

The Advances in the Study of Tin-rich Patina on the Surface of Ancient Bronzes

古代青铜器表面高锡锈层研究综述

刘 薇 Liu Wei

中国国家博物馆, 北京, 100079

陈建立 Chen Jianli

北京大学, 北京, 100871

内容提要:

本文综述目前国内外学者对古代青铜器表面高锡锈层的研究状况,从锈蚀的表观形貌特征、成分物相、分层结构、耐腐蚀机理、形成条件与机理、呈色机理等方面总结了前人的研究成果。该类锈层主要化学成分包括Sn,其次为Cu,还含少量Pb、Fe、Si、Al等元素,主要物相为纳米级的微晶或非晶 SnO_2 ,可能存在原子掺杂。表面形成高锡锈层的原因以自然腐蚀说为主流观点,可用选择性腐蚀机理来解释。本文还尝试提出目前青铜器表面高锡锈层研究中存在的不足和未来研究中需要重点关注的问题。

关键词:

青铜器 高锡锈层 二氧化锡 漆古

Abstract: This paper gives an overview of the study of tin-rich patina on the surface of the ancient bronzes. It has been summarized from the aspects of surface morphology, material characteristics, chemical composition, corrosion resistance, formation mechanism as well as chromogenic mechanism. According the previous study, the patina mainly contains Sn, a few of Cu and minor amount of Pb, Fe, Si and Al. The primary phase of the patina is nano-sized tin oxide (SnO_2), with possibly atomic doping. This patina is more likely to be a natural product rather than man-made corrosion, which can be explained by selective dissolution mechanism. The limitation of the previous research has been pointed out and the problems need to be further explored have been underlined.

Key Words: Bronze; tin-rich patina; tin oxide; black patina

古代青铜器表面一般都覆盖一层或多层不同颜色和种类的锈蚀产物,这些锈蚀产物一般包括铜的氧化物和盐类、铅的氧化物和盐类及锡的氧化物。其中有一类锈层表面致密平整、光洁发亮,具有玉质感,耐腐蚀性能好;颜色包括绿色、黑色、黄绿、蓝绿等,多见于我国湖北、湖南、江西等南方潮湿多雨地区。此类锈层一般为高锡低铜,国内一般被称为“漆古”,国外学者多采用“高锡锈层”来描述。“高锡锈层”主要化学成分包括 Sn, 其次为 Cu, 还含有少量 Pb、Fe、Si、Al 等元素,主要物相为二氧化锡 (SnO_2);能够保留青铜器的原始表面;一般由非金属层和过渡层组成。古代青铜器表面另外一种富锡锈蚀是由于其表面人工镀锡层发生氧化而形成的^[1],不在本文主要讨论范围之列。

“漆古”一词最早在宋代文献中出现,赵希鹄在《洞天清录集》上记载:“秦陀黑漆古,光背质厚无纹者为上^[2]。”明代文献中也有对青铜器“漆古”的描述:铜剂多,久则绿,更久则翠;锡剂多者,久则黯绿,更久则黑,或如漆^[3]。20世纪以来,西方学者开始对这类青铜器光滑锈层进行研究,在不同时期有多种名称或描述,包括“black lacquer”“smooth patina”“water patina”“noble patina”“tin-rich layer”等。

