

① 309-312

秦俑一号铜车马残件 X 射线衍射分析
——青铜器和银器锈蚀机理比较TG 115. 23
G 264. 3郭振琪¹, 张小燕¹, 程德润²

(1. 西北大学 分析测试研究中心; 2. 西北大学 文博学院, 陕西 西安 710069)

摘要:配合近几年对秦俑一号铜车马的修复工作,对铜车马构件材质、金银器及其锈蚀产物、彩绘、涂层作了系统的 X 射线衍射分析。通过揭示的青铜器从里到外自发锈蚀的实验规律和反应热力学研究,推出了青铜器主要锈蚀途径(Cu_2O 途径)的反应过程方程式,并通过和银器的锈蚀比较,提出了青铜器文物保护的侧重点在于防潮。对马身白色涂层羟基磷灰石的来源提出了新的看法。

关键词:青铜器; 锈蚀; X 射线衍射分析

中图分类号: TG115. 22+2

文献标识码: A

银器, 铜车马, 修复
文章编号: 1000-274 X (1999) 04-0309-04

1980年,秦俑考古队在秦始皇陵的一座陪葬坑内挖掘出埋在地下七八米深处的两乘大型彩绘铜车马,震惊中外。其中二号铜车马在1983年已修复展出。对其冶金工艺、主体材料的元素成分等已作了一定的研究^[1]。但是,由于当时没有选用物相分析方法,造成对实际看到的“黑车白马”实物不能给予满意的解释。对地处我国北方自然环境下这一青铜器标本的锈蚀途径和机理没有具体剖析,再加不同锈蚀途径的绿色产物(孔雀石和氧铜矿)容易相混,造成了文物工作者认识上的错觉,并直接影响着文物保护措施的实施。为此,受秦俑博物馆的委托,配合近几年对一号铜车马的修复工作,对所提供的几十种残体分析时,我们重点选取了组成元素之间的结合形式和物相状态的 X 射线衍射方法。

1 X 射线衍射分析结果

实验仪器:日本理学 D/max-3cX 射线衍射仪。

实验条件:Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,衍射束石墨晶体单色器,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝 DS, RS 和 SS 分别选取 1° , 0.3 mm 和 1° 。

实验方法:对于残片采用从外到里逐渐剥层分析,彩绘涂层研成粉末分析。

部分实验结果见表 1。

2 结果讨论

铜车马物相分析结果可以归纳为以下 4 部分进行讨论。

2.1 基本构件材质

对于青铜器基体材质分析,应从化学元素分析、金相显微组织观察和 X 射线物相分析综合考虑。X 射线分析表明:从铜车构件、伞盖、马肢、引绳、销钉、范蕊铜条直到四折页、纓络内蕊(小铃铛)各部件的基体都为锡青铜,主要为 $\alpha\text{-Cu}(\text{Sn})$ 固溶体。但是,从衍射峰位移规律看,含锡量不尽相同,按上面次序依次减少,介于 Cu_{55}Sn 到 Cu 之间。这是因为锡的原子半径比铜大,铜内固溶锡后晶格常数增大的缘故。从实验上看,后两件含锡量相对较少,这和元素分析结果相吻合^[2]。这说明秦人清醒地掌握了 Cu-Sn 合金在铸造状态下的成分与机械性能的关系,防止了锡含量超过 6%~7% 后出现硬脆相导致塑性降低的后果,从而巧妙地制成薄而精良的器件。

2.2 其他构件材质

成吨重的铜车马都是由铜锡合金另有少量的铅铸造而成,但在部分装饰器件中采用了金银制品。如银勾、银环、马的银项圈等。由于金和银可以无限互溶,经 X 射线能谱分析知银环中包含约有 10% 的

收稿日期:1998-09-24

作者简介:郭振琪(1944-),男,陕西武功人,西北大学副教授,从事仪器分析研究。

表 1 秦俑铜车马构件及其锈蚀物、彩绘、涂层 X 射线物相分析部分结果

Tab. 1 The X-ray diffraction pattern analysis results on BCH from qinshihuang's tomb

编号	名称	部位	物相及化学式
4#	四折页	表面白色涂层	羟基磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
4#	四折页	部分黑表面	赤铜锈 Cu_2O
4#	四折页	打磨后的基体	铜锡合金, 介于 Cu 到 $\text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$ 之间
12#	伞盖残片	外表皮绿锈	孔雀石 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
12#	伞盖残片	磨后黑色锈	赤铜锈 Cu_2O 锡石 SnO_2
12#	伞盖残片	再次磨后表面	铜锡合金, 少量 $\text{Cu}_2\text{O}, \text{SnO}_2$
12#	伞盖残片	用盐酸擦洗后	氯化亚铜 CuCl , 少量 $\text{Cu}_2\text{O}, \text{SnO}_2$
14#	前车引绳	部分褐色面	褐色为 SnO_2 , 另有 Cu_2O
15#	银质盖弓帽	外表皮黑色面	螺状硫银矿型 Ag_2S , 角银矿型 AgCl
15#	银质盖弓帽	打磨抛光面	银基体 Ag
23#	铜车构件	外表皮绿黑色	孔雀石 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, 赤铜锈 Cu_2O
23#	铜车构件	打磨抛光面	青铜基体, 仍有铜锈 Cu_2O
24#	缨络内蕊	空心球面打磨	锡青铜, 但含锡量少
25#	缨络残丝	锈蚀粉末	蓝铜矿 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, 少量孔雀石
43#	马身白色涂层	粉末	羟基磷灰石大量, 白铅矿 PbCO_3 少量
44#	铜壶内绿粉	粉末	孔雀石大量, 蓝铜矿少量
45#	伞盖表层花纹	粉末	青铜基体, 混有黑锈 Cu_2O

金。较纯的银件还有盖弓帽。

2.3 青铜器和银器的锈蚀产物

秦俑铜车马在地下埋藏了两千多年, 经过地表

水和土壤环境长期锈蚀, 应该说为人们提供了青铜器、银器长期自然锈蚀的标本, 其锈蚀产物分析结果

见表 2。

表 2 秦俑铜车马中的铜器、银器锈蚀产物

Tab. 2 The corrosion products of silverware and bronze objects

构件	外层	内层
青铜器	孔雀石型 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (淡绿色)	赤铜矿型 Cu_2O (古铜色) 锡石型 SnO_2 (褐色)
	蓝铜矿型 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (天蓝至深蓝)	
	赤铜矿型 Cu_2O (棕黑色)	
银器	螺状硫银矿型 Ag_2S (铁黑色)	银基体 Ag (银白色)
	角银矿型 AgCl (无色到浅褐色)	

经过分析, 所有青铜器表面淡绿色锈蚀物几乎全为孔雀石型(绿锈), 只有个别的如缨络残丝粉末还生成蓝铜矿型(蓝锈)。缨络残丝之所以生成蓝锈是由于它接触外界环境表面更大的缘故。

物质的颜色与物质的颗粒大小, 致密程度以及含杂质有关。铜车表面呈棕黑色, 绿锈下面也呈棕黑色, 打磨很深后, 才呈古铜色。经过分析, 这些颜色的

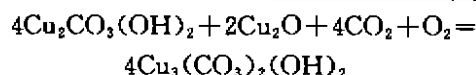
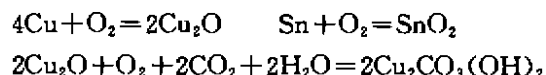
物质主要是 Cu_2O (立方晶系), 还有少量的 SnO_2 (四方)。没有发现 CuO (单斜) 的存在, 见图 1。这两相能深入构件内部, 和基体没有明显分层, 是氧原子通过青铜铸态组织化学腐蚀的结果。在 Cu_2O 的基础上, 通过电化学腐蚀(有 Sn, Pb, CO_2 及水存在)生成绿锈。在绿锈和 Cu_2O 的基础上再一次和空气中的氧、二氧化碳及水作用生成蓝锈。

表 3 青铜器和银器自发生成物吉布斯自由能 ΔG°

Tab. 3 The data of Gibbs' free energy ΔG° of compounds of Cu or Ag $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

物质	SnO_2	Cu_2O	CuO	CuCl	CuCl_2	CuS	AgCl	Ag_2S	Ag_2O
ΔG°	-519.7	-142.3	-127.2	-118.8	-116.5	-49.0	-109.7	-40.3	-10.8

因此, 青铜器在常温的自然环境中长时间自发锈蚀反应过程较普遍的规律应是



人工合成的化学反应往往追求反应速度, 而天然自发反应进行得很慢, 以致于人们不能觉察。铜表面缓慢生成层 Cu_2O 膜, 早已被有色金属及航海行

业所认识。理论上,也可从热力学的自由能判据得到解释。表 3 列举了有关物质的标准吉布斯自由能 ΔG° (单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。 ΔG° 愈负,反应愈易进行,比较上面数据能优先选择出的只有 SnO_2 , Cu_2O , AgCl 和 Ag_2S ,正好与实物分析相同。

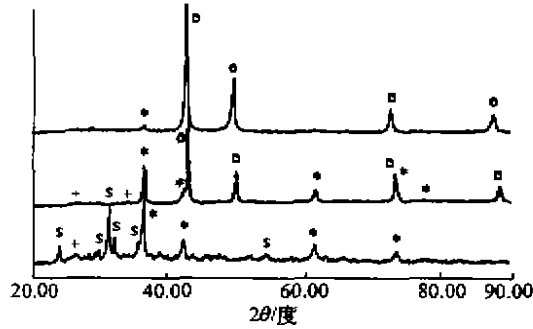


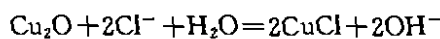
图 1 伞盖残片 X 射线剥层分析

Fig. 1 The XRD pattern comparison of remnant splits/skin of umbrella ceiling

A 浅绿色外表皮衍射图 B 打磨表皮后衍射图
C 再次打磨后基体衍射图。

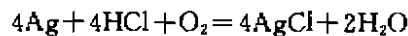
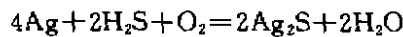
(○ Cu(Sn) * Cu_2O + SnO_2 \$ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH}_2)$)

不可否认,一些研究注意到青铜器还有另一锈蚀途径,即当遇到酸性气氛,途径改变,生成 CuCl ,最终演变为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (副氯铜矿),一种锈蚀很厉害的鲜绿色粉状锈,在我国酸性土壤分布较广且湿度大的南方地区出土的青铜器文物中有所发现。它和淡绿色的孔雀石易混。在我们的实验中,并未发现这样的产物。将伞盖残片打磨过的基体用盐酸擦洗后,实验证实产生了 CuCl ,但未打磨彻底留下来的 Cu_2O 和 SnO_2 还都存在。如果以反应式



计算,则 $\Delta G^\circ_m = +37.8 \text{ kJ/mol}$,这说明此反应很难自发进行^[3]。青铜器表面早先生成的 Cu_2O 致密膜已经起到了保护内部基体不再被氯、硫离子锈蚀的作用。

而银器却不同,本身比较稳定,常温常压下不和氧发生反应,在酸性气氛下,并在氧的参与下,长时间可进行下列反应:



这点在马的挽具装饰物银质盖弓帽表面的黑色锈蚀物上得到了证实,见图 2。

以上说明,虽然青铜器和银器出土前处于同一锈蚀环境中,但锈蚀途径及产物却不同。银器表面没有氧化膜保护,受到氯和硫的侵蚀。青铜器有 Cu_2O 膜保护,不受氯和硫的侵蚀。由此,对我们给以启发,

既然埋在地下两千多年铜车马锈蚀标本没有发现氯和硫的侵蚀,那么已经出土或者展出的青铜器文物保护工作的侧面就不应放在防止氯和硫的侵蚀上。即便有基体裸露,且存在酸性气氛,它们要起作用,还必须有湿气的参与。这和 Cu_2O 继续锈蚀为绿锈和蓝锈需要的条件一样。因此,只要断绝水蒸汽的来源,就不会有氯和硫的侵蚀,也不会有绿锈产生,关键的问题是在防潮上。

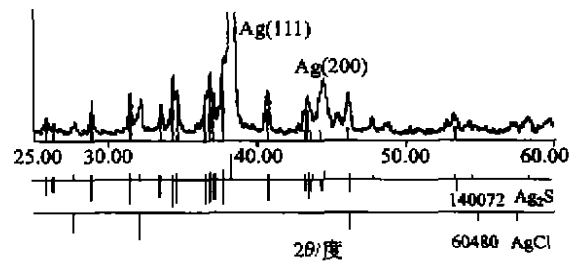


图 2 银质盖弓帽锈蚀物 X 射线分析

Fig. 2 The XRD analysis of corrosion products of silverware

2.4 彩绘、涂层

铜车马外观原先有五颜六色装饰得很华丽的彩绘图案,可惜出土搬运时部分已经脱落。但是,在铜车箱内还留下了装有绿色矿物颜料的铜方壶,分析为孔雀绿。前车引绳上有一带状褐色面,分析为锡石,见图 3。

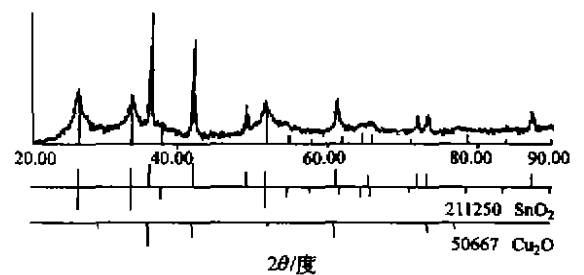


图 3 前车引绳表面(呈褐色)X 射线分析

Fig. 3 The XRD analysis of the rein's rusted surface of the front chariot

铜车马周身平涂一层约 0.1 mm 的白色涂层,在车后室底中放置约有 10 cm 见方的薄铜四折页,表面也呈白色。这种涂层是秦代有意涂抹的,和青铜器基体有键合作用的 Cu_2O 锈蚀膜不同,容易脱落。X 射线衍射分析确凿地证明了这种白色涂层为羟基磷灰石,见图 4,但马身白色涂层中还夹杂着少量的白铅矿 PbCO_3 填料。

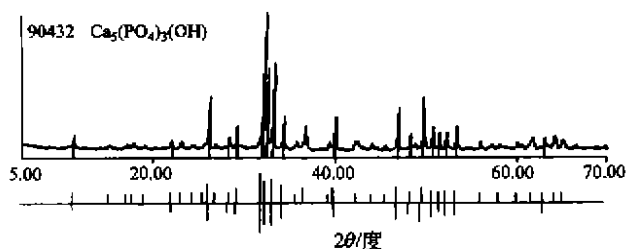


图 4 四折页白色涂层 X 射线分析

Fig. 4 The XRD analysis of white coating on bronze objects

至于羟基磷灰石的来源,前人^[1]曾在自然界矿物中寻找,但天然矿物磷灰石成分比较复杂,负离子可能是 $(OH)^{-}$,也可能被 F^{-} 或 Cl^{-} 置换,颜色各种各样,一般呈黄绿色。这和马身纯白色羟基磷灰石有出入。笔者认为,对应比较好的是动物骨灰。人们研究骨的结构知骨组织中的无机盐主要由羟基磷灰石组成。因此,这种白色涂层很可能是秦代工匠用动

参考文献:

- [1] 陕西省秦俑考古队,秦俑博物馆.秦陵二号铜车马[J].考古文物,1983(考古与文物丛刊第1号):109-120;139-141.
 [2] 张小燕,郭振琪.秦陵一号铜车马残件元素组成分析[J].光谱实验室,1998,15(2):43-46.
 [3] 范崇正,王昌熾,王胜君,等.青铜器粉状锈生成机理研究[J].中国科学(B),1991,21(3):239-245.

(编辑 时亚丽)

X-ray diffraction analysis on remnant components of Bronze chariot and horses No. 1 from Qinshihuang's tomb and a compared study of corrosion mechanism of bronze and silverware

GUO Zhen-qi¹, ZHANG Xiao-yan¹, CHENG De-run²

(1. Instrument Analysis Research Center; 2. College of Culture and Museology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The XRD experiment results show that the spontaneous corrosion products of the bronze, from inside to outside, are Cu_2O , SnO_2 , $Cu_2CO_3(OH)_2$ and $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, whereas those of silverware are Ag_2S and $AgCl$. The chemical reacted process equations of bronze objects have been deduced firstly. The bronze, that covered by Cu_2O early, can not corrupted by Cl^- , S^{2-} . The emphasis of protection this kind of bronze belics should be placed on damp proof.

Key words: bronze object; corrosion; X-ray diffraction pattern

物骨粉包括有机质骨胶等胶合而成。漫长的时间推移,有机质腐殖丧失,留下我们今天看到的比较纯的无机物羟基磷灰石。

3 结论

(1)通过 X 射线衍射剥层分析,揭示了铜车马青铜器自发锈蚀从里到外的锈蚀产物依次为 Cu_2O , SnO_2 到 $Cu_2CO_3(OH)_2$, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ 逐渐演变,并推出了反应过程方程式。这揭示了银器锈蚀物为 Ag_2S 和 $AgCl$ 。

(2)通过处于同一锈蚀环境中的铜器和银器锈蚀比较,并从热力学自发生成自由能判据得知,被早先生成的 Cu_2O 致密膜复盖的青铜器不受氯、硫离子的侵蚀。此类青铜器文物保护的重点在于防潮。

(3)铜车马的白色涂层,主要为羟基磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ 。其来源可能是动物骨粉。