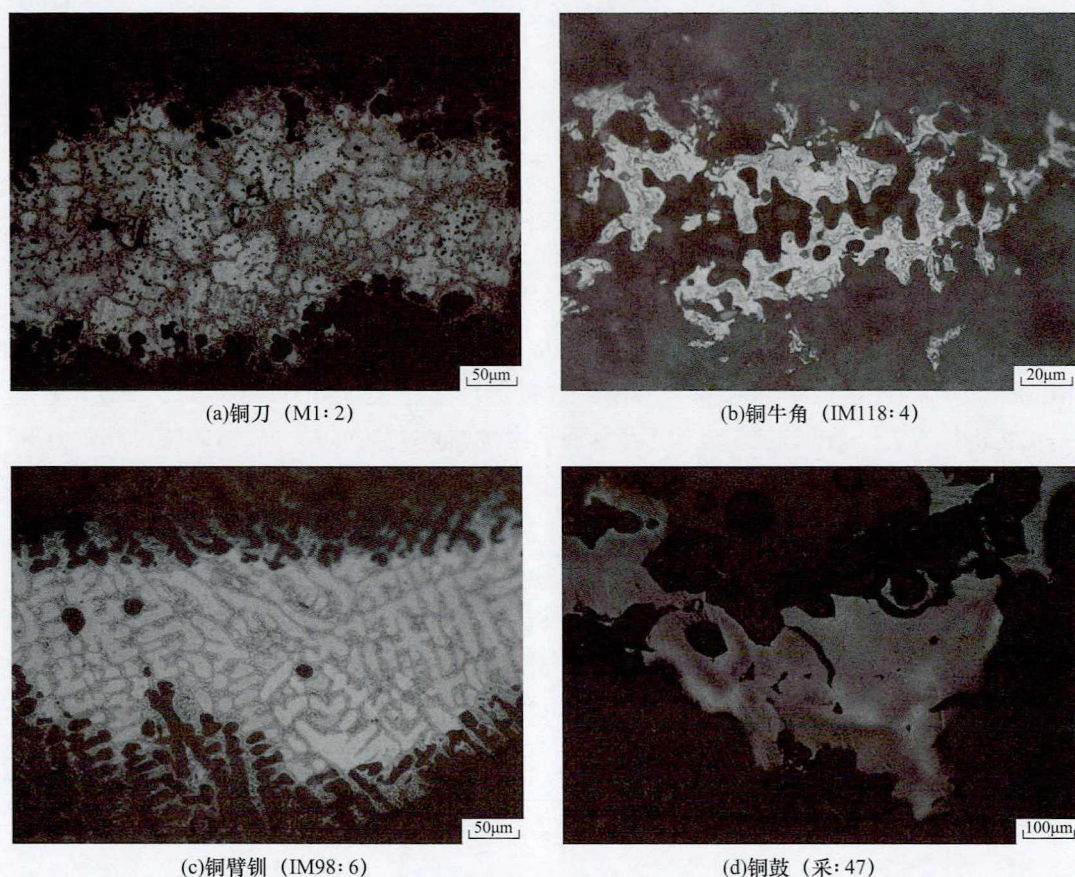


图 2 昌宁大甸山墓地出土部分青铜器金相组织

Fig.2 The metallographic structures of the bronzes from Dadianshan Cemetery, Changning

表 1 昌宁大甸山墓地部分青铜器基体检测结果表

Table 1 The alloy compositions of the bronzes from Dadianshan Cemetery, Changning

器物名 实验室编号 出土号	金相组织	合金成分 /wt%				
		Cu	Sn	Pb	O	As
铜弯刀 BS65021 M1 : 2	基体为 α 固溶体成大块近似等轴晶组织, 其中分布有大量 $\alpha+\delta$ 共析体, 共析体成网状; 铅颗粒成球状分布在晶界处 (图 2 (a))	81.1	16.0	2.0	0.9	—
铜牛角 BS65022 IM118 : 4	锈蚀严重, 仅残存少量, 为 α 固溶体树枝晶组织, $\alpha+\delta$ 共析体成岛屿状分布于固溶体中 (图 2 (b))	79.8	14.1	4.6	1.5	—
铜臂钏 BS65023 IM98 : 6	基体为 α 固溶体树枝晶组织, 枝晶间分布有大量 $\alpha+\delta$ 共析体。此外有一些圆形的铸造缩孔 (图 2 (c))	77.3	22.0	—	0.7	—
铜鼓 BS65024 采 : 47	锈蚀严重, 基体为 α 固溶体大块等轴晶组织, 锈蚀中亦可见等轴晶边界, 无明显的偏析现象 (图 2 (d))	92.7	4.8	0.1	0.7	1.6

除铜鼓外, 3 件青铜器的锡含量均超过 14%, 锡含量较高。铜牛角由于锈蚀情况严重, 基体面积较小, 但仍含有 4% 的铅, 证明其为典型的铅锡青铜, 但另外两件高锡青铜器的铅含量低于 2%, 其合金配比为锡青铜配比, 而铜鼓的合金配比为砷锡青铜。在工艺方面, 这几件青铜器存在铸造与退火两种加工方式。合金成分以及制作工艺的多样性可能反映昌宁大甸山墓地所埋藏的铜器来源并不单一。徐润曾分析了部分昌宁大甸山墓地出土的保存情况较好的铜器工艺及铅同位素比值, 认为大甸山地区具有文化多样性来源的青铜器的矿料具有单一来源^[7]。

铜弯刀 (M1 : 2) 取样自刃部, 但是从金相组织来看, 其枝晶形态基本消失, α 相晶粒较大, 且接近于等轴晶的形态, 其可能经过了退火处理, 但是其中仍有大量 $\alpha+\delta$ 共析体存在。在锈蚀位置, 也可看到未经加热退火处理的树枝晶形貌, 其中 α 相

已经被腐蚀, 并残留有一些 $\alpha+\delta$ 共析体 (如图 3 箭头处)。兵器类的器物通常要求刃部具有较好的硬度和韧性, 锡含量的增加可以提升青铜器的硬度, 但是其韧性会有所下降, 虽然退火可以改善其韧性, 但是由于这件器物退火不完全, 因此其使用功能尚需进一步判定。

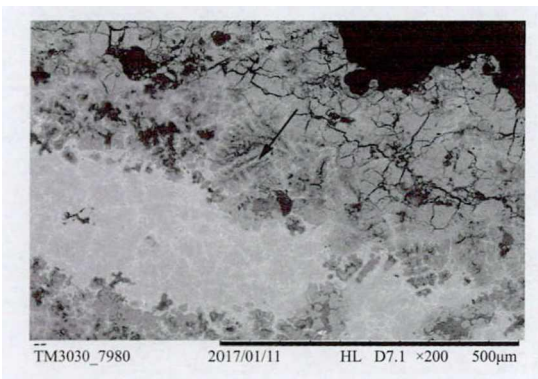


图 3 铜弯刀 (M1 : 2) 背散射电子像

Fig.3 The backscattered electron image of the bronze machete (M1 : 2)

2.2 青铜器腐蚀产物分析结果

昌宁大甸山墓地出土青铜器的腐蚀产物见表 2。

表 2 昌宁大甸山出土青铜器腐蚀产物情况表

Table 2 The corrosion products of the bronzes from Dadianshan Cemetery, Changning

实验室编号	出土号	器物名称	主要腐蚀产物	次要腐蚀产物
BS65001	IM99 : 1	铜弯刀	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ 、PbCO ₃
BS65002	IM118 : 2	铜弯刀	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65003	IM118 : 4	铜牛角	PbCO ₃ 、SnO ₂	Cu ₂ O、Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65004	IM179 : 6	铜扣	SnO ₂	
BS65005	IM98 : 1-1 IM98 : 1-2	铜扣 / 铜箭镞	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65006	IM98 : 7	铜箭镞	PbCO ₃ 、SnO ₂	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃
BS65007	IM98 : 6	铜臂钏	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65008	IM95 : 1	铜剑	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65009	IM50 : 6-1 IM50 : 6-2	铜弯刀	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65010	M1 : 2	铜弯刀	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ 、CuCl
BS65011	IM99 : 5	铜矛	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65012	IM177 : 1	铜钺	SnO ₂	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65013	M10 : 6	铜盃	SnO ₂	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃
BS65014	M1 : 9	铜钺	SnO ₂	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ 、Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂
BS65015	M1 : 6	铜矛	SnO ₂	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃
BS65016	M3 : 3	铜手镯	SnO ₂	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃
BS65017	采 : 47	铜鼓	Cu ₂ O、Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ 、 Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	
BS65018	M57 : 7	铜凿	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	
BS65019	M2 : 9	铜剑	SnO ₂	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃

昌宁大甸山出土的部分青铜器的腐蚀产物包括锡石 (Cassiterite, SnO₂)、孔雀石 [Malachite, Cu₂(OH)₂CO₃]、蓝铜矿 [Azurite, Cu₃(OH)₂(CO₃)₂]、赤铜矿 (Cuprite, Cu₂O)、白铅矿 (Cerussite, PbCO₃)。此外, 有一件铜器的腐蚀产物中存在含氯化亚铜, 可能指示含有有害锈。除铜鼓与铜凿外, 其余锈蚀产物均以锡石为主。

以铜弯刀 (IM99 : 1) 为例, 其矿相在暗场下可见浅蓝色的锈蚀产物, 此外可见透明色的颗粒状物质。结合 EDS 的分析结果, 锈蚀产物中 O 与 Sn 的含量分别为 30.0% 与 54.8%, 约占所有元素的 85%, 应为 SnO₂, 这与 XRD 分析的结果相吻合。可见这批青铜器矿化程度严重 (图 4)。

在铜弯刀 (IM99 : 1) 的背散射电镜照片下, 可以看到两种形貌的腐蚀产物。区域 1 中腐蚀产物为较小的方形颗粒, 而区域 2 中腐蚀产物位长条板状的颗粒。虽然两者在形貌上存在一定的差异, 但用 EDS 测定两者成分后, 两者并没有明显的区别, 均是锡石为主的腐蚀产物。两者可能是由于晶体的取向不同造成形貌的差异 (图 5、表 3)。

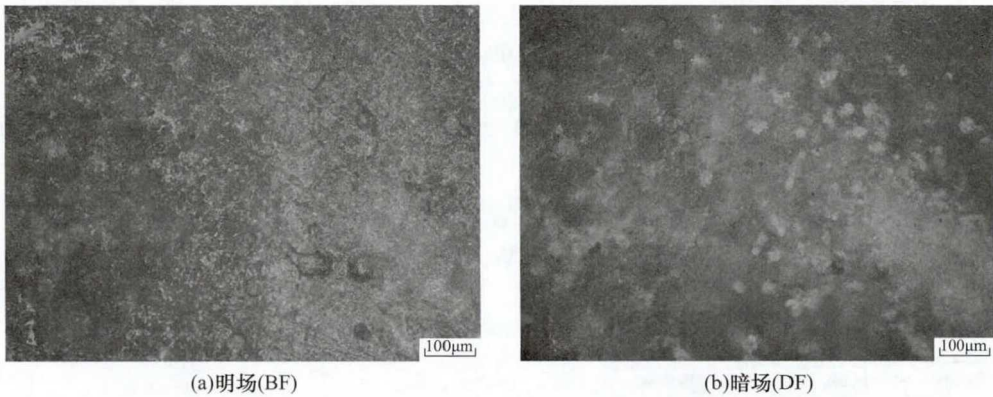


图 4 铜弯刀 (IM99 : 1) 锈蚀产物金相照片

Fig.4 The metallographic structures of the corrosion products of the bronze machete (IM99 : 1)

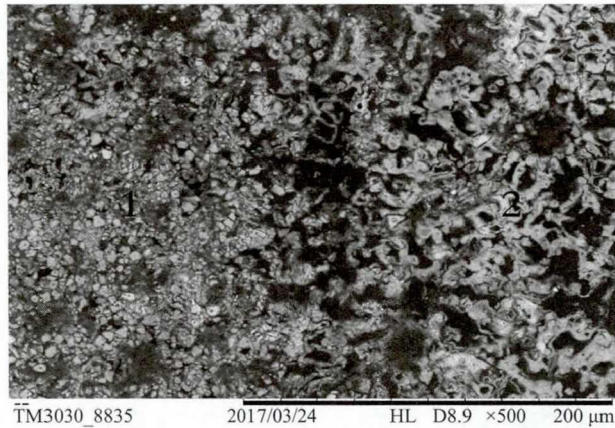


图 5 铜弯刀 (IM99 : 1) 锈蚀产物背散射电子像

Fig.5 The backscattered electron image of the corrosion products of the bronze machete (IM99 : 1)

表 3 铜弯刀 (IM99 : 1) 锈蚀产物化学成分表 (单位: wt%)

Table 3 The compositions of corrosion products of the bronze machete (IM99 : 1)

区域	O	Cu	Sn	Pb	Al	Si	P	Cl
1	29.7	3.3	54.7	5.3	4.0	2.2	0.6	0.2
2	30.4	2.8	54.8	5.0	3.7	2.3	0.9	0.1

部分青铜器的锈蚀样品 (如铜手镯与铜钺) 可在扫描电镜下发现边缘位置有一些 $\alpha+\delta$ 共析体残存, 但是共析体周边全部为锈蚀产物, 即 α 相已经被腐蚀, 已腐蚀的 α 相与残存的共析体呈现树枝晶形貌。可见昌宁大甸山出土部分青铜器以 α 相完全腐蚀为选择性腐蚀的特征 (图 6)。

2.3 土壤分析结果

铜弯刀 (IM99 : 1) 土壤样品为红壤土, 经测定其 pH 为 5.47, 离子含量的分析结

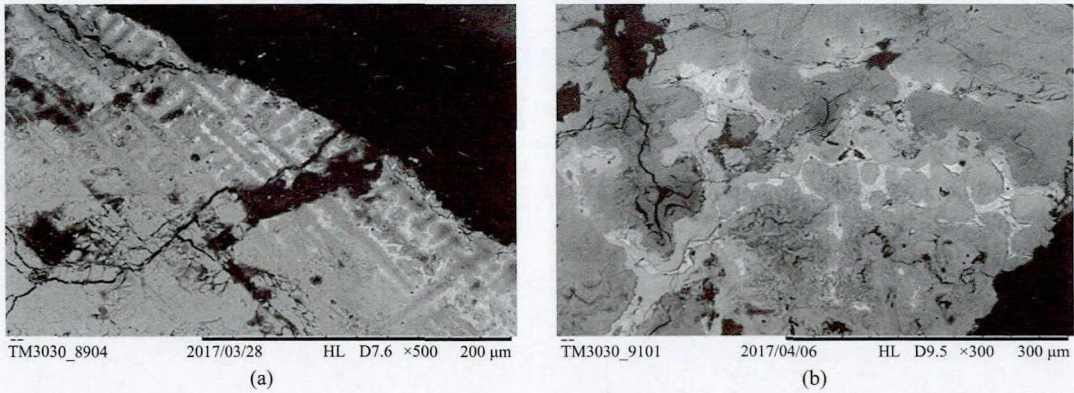


图6 铜手镯 (M3 : 3) (a) 和铜钺 (M1 : 9) (b) 锈蚀产物中残存的 $\alpha+\delta$ 共析体

Fig.6 The $\alpha+\delta$ eutectoids remained on the bronze bracelet (M3 : 3) (a); Bronze axe (M1 : 9) (b)

果见表4。从离子分析的结果可知，昌宁大甸山墓地土壤的可溶性盐以 HCO_3^- 为最高，其次为 SO_4^{2-} ， NO_3^- 、 Cl^- 含量的相对含量并不高，约为 HCO_3^- 的 1/10。

由于没有前往现场取样，笔者无法通过环刀法测得土壤的容重，进而计算土壤的孔隙率，但土壤样品较为疏松，小块的土样稍微碰触便有酥粉形成。笔者通过扫描电镜对土壤样品进行形貌观察（图7），发现在土壤中存在一定量的孔隙，这也符合氧化性土壤疏松多孔的性质。这些孔隙利于青铜器中易迁移元素发生迁移。此外，红壤土中的含水率较高，可至 20%，处于最有利于腐蚀的含水率范围^[8]。

此外，在铜剑 (M2 : 9) 的土壤样品中，测得其中含有一定量的孔雀石与磷铜矿，但没有检测到锡石，而铜剑 (M2 : 9) 基体残留的锈蚀产物中，锡石是其主要的锈蚀

表4 铜弯刀 (IM99 : 1) 土壤样品可溶性离子含量表 (单位: mg/kg)

Table 4 The compositions of soluble ions in the soil sample of the bronze machete (IM99 : 1)

离子	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
含量	24.99	40.46	30.27	192.97	13.77	44.97	15.54	4.32	17.11

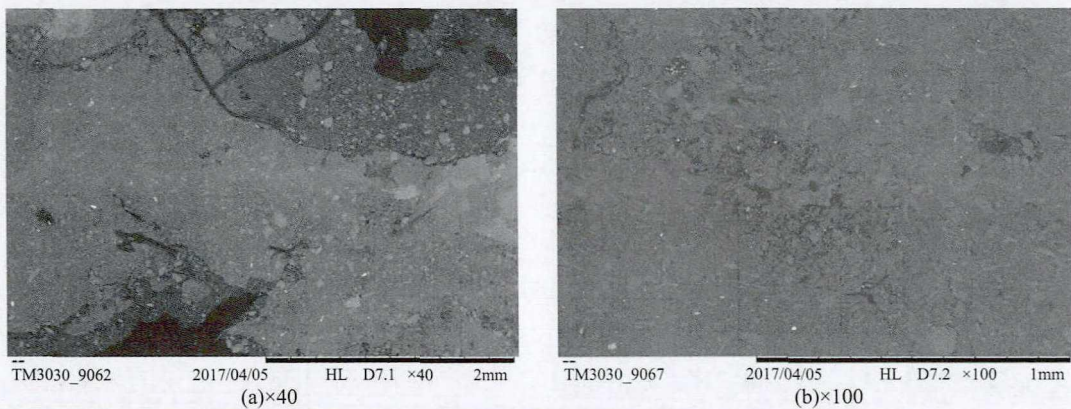


图7 铜弯刀 (IM99 : 1) 附着土壤背散射电子像

Fig.7 The backscattered electron image of the soil sample of the bronze machete (IM99 : 1)

产物,孔雀石则是微量存在的产物。可见,铜离子大量从金属基体向土壤环境中迁移,并在土壤环境中以孔雀石的形式沉淀,而锡的氧化产物则留在原位沉积,使得青铜器通体矿化(图8)。

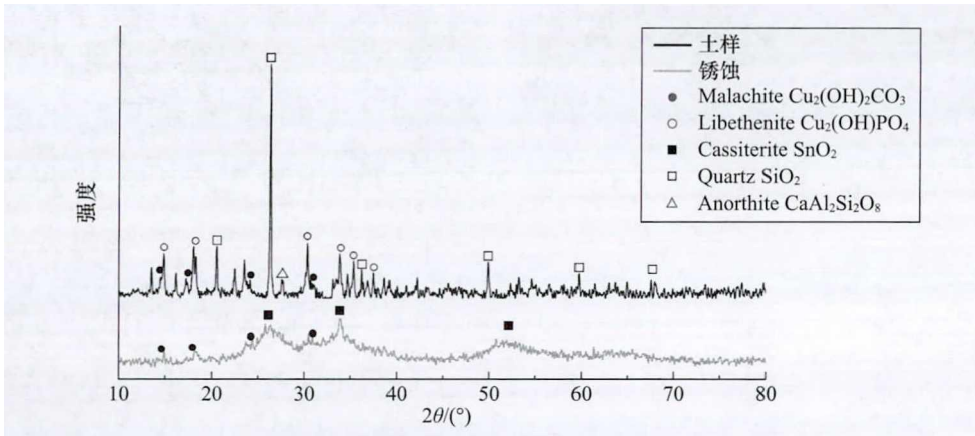


图8 铜剑(M2:9)土样与锈蚀产物XRD谱图

Fig.8 The X-ray diffraction spectrogram of the soil sample and corrosion product of the bronze sword (M2 : 9)

3 讨论

3.1 青铜合金成分与腐蚀的关系

由于存在离子迁移过程,在通体矿化的青铜器中,无法直接从锈蚀产物中的铜锡铅三种元素的含量去简单推断原先器物的准确合金成分,但从锈蚀中可推断青铜基体的一些情况。

本次取样的青铜器中,只有4件带有金属基体。在铜弯刀样品(M1:2)中,共析体连成网状,使得基体的耐腐蚀性加强,并得以保留^[9]。而含锡量更高的青铜如铜臂钏(IM98:6),则可能由于锡腐蚀后生成了一层SnO₂膜而发生钝化作用,使得基体最终能够得以保留。

铅的含量对腐蚀也会产生很大的影响,因为铅在青铜器中以阳极形式存在,含铅量越高的青铜器,腐蚀微电池的数量相应也越多,越容易被腐蚀。

3.2 腐蚀离子迁移规律

为了研究昌宁大甸山出土的青铜器中离子的迁移规律,笔者选择了同时含有金属基体与外侧锈蚀的铜弯刀(M1:2)样品来分析(图9)。

通过对基体及不同锈蚀区域进行EDS分析的结果表明,从金属基体到最外层锈蚀,铜元素的含量不断减少,锡元素含量不断升高,铜锡元素质量比从基体中的5.1变为外侧锈蚀的0.17,前后相差近30倍,从实际出土的青铜器上证明铜元素迁移程度大于锡元素。铅元素从金属基体到最外层锈蚀总体含量上升,但是由于铅在铜弯刀中含量不高,上升程度不明显(表5)。

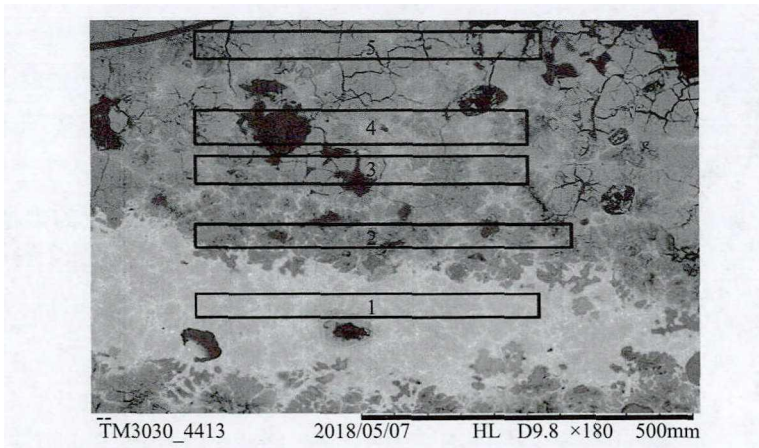


图9 铜弯刀 (M1 : 2) 金属基体及锈蚀形貌和分析位置图

Fig.9 The analysis areas of the alloy and corrosion products of the bronze machete (M1 : 2)

表5 铜弯刀 (M1 : 2) 基体及不同锈蚀区域成分表 (单位: wt%)

Table 5 The compositions of different areas of alloy and corrosion products of the bronze machete (M1 : 2)

位置	Cu	Sn	Pb	O
1	81.1	16.0	2.0	0.9
2	27.2	47.5	1.3	24.0
3	17.5	54.9	2.6	25.0
4	14.9	56.0	3.0	26.1
5	10.3	60.7	3.6	25.4

当铜锡以固溶体形式存在时,铜的存在提高了锡的电位,使得铅的电位低于铜锡固溶体并优先发生腐蚀。而当铜锡固溶体发生腐蚀的时候,通常铜元素的离子会先于锡元素的离子迁移并进入环境中。王菊琳等也通过闭塞电池的方法比较了铜、锡、铅的溶解总量与溶解速度,并提出在铅锡青铜中合金选择性腐蚀的顺序为铅>铜>锡^[10],这一结果也与大甸山青铜器实际腐蚀情况一致。而汤琪等通过模拟腐蚀实验中溶解因子的计算发现,在腐蚀产物中,锡、铅的残留比例很大,大量的Cu相对于Sn、Pb优先迁移出去^[11]。

模拟腐蚀实验后锡青铜试片的背散射电子像表明:铜的锈蚀产物呈圆球状以及片状,而锡石则成为较亮的规则小颗粒状。铜的锈蚀产物(颜色较暗)的层位在锡石层(颜色较亮)之上,即铜的锈蚀产物从基体中冒出,这一相对层位关系也从一定条件下反映了铜的迁移能力较强,最终可以迁移离开金属表面,使得青铜试片全面锡石化(图10)。

3.3 通体矿化与锡石化

通体矿化病害是指青铜器因腐蚀程度过重而导致器物整体矿化呈现酥松发脆的状态^[12],此时青铜器通常已没有任何金属基体,全部都由疏松金属的锈蚀产物维持青铜器原先的形貌,当外界稍微施加外力时,可能就会出现变形,甚至最后完全破坏。

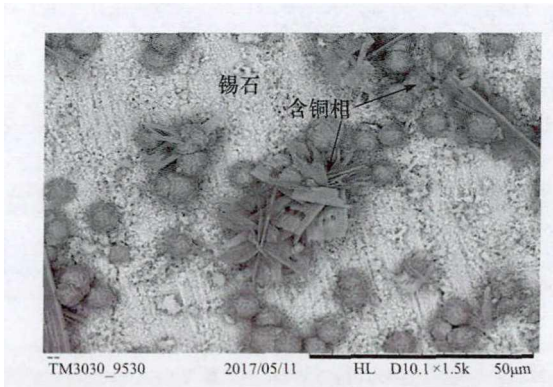
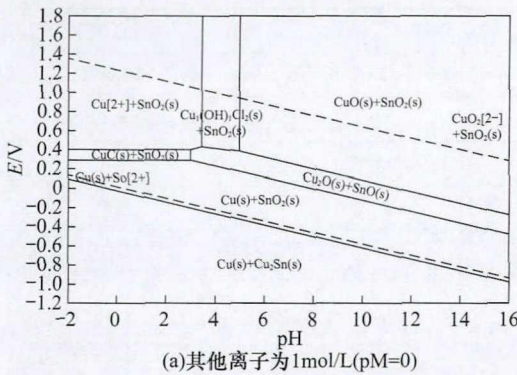


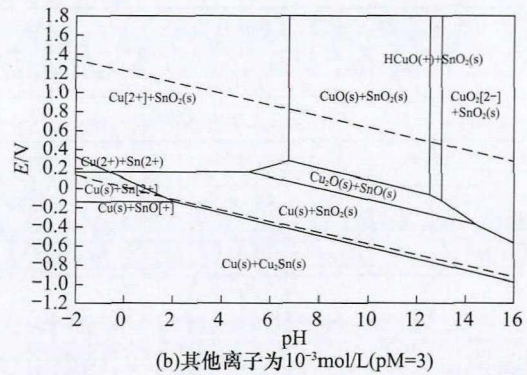
图 10 高浓度腐蚀青铜试片中锡石与铜的锈蚀产物背散射电子像

Fig.10 The backscattered electron image of the simulated sample after high ion concentrations corrosion test

青铜病是引起通体矿化的一种形式。青铜病多出现在高氯、高湿的环境下，通过化学循环过程使得基体完全矿化。然而昌宁大甸山墓地出土的青铜器经检测并未发现明显的有害锈，且当地的土壤样品中 Cl^- 的含量低于 70ppm。Cu-Sn- Cl^- - H_2O 体系下 Pourbaix (图 11) 显示，当环境中 Cl^- 的浓度为 $10^{-3}mol/L$ (35ppm) 时，若其他离子 (主要是金属离子) 浓度在 1mol/L 时仍会有粉状锈产物的稳定区间，而当金属离子浓度在 $10^{-3}mol/L$ 时，含氯铜锈的稳定区间则已几乎消失，因此青铜病并不是造成昌宁大甸山墓地出土青铜器通体矿化的原因。



(a)其他离子为1mol/L(pM=0)



(b)其他离子为10⁻³mol/L(pM=3)

图 11 Cu-Sn- Cl^- - H_2O 体系下 Pourbaix 图 ($pCl=3.0$)^[13]

Fig.11 The pourbaix diagrams of Cu-Sn- Cl^- - H_2O system ($pCl=3.0$)

除去青铜病的影响，张治国以青铜器锈蚀程度高于 50%，甚至接近或完全锈蚀称为稳定型高度矿化^[14]。笔者认为，高度矿化青铜器还可进一步细分：其中一类以铜的氧化物与二价铜盐为主要矿化产物，而另一类则为锡石化。

锡石是锡的稳定氧化产物，出现在青铜器腐蚀的产物之中并不特殊。然而部分地区出土的青铜器锡石化的情况，锡石成为锈蚀产物的主要成分，且锈蚀多为疏松的粉状，并维持器物原先的形状，而铜、铅等其他元素的锈蚀产物含量却很少。这种现象在南方地区比较多见，主要集中在湖南^[14]、广东^[15]、广西^[16]、江西^[17]、浙江^[18]等地。北方地区亦有发现，如秦始皇陵陪葬青铜水禽坑，但青铜水禽坑处在特殊的高湿且经火烧的埋藏环境中^[19]。而目前学界对于全面锡石化的报道数量还是非常有限。

按照离子迁移规律，铅、铜离子迁移速度快于锡离子，优先发生迁移过程，但是当其迁移到基体——土壤环境界面时，通常会发生再沉积作用，在界面处生成如孔雀

石、蓝铜矿、白铅矿等锈蚀产物。但是在实际腐蚀过程中，金属元素的存在形态会受到当地环境条件的影响。

从热力学方面考虑，当铜锡固溶体发生腐蚀反应之后，按照单质的电极电位，锡先被氧化为 Sn (II)，而 Sn (II) 依旧是一个强还原剂，会被进一步氧化为 Sn (IV)。25℃时 SnOH₄ 的 K_{sp} 为 1×10^{-56} ，如果土壤的 pH=6 (接近昌宁大甸山实际土壤 pH) 时，Sn⁴⁺ 的浓度为 10^{-24} mol/L，因此 Sn(IV) 迁移能力较弱，多以 SnO₂ 的形式在原位沉积。而铜离子生成后，CuOH₂ 和 CuCO₃ 的 K_{sp} 分别为 5.6×10^{-20} 和 1.4×10^{-10} ，如果以 CuOH₂ 计算，Cu²⁺ 的浓度为 5.6×10^{-4} mol/L，按照 10^{-5} mol/L 为离子完全沉淀的浓度，那么此时土壤中的铜并未全部形成沉淀，仍有部分以离子的形式发生迁移扩散。若以 CuCO₃ 计算，那么铜离子浓度则会更高。因此，在此环境下，铜离子能够发生迁移。此外，PbCO₃ 的 K_{sp} 为 7.4×10^{-14} ，pH=6 时 Pb²⁺ 离子的含量在 10^{-6} mol/L 数量级，此时可以认为铅离子在迁移进入环境时以碳酸铅完全沉淀。但是通过 XRD 分析，昌宁大甸山出土青铜器检测到含铅的锈蚀产物的铜器数量较少，原因可能与青铜器基体中铅含量较低相关。

从动力学方面考虑，化学反应速度受到反应物浓度、温度等多方面的影响。在青铜腐蚀过程中，这些因素都会同时影响到腐蚀过程。

比如浓度，在酸性土壤中的金属腐蚀速率大于中性及碱性环境，且大甸山地区的土壤孔隙率较高，氧气的浓度、分压均会适当增加，也会加快腐蚀速率。同时，南方地区的降水量通常高于北方地区，昌宁地区年降水量在 1100mm 以上^[20]，这使得土壤处在一个高淋洗的条件下。高淋洗的条件使得生成的离子可以通过水的渗流作用离开反应界面，并流失到较远的区域，产物的离去也使得阳极腐蚀得以继续发生。淋洗作用能使得离子在短时间内发生快速迁移，离子浓度不再是简单的扩散递减规律。

温度是影响化学反应速率的又一个重要因素，温度的升高会使得化学反应速率以指数的形式加快。结合到锡石化这一种腐蚀形态多出现在南方地区，这些地区的平均气温比北方地区要高。当热量通过热传导的形式向地球内部进行传递，使得南方土壤的温度受气温以及太阳辐射时长等因素影响下维持在一个较高的水平，而昌宁大甸山墓地距离地表较近，这使得这一层位能够得到较多的热量，整体腐蚀环境温度较高，腐蚀速率也会因此加快。

4 结论

昌宁大甸山出土的部分青铜器存在通体矿化的病害，本次分析的样品中带有基体的样品只有 4 件，其中 2 件为锡青铜，1 件为铅锡青铜，此外还有 1 件砷铜产品。在工艺方面，这几件青铜器存在铸造与退火两种加工方式。合金成分以及制作工艺的多样性可能反映昌宁大甸山墓地铜器来源并不单一。锈蚀产物中以锡石为主要产物。铜、铅元素发生迁移：铜的锈蚀产物主要为蓝铜矿与孔雀石，在锈蚀产物中含量较低；铅由于含量较低，且最先腐蚀，很难在锈蚀产物中检测到。

昌宁大甸山墓地出土部分青铜器的通体矿化情况受当地微环境影响。昌宁地区的土壤以红壤土为主,分析结果表明土壤中氯离子含量较低,因此有害锈并不是青铜器通体矿化的主要因素。而当地红壤土酸性较强,含水率高,孔隙度较大,为氧化型酸性土壤,在这一环境下,铜离子具有较强的迁移能力与速度,离开青铜器表面迁移进入土壤之中,并在土壤环境内进行平衡。而南方地区温度普遍高于北方地区,且有较多降水量,使得化学反应速率提高,腐蚀离子进一步流失。而 SnO_2 由于在酸性环境中溶解度很小,迁移能力较弱,在原位发生沉积。因此昌宁大甸山的青铜器锈蚀产物以锡石为主,呈现通体矿化的病害。

参 考 文 献

- [1] 云南省文物考古研究所,等. 昌宁大甸山墓地发掘简报[J]. 考古, 2016, (1): 3-32.
Yunnan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, et al. The excavation of the dadianshan cemetery in Changning County, Yunnan [J]. Archaeology, 2016, (1): 3-32.
- [2] 国家文物局. 2013 中国重要考古发现 [M]. 北京: 文物出版社, 2014.
State Administration of Cultural Heritage. Major Archaeological Discoveries in China in 2013 [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 2014.
- [3] 李晓岑, 韩汝玢. 古滇国金属技术研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
Li Xiaocen, Han Rubin. Research on the Metal Technique in Dian Kingdom [M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [4] 巢云霞, 李晓岑, 王黎锐. 古哀牢地区出土青铜剑的科学分析 [J]. 大理学院学报, 2011, 10 (4): 30-35.
Chao Yunxia, Li Xiaocen, Wang Lirui. Scientific studies on the bronze swords unearthed in the ancient ailao region in Yunnan Province [J]. Journal of Dali University, 2011, 10(4): 30-35.
- [5] 李艳萍, 王建平, 杨帆. 昆明羊甫头墓地出土青铜器的分析研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19 (1): 19-23.
Li Yanping, Wang Jianping, Yang Fan. An analytical study of bronzes unearthed at Yangfutou tombs in Kunming [J]. Science of Conservation and Archaeology, 2007, 19(1): 19-23.
- [6] 苏东晓. 保山市博物馆藏青铜器的保护修复 [A] // 西南地区青铜器研究与保护学术研讨会论文集 [C], 2019: 112-124.
Su Dongxiao. The Conservation and restoration of the bronzes collected in Baoshan Museum [C]. Proceedings of the Research and Protection of Bronzes in Southwest China [C], 2019: 112-124.
- [7] 徐润. 云南昌宁大甸山墓地出土铜器的科学分析 [D]. 北京科技大学硕士学位论文, 2014.
Xu Run. Scientific study on the bronze unearthed from Dadianshan Cemetery in Changning County, Yunnan Province [D]. University of Science and Technology Beijing, Master thesis, 2014.
- [8] 吕良波. 广州出土脆弱青铜器赤红壤腐蚀研究 [A] // 广州文博(二) [C]. 北京: 科学出版社, 2008: 282-289.
Lv Liangbo. Research on lateritic red soil and fragile bronzes unearthed in Guangzhou [C] // Guangzhou Museology (II). Beijing: Science Press, 2008: 282-289.

- [9] 张吉. 随州文峰塔墓地青铜器工艺与腐蚀研究 [D]. 北京大学硕士学位论文, 2015.
Zhang Ji. Research on technology and corrosion of bronzes excavated from Suizhou Wenfengta Cemeteries [D]. Peking University, Master thesis, 2015.
- [10] 王菊琳, 许淳淳, 吕国诚. 三元青铜 / 环境界面上物质转移的化学行为 [J]. 材料研究学报, 2004, 18 (3): 244-250.
Wang Julin, Xu Chunchun, Lv Guocheng. Chemical behavior of mass transfer at the bronze / environment interface [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2004,18(3): 244-250.
- [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与元素迁移 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (12): 3175-3181.
Tang Qi, Wang Julin, Ma Jingyu. 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] 中华人民共和国国家文物局. WW/T0004—2007 馆藏青铜器病害与图示 [S]. 北京: 文物出版社, 2008.
State Administration of Cultural Heritage. WW/T0004—2007 The Bronze Collections Diseases and Legend for Diseases and Legend for Diseases [S]. Beijing: Cultural Relics Press, 2008.
- [13] Pelton D. Calculation and Analysis of E-pH Diagrams Related to the Corrosion of Chinese Bronzes [A]//Submit to M.Notis and T. Chase, Lehigh University.
- [14] 张治国. 出土稳定型高度矿化青铜器腐蚀特征与成因初步研究 [A] // 文物保护科技专辑 I——金属·陶瓷·颜料 [C]. 北京: 文物出版社, 2013.
Zhang Zhiguo. Preliminary study on the corrosion character and formation reason of the stable highly mineralized bronze [A]//The Album of Heritage Conservation and Technology (I)—Metal · Ceramics · Pigments [C]. Beijing: Cultural Relics Press, 2013.
- [15] 吕良波. 广州出土脆弱青铜器的腐蚀矿化表征研究 [J]. 文物春秋, 2015, 6: 53-58.
Lv Liangbo. Characterization study of corrosion and mineralization on fragile bronze unearthed in Guangzhou [J]. Wenwuchunqiu, 2015, 6: 53-58.
- [16] 黄献源, 刘彦琪, 朱丽彬, 等. 桂平博物馆馆藏东汉双耳铜甗铸造工艺及其保护修复研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30 (2): 74-82.
Huang Xianyuan, Liu Yanqi, Zhu Libin, et al. Study of casting technology, and conservation and restoration of a binaural bronze Zeng of the Eastern Han Dynasty in the Guiping Museum [J]. Science of Conservation and Archaeology, 2018,30(2): 74-82.
- [17] 成小林, 潘路. 新干商墓青铜器非晶与纳米晶锈蚀产物结构的分析研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32 (5): 1270-1273.
Cheng Xiaolin, Pan Lu. Research on the mineral phase and component of non-crystalline and nano-crystalline corrosion products on bronzes unearthed from Shang Tomb in Xingan [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(5): 1270-1273.
- [18] 马菁毓, 梁宏刚, 王菊琳. 浙江瓯海出土一件西周青铜器腐蚀成因研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24 (2): 84-89.
Ma Jingyu, Liang Honggang, Wang Julin. The formation of corrosion products on the bronze of Western Zhou Dynasty, excavated from Ou Hai, Zhejiang province [J]. Science of Conservation and

Archaeology, 2012, 24(2): 84-89.

- [19] 郭菲, 梅建军, 杨军昌, 等. 秦陵出土青铜水禽锈体组织结构的初步分析 [J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25 (4): 37-45.

Guo Fei, Mei Jianjun, Yang Junchang, et al. Structure of corrosion products on bronze birds excavated from Qin Shi Huang Mausoleum [J]. Science of Conservation and Archaeology, 2013, 25(4): 37-45.

- [20] 李艳艳, 丁薇, 杨怀臣. 昌宁县近 50a 气候变化特征分析 [J]. 云南大学学报 (自然科学版), 2011, 33 (S1): 206-210.

Li Yanyan, Ding Wei, Yang Huaichen. Climate characteristic of changning county in nearly 50 years [J]. Journal of Yunnan University (Natural Science), 2011, 33(S1): 206-210.

The Research on the Manufacturing Technology and Corrosion Causes of the Bronzes Excavated from Dadianshan Cemetery, Changning

Hu Yijie¹, Wang Lirui², Yang Fan³, Shi Xiaoxue², Chen Jianli¹, Hu Dongbo¹

(1. School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871; 2. Baoshan Museum, Baoshan 678000; 3. Yunnan Institute of Cultural Relics and Archaeology, Kunming 650118)

Abstract: Dadianshan Cemetery, Changning, Baoshan, Yunnan Province is a site of Ailao Culture from the Warring-States Period to the Western Han Dynasty, which is meaningful to do the research of the Ailao Culture. Some of the bronzes excavated from Dadianshan Cemetery have the phenomenon of general corrosion and mineralization, which is different from Northern China. 21 bronzes are analyzed to research the manufacturing technology and corrosion causes by using multiple methods. The results show that the bronzes have different alloys component and the major corrosion products of the bronzes are cassiterite, with a small number of malachite, azurite, and cerussite, while the chlorine corrosion are rare. The selective corrosion is the major mechanism of these bronzes. The red soil of the Dadianshan Cemetery belongs to the acidic category. In acidic burial environment, the corrosion rate of bronze will be accelerated. Copper can exist in the form of ions, which can migrate from the alloy, while tin in this environment generates cassiterite that deposit in situ. Compared with the northern China, the high temperature and precipitation in the southern region are conducive to the loss of copper and lead ions, making the corrosion products mainly become cassiterite.

Keywords: Changning Dadianshan cemetery; Bronze; Cassiterite; Selective corrosion