20世纪30年代,西方学者最先开始用现代分析仪器研究青铜器表面光滑锈层。1926年,O. Karlbeck^[4]最早研究了中国古代青铜黑镜样品,指出样品表面可能覆盖黑色或棕色漆,开始用“black lacquer”来形容铜镜表面光滑锈。30年代期间,W. P. Yetts^[5], W. F. Collins^[6]和R. J. Gettens^[7]都对铜镜表面光滑锈层的成分、结构、耐蚀性及形成原因进行了研究,但其成分结构分析结果存在分歧。Gettens^[8]的进一步研究表明,铜镜表面光滑锈为 SnO_2 ,并发生了 α 相的优先腐蚀,且对这种光滑 SnO_2 锈蚀的形成原因进行了解释。W. Geilmann^[9]用湿法化学分析了德国青铜时代墓地沙土中的青铜器及其锈蚀,发现许多件器物已转化成氧化锡。60年代,一些新的技术如电子探针和X射线荧光光谱分析方法开始运用到青铜镜研究上。70年代,W. T. Chase和U. M. Franklin^[10]较系统地研究了铜镜,利用新分析方法对铜镜合金与锈蚀进行了成分、物相分析及硬度和密度测量,将青铜黑镜截面分为非金属层、变化层和合金基体三层,认为黑镜表面锈蚀为人工制作形成。N. D. Meeks^[11], L. Robbiola^[12], M. Taube^[13]等对青铜器表面高锡锈层的形成机理进行了研究。L. Robbiola系统分析了大量青铜器锈蚀,将青铜器锈蚀分为两种类型,其中I型锈蚀表面光滑,保留了原始表面,即为高锡锈层。O. Oudbashi等人^[14]与L. Robbiola得出了类似的结论。Taube用恒电位电化学法模拟了中国古代青铜镜表面光滑锈蚀产物,并研究了 SnO_2 的存在形态与形成过程。I. Constantinides等人^[15]利用电化学方法在铜合金样品上模拟生成了高锡锈蚀。F. Ospitali等^[16]利用扫描电镜能谱与显微拉曼联用的方法检测出含锡的锈蚀产物的存在形式是纳米 SnO_2 。

我国学者从20世纪50年代开始关注铜镜上的漆古层^[17],80年代后,开始出现大量相关研究。主要包括以王昌燧为代表^[18]和孙淑云、马肇曾为代表^[19]的两个研究团队。前者研究重点为利用多种科学分析方法手段研究青铜器表面漆古的成分结构和耐腐蚀机理,得出结论是青铜镜表面漆古的主要结构为有原子掺杂的 SnO_2 ,且 SnO_2 有晶格畸变,部分锡原子可能被半径较小的原子置换,可用分子式 $\text{Sn}_{1-x}(\text{CuFePbSi})_x\text{O}_2$ 表达,尺寸约为5nm,还可能含有 δ 铜锡合金晶粒。漆古层分为非金属层和过渡层两层。并用价电子理论解释了黑漆古

的耐腐蚀机理。孙淑云等在漆古成分结构研究的基础上,展开模拟实验研究,探讨漆古的形成机理。作者利用腐殖酸溶液浸泡实验来模拟铜镜在土壤中的腐蚀过程,形成了与漆古在形貌和成分上均类似的锈蚀层,并从内因和外因探讨了漆古的形成原因,认为形成漆古的内因是高含锡量(17wt%Sn),而土壤中腐殖酸的存在促进了铜的流失,是青铜器表面漆古形成的重要外因。

本文试图综述国内外学者对青铜器表面高锡锈层的研究状况,总结和梳理前人对其在成分物相、分层结构、耐腐蚀性能、形成机理、呈色机理等方面的研究成果,并尝试提出目前青铜器表面高锡锈层研究中存在的问题。

二 青铜器表面高锡锈层的成分结构

关于高锡锈层的成分结构,多数学者认为主要元素包含 Sn,其次是 Cu,还含有少量 Pb、Fe、Si、Al 等元素,Sn/Cu 比值外层最高,由外向内比值降低;主要物相为纳米级的非晶或微晶 SnO_2 ,表面可观察到树枝晶假晶或“痕相”。R. J. Gettens^[20]认为铜镜表面光滑锈为 SnO_2 ,并发生了 α 相的优先腐蚀。他还指出这种光滑 SnO_2 锈层不仅发现在中国青铜镜上,还经常在西周时期的高锡青铜礼器和兵器上发现,不仅发现在东方青铜器上,在 Etruscan 和塞西亚 Scythian 青铜器表面也有发现。W. Geilmann^[21]分析了一件青铜时代中期的剑和一件铁器时代早期的铜瓮,铜元素已完全流失,只剩下水合氧化锡,剑的原表面层还保留,铜瓮表面有一层薄薄的暗绿色铜锈,绿色表面下是近乎白色的氧化锡层。他指出,在腐蚀过程中,青铜器中的锡的绝对含量没有变化,As 和 Sb 也没有流失,由于与土壤矿物反应,锈蚀层中的 Fe 和 Al 含量增加。王昌燧、吴佑实等^[22]对比研究了黑漆古和非黑漆古类普通铜镜,认为表面层分为两部分,非金属层和过渡层,黑漆古铜镜和普通黑镜的成分结构相近,由二氧化锡和 δ 铜锡合金组成,普通铜镜除了这两种物质外,还存在 α 、 δ 铜锡合金相、纯铜相和含铅夹杂物,晶粒尺寸约为 5nm。

对于 Sn、Cu 等各元素的存在形式,较多学者进行了研究和讨论。吴佑实、王昌燧、高魏梦佳等^[23]、左键^[24]、王春晓等^[25]采用不同的分析方法均证明青铜器高锡表面锈层是有原子掺杂的纳米 SnO_2 。吴佑实认为 SnO_2 分子式应表达为 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$,而普通铜镜的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 内铜原子的取代率比黑漆古铜镜高一些。王昌燧等认为 SnO_2 分子式应为 $\text{Sn}_{1-x}(\text{CuFePbSi})_x\text{O}_2$, SnO_2 具有晶格畸变,晶面间距精确测量显示 d 值偏小,且衍射环呈单相物质,说明部分锡原子可能被半径较小的原子置换。高魏梦佳等利用 X 射线近边吸收谱分析方法证明了漆古铜镜高锡锈层 SnO_2 晶格中存在以肖托基缺陷的形式掺杂的 Fe 原子,表面层中的 Fe 为 Fe^{3+} ,基体中存在少量低价 Fe 元素,而 Sn 原子的外层轨道空态少于标样 SnO_2 ,被部分填充,以 Sn(IV) 与 Sn(II) 的两种氧化态存在。王春晓等用透射电子显微镜(TEM)和激光拉曼光谱分析(Raman)对战国和唐代黑漆古铜镜样品分析后认为,铜镜表层是金红石结构的 SnO_2 ,杂质或缺陷会使拉曼峰变得宽而不对称,由于部分锡原子被铜原子代替,拉曼光谱中 E_g 模,SPM 模和 A_{1g} 模三个连在一起形成一个宽大的峰(560cm^{-1}),无法像纳米 SnO_2 晶体的特征峰一样,峰窄而易于分辨。成小林等^[26]利用 TEM 和 Raman 对江西新干商墓出土曲内戈分析指出纳米晶 SnO_2 具有锡石结构,晶粒尺寸为 4–5.7nm,但晶格中并没有其他原子的掺杂,拉曼光谱检测出有非晶态的硅酸盐,因

此推测其他元素以非晶形式存在。她认为拉曼谱波数为 622cm^{-1} 的拉曼峰宽化可能是尺寸效应引起,而非原子掺杂导致;TEM 结果显示 SnO_2 晶面间距 d 值并未减小。作者认为拉曼光谱不能佐证纳米 SnO_2 晶格内有原子掺杂。M. Taube^[27] 利用 TEM 进一步研究古代铜镜和模拟样品,认为纳米 SnO_2 呈圆球状,锈蚀表面有小颗粒状的残留合金相分散于 SnO_2 间。F. Ospitali 等^[28] 利用 SEM-EDS 和 Raman 联用的方法分析了青铜器表面的含 Sn 锈蚀,指出 Sn 元素在锈蚀中以三种方式存在,一种是 SnO_2 晶体;第二种是纳米晶 SnO_2 ,在 $400\text{--}600\text{cm}^{-1}$ 区域拉曼峰加宽;第三种是代替 Cu_2O 晶格中的部分 Cu 原子。关于铅元素的存在形式,学者也持有不同观点,有些学者认为 Pb 可能代替 Sn 进入 SnO_2 晶格^[29],但也有学者检测出了铅的氧化物 $\text{PbO}_{1.57}$ ^[30] 和 $\text{Pb}_8\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ^[31]。

有学者对于高锡锈层中的铜含量进行了定量分析和研究。L. Robbiola^[32] 认为对于同一件青铜器而言,外层锈蚀的 Cu/Sn 值比较稳定,而不同器物表面锈蚀的 Cu/Sn 值差别较大;他还认为铜的溶解和铜的固溶体 α 相紧密相关。作者用锡在合金中的原子比例 ($X_{\text{Sn},a}$) 来估算铜在腐蚀环境中的溶解比例,假设 $X_{\text{Sn},a} + X_{\text{Cu},a} = 1$,其余元素忽略,铜在外层的溶解因子 f_{Cu} 可用下式表示 (p 和 a 分别指外部钝化层和合金):

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

L. Robbiola^[33]、O. Oudbashi^[34] 均认为,铜的溶解因子 f_{Cu} 随着样品的变化而变化,但在一定的环境中,铜的溶解速率是一个定值,与铜锡合金中的锡含量无关。Robbiola 计算得出青铜器所剩余的铜的系数 ($\alpha = 1 - f_{\text{Cu}}$) 为 $0.06 (\pm 0.04)$,这表明在腐蚀性较小的环境中,合金中 100 个铜原子中有 2-10 个会保留在外层锈蚀中,失去的铜原子被锡原子代替;Oudbashi 得出所有样品的 f_{Cu} 为 0.89 ± 0.05 ,比 Robbiola 计算的值相对低一些。M. Taube^[35] 首次估算了 SnO_2 占据的体积,先假设 α 相中所有的铜都溶解(实际上 10% 的铜保留了下来), α 相中的锡含量应该等于锡在铜中的最大溶解度 (9.1at%, 15.8wt%),已知 α 相和 SnO_2 的密度,Sn 在 α 相中的比例(进而 SnO_2 在 α 相中的比例),假设 SnO_2 完全致密,在 $1\text{cm}^3 \alpha$ 相中,可求出 SnO_2 的体积为 0.26cm^3 。实际情况表明腐蚀产物并非完全致密。他指出这种差不多体积的代替有助于揭示青铜器表面光滑的原因。

有些学者持有不同看法,尤其是一些早期的研究。W. P. Yetts^[36] 认为铜镜表面黑色锈蚀可能是一种含 Si 的化合物,W. F. Collins^[37] 认为这层表面锈蚀是具有特殊矿物结构的晶体赤铜矿 Cu_2O ,或许有 CuO 薄膜存在;左健等^[38] 和 M. Taube 等^[39] 也均在锈层表面检测出了 Cu_2O 。周忠福^[40] 用 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 指出铜镜表面光滑锈层中存在 Cu_2O 和 CuO 等,但用 XRD 未检测出这些氧化物,由此判断铜以非晶态存在或存在于 SnO_2 晶格,未形成独立相。W. T. Chase 和 U. M. Franklin^[41] 认为这层光滑锈层包括表面层和变化层,表面层呈玻璃相,含非晶态的硅酸盐或含 SiO_2 的混合氧化物,局部有结晶现象,包含 Sn、Fe、Pb 和一些 Cu,但不含 SnO_2 。作者推断表面层可能是一层重金属玻璃。范崇正等^[42] 认为高锡锈层表面除了 SnO_2 ,还存在 SiO_2 。少数学者认为此锈层是土漆和二氧化硅形成的网状体结构的高分子聚合物^[43]。

根据中外学者研究,总结青铜器表面高锡锈层的表现形貌特征和成分结构可得出以下结论:(1)锈层保留了器物的原始表面,锈蚀向内生长;(2)表面上可观察到龟裂纹和孔洞,及原金属组织的“痕像”或“假晶”;(3)锈层主要元素包含 Sn,其次是 Cu,还含有少量 Pb、Fe、Si、Al 等元素,Sn 的元素含量远高于合金内部;(4)锈层主要物相为纳米级微晶或非晶 SnO_2 。(5) Cu、Pb、Fe、Si、Al 等元素的存在形式还存在争议,以独立相存在还是以原子掺杂的形式存在于 SnO_2 纳米晶格中还需进一步研究。

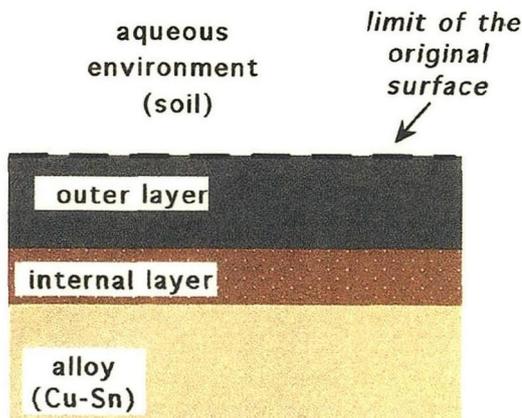
三 青铜器表面高锡锈层的分层结构

通过光学和电子显微镜的观察,学者们一般将青铜器高锡锈层分为 2-3 层。

1. 两层

W. T. Chase 和 U. M. Franklin^[44], N. D. Meeks^[45], L. Robbiola^[46], 吴佑实、王昌燧等^[47]等均认为锈层由“非金属层”或“外层”(non-metallic layer / mineralized layer / outer layer)和“变化层”或“内层”(altered zone/inner layer)两层组成,非金属层在反射偏光显微镜下颜色呈白色或浅绿色,有的呈玻璃态,厚 5-50 μm ,低铜高锡,Cu/Sn 比值在同一件器物上非常稳定,含有土壤环境中的元素;变化层中可观察到原青铜合金中的 α 相的假晶,保留了原始形态和位置,形状与厚度不规则,含铜量高于外层,Cu/Sn 比值不稳定,厚约 100 μm ,有时无法观察到变化层。各层间变化过度没有明显的界限(图一)。L. Robbiola^[48]还指出三种特殊的分层结构,一类是光滑锈蚀外覆盖疏松沉积物或结壳(往往几百 μm 厚),主要由铜的锈蚀产物组成,如氧化亚铜、氧化铜,或铜的碱式碳酸盐或碱式硅酸盐,甚至包括砂子,外部疏松沉积与溶解铜离子的再沉积有关。第二类是内层锈蚀向合金层延伸或内部裂隙导致的内部结构的改变,内层锈蚀向内延伸伴随着很多腐蚀性离子的引入,如氯离子。第三类是内层与合金界面上发生晶内或穿晶腐蚀,这可能是由于晶界的缺陷或金属结构本身等造成的内部氧化过程导致。O. Oudbashi^[49]虽将这类青铜器表面锈蚀分为三层(图二),A 层或外层为铜的碳酸盐类;B 层富锡;C 层呈红色

或红棕色,Cu/Sn 比值高于 B 层。但相当于 L. Robbiola 所指的第三类分层结构,故归为两层结构。

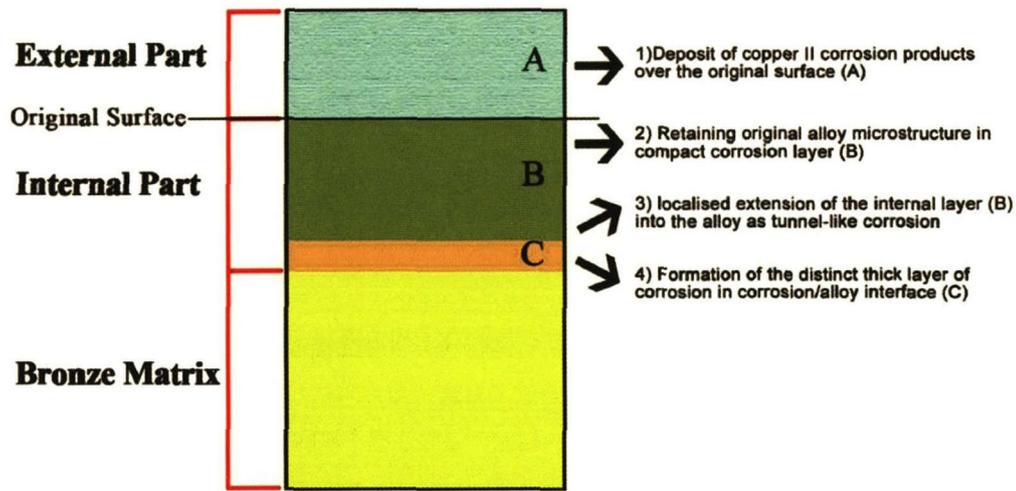


图一 青铜器表面高锡锈层结构示意图

Fig. 1 Corrosion structure of bronze artifacts with tin-rich layer

2. 三层

何堂坤^[50]对铜镜截面金相观察指出,铜镜表面分三层,最外层无色透明膜,看不到金属组织,厚 10-20 μm ;中间层是厚约 50-150 μm 的黑色渗透层,具有很多缺陷和裂纹,无清晰金属组织;第三层是厚约 20-80 μm 的黑色过渡层,可见金属组织。周忠福^[51]在铜镜表面也观察到了透明层(厚为



图二 青铜器表面高锡锈层结构示意图

Fig. 2 Corrosion structure of bronze artifacts with four groups of structural deviations

5–300 μm), 指出“漆古”铜镜表面分为三层, 透明表层、腐蚀层和半腐蚀层, 透明表层中可观察到金属“痕相”。

四 青铜器表面高锡锈层的耐腐蚀性及耐腐蚀机理

青铜器表面高锡锈层平整坚硬, 具有非常好的耐腐蚀性, 对金属基体具有保护作用, 一些学者对其耐腐蚀性能做了试验。

1. 硬度和密度

W. T. Chase 和 U. M. Franklin^[52] 对中国铜镜样品做了维氏硬度检测 (VHN) 和密度测量, 发现上表面层最硬 (平均硬度值 373), 变化层次之 (353), 合金最软 (341, 与含 Sn25% 的冷铸件吻合); 密度测量结果表明, 铜镜样品的密度测量值比现代含 25% 的锡青铜的密度值 (8.92 kg/m³) 稍低一些。

2. 耐腐蚀性

R. J. Gettens^[53] 对东周至汉代时期的中国铜镜 (含 Sn 量为 25% 左右) 进行了耐腐蚀性检测, 在浓盐酸中浸泡铜镜样品后, 发现对其影响较小, 铜盐被去除了, 留下了不溶的白色残留; 在试管中加热铜镜样品, 样品表面在初始阶段失去小部分水分, 其他无变化。

W. T. Chase 和 U. M. Franklin^[54] 用过氧化铵、重铬酸钾、稀释了的氯化铁、Vilella's etch (5mlHCl+1g 苦味酸 /100ml 乙醇) 对抛光的铜镜样品进行侵蚀, 发现所有的侵蚀剂对最外层透明层都没有造成影响, 而对变化区域和合金有一定影响。还有学者利用溶胶-凝胶法在青铜合金基体上制备了纳米 SnO₂ 薄膜, 测试其耐腐蚀效果, 证明 SnO₂ 薄膜具有较好的耐腐蚀性^[55]。

一般认为这类 SnO₂ 锈层是光滑平整而无破损的, 但也有很多情况并非如此。R. J. Gettens^[56] 就指出在一些高锡青铜器上, 大片区域的光滑 SnO₂ 锈蚀被绿色瘤状锈蚀打破, 这些锈蚀有时含有青铜病。另一种情况是, 光滑表面底部开始生锈、扩大, 形成二价铜盐,

体积膨胀,将光滑表面顶破,形成瘤状,顶破后,露出粉末状白色 SnO_2 。周忠福^[57]也指出铜镜表面高锡锈层微小区域内发生腐蚀膨胀,表层被撑裂,出现鼓包,属于点蚀。

3. 耐腐蚀机理

关于高锡锈层的耐腐蚀机理,多数学者认为是锡氧化后形成了 SnO_2 钝化膜,钝化膜形成后阻碍了铜器基体与外界环境中的反应物和腐蚀产物的传输过程,减缓了电化学反应过程,使腐蚀过程变得非常缓慢。

也有少数学者采用价电子结构分析方法对高锡锈层耐腐蚀机理进行了探讨,指出过渡层中, δ 相铜锡合金与 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 的相界上存在着重合位置点阵结构,这种结构降低了相界面上铜原子的能量,使这部分 δ 相晶粒也十分稳定,从而使整个高锡锈层具有耐腐蚀性能^[58]。

五 青铜器表面高锡锈层的形成条件及模拟腐蚀实验

1. 出土环境

国内50年代就有“水坑”出黑漆古,“干坑”出水银沁的说法。南北方出土铜镜在成分和显微组织上无明显不同,但表面状态却差异较大。埋藏在南方的铜镜多浸渍在水分较多土壤中,俗称“水坑”,北方大抵为“干坑”。孙淑云等^[59]总结,考古发现的黑漆古铜镜多出土于我国湖北、湖南、安徽、浙江、江苏等南方地区,这些地区湿热多雨,土壤多呈酸性,土壤中水分充足。湿热气候对土壤腐殖化过程十分有利,土壤中腐殖酸含量较高。水坑环境为腐殖酸与铜镜之间的作用提供了条件。周忠福^[60]在新疆、河南、湖南和湖北实地考察后证实了出土铜镜状态存在地域性差异,新疆未发现漆古铜镜,河南漆古铜镜比例较小,湖南和湖北出土漆古铜镜最多。作者认为南方墓葬中水分含量较大,土壤水分中含多种离子和可溶性有机物,为铜镜的电化学腐蚀提供了电解液;另外,水分是铜镜与环境进行物质交换的载体,有利于铜离子快速向外迁移。作者总结出土漆古铜镜最多的地区为湖南、湖北,其主要土壤类型为红壤(pH:7.6)和黄壤(pH:6.3),指出pH值、湿度和土壤类型是流失的铜是否在周围土壤中富集的原因。L. Robbiola^[61]研究了法国西部一处青铜时代遗址Fort-Harrouard, Eure-et-Loir出土的青铜器,土壤表面层pH为6.5-8.5,青铜器埋藏土壤为棕色的粉砂钙质土壤,混合一些有机矿物如钙质灰烬、木炭、骨头、陶片、建筑材料等,土壤排水性较好。土壤含较低的氯(小于1ppm),电阻较低(5-20k Ω),是较为典型的中等富氧腐蚀环境。他指出土壤pH值为4.5-9,氧化还原电位Eh为-0.3-0.5V的环境下(没有螯合剂的情况下),容易生成比较稳定的锈蚀产物,包括氧化亚铜、铜的氢氧化物或锡的氧化物等保护性化合物。这种具有高锡锈层的青铜器在腐蚀性较差的土壤环境、中等腐蚀性的土壤环境,甚至海水中均有发现。M. Mödlinger等^[62]指出如果土壤中的石灰含量较低的话,锡的氧化物将会更易形成。如果青铜器埋藏在泥中,锈蚀层就会非常薄。O. Oudbashi^[63]所研究的伊朗西部铁器时代遗址Sangtarashan出土的青铜器埋藏于腐蚀性较为缓和的环境中。

2. 含锡量

孙淑云、周忠福^[64]等认为含锡量太低的青铜器表面无法形成 SnO_2 钝化保护层。周忠福调查了湖北、湖南地区出土的81枚宋代及宋以后的铜镜发现,90%以上为非漆古铜镜,

这是由于宋及宋以后,铸镜合金中锡含量显著降低了。但 L. Robbiola^[65]认为在一定的环境中,青铜中铜的流失系数($\alpha=1-f_{Cu}$)为0.06(± 0.04),基本是一个定值,而与铜锡合金中的锡含量无关。O. Oudbashi^[66]的研究结果与 L. Robbiola 类似,指出铜的溶解因子(f_{Cu})和合金中的含锡量($X_{Sn,a}$)之间没有明显的关系。

有学者用不同含锡量的青铜样品模拟生成了高锡锈层。Taube 等^[67]利用电化学方法固定阳极电位在两种 Sn 含量的铸铜样品表面,分别是 10wt%Sn 的单相样品和 25wt%Sn 的两相样品,都模拟生成了结晶度差的 SnO_2 锈蚀。I. Constantinides^[68]用电化学的方法在含锡 7wt% 的 Cu-Sn-Pb 三元合金样品上模拟生成了 I 型和 II 型两种腐蚀,与出土青铜器上自然生成的锈较为相似。

3. 模拟腐蚀实验

开展模拟腐蚀实验的目的是了解高锡锈层的形成条件和过程,有些学者利用化学和电化学的方法模拟高锡锈层的形成环境,进而探索其形成机理。

陈玉云等^[69]在青铜镜模拟样品上用浸镀法和锡汞齐法做了试验,模拟了高锡锈层形成的过程,得出用锡汞剂法可以获得类似于黑漆古铜镜表层的结论。孙淑云等^[70]利用腐殖酸溶液浸泡实验来模拟铜镜在土壤中的腐蚀过程,铜试片按照战国秦汉铜镜成分(Cu70wt%, Sn25wt%, Pb5wt%)进行配比。结果表明, $5 < pH \leq 8$ 时能形成类似于铜镜表面,样品在表观形貌和成分物相上均具有高锡锈层的各种特征,明确指出土壤中的腐殖酸对青铜的长期作用是生成高锡锈层的重要原因。此外,还指出高锡锈层的形成条件,强调含锡量低的青铜样品不能形成高锡锈层,说明高含锡量是青铜表面高锡锈层形成的必要条件之一。M. Taube 等^[71]利用电化学方法固定阳极电位在古代中国青铜镜模拟样品上形成了类似的“过渡层”,恒电位处理时,电解液为 0.01 mol/L H_2SO_4 ($pH=1.8$),阳极电位为 0.7 V/MSE,模拟样品有两种,分别含 10wt%Sn 和 25wt%Sn,其中含锡 10wt% 为 α 相单相,含锡 25wt% 为两相。腐蚀溶液模拟埋藏环境中的酸性土壤。两种 Sn 含量的铸铜样品表面都形成了结晶度差的 SnO_2 锈蚀,均形成了一种具有保护性的耐腐蚀表面。实验发现过渡层在初期生长很快,但随着时间推移,速率逐渐减慢;二氧化锡腐蚀层只能填满选择性腐蚀造成的铜流失的 1/4 的体积。周忠福^[72]用腐殖酸和黄腐酸浸泡与铜镜合金相近的青铜样品,在表面得到了类似的高锡锈层,另外,还做了土壤埋藏试验,将猪肉与铜试样共同埋藏于土壤中,一年后也得到了类似的高锡锈层。他还指出,高锡锈层形成与腐殖质的含量没有对应关系,只起到促进表面铜流失的作用。I. Constantinides^[73]用电化学的方法对五种铜合金进行模拟锈蚀实验,发现 Cu-Sn-Zn-Pb 四元合金(Sn:7.16wt%, Zn:6.02wt%)和 Cu-Zn 合金(Zn:14.8wt%, Sn:2.06wt%)上都存在 Robbiola^[74]所说的 I 型腐蚀,Cu-Sn-Pb 三元合金(Sn:7wt%)上同时发现了 I 型和 II 型腐蚀,黄铜形成的厚度较薄,并指出模拟形成的锈蚀与出土青铜器上自然生成的锈较为相似。

六 青铜器表面高锡锈层形成机理

目前关于青铜器表面高锡锈层形成机理主要有三种观点,即人工处理、自然腐蚀、人工处理与自然腐蚀共同结果。多数学者持自然腐蚀说观点。

1. 人工处理

早期 O. Karlbeck^[75] 认为铜镜表面涂有黑色或棕色真漆。W. P. Yetts^[76] 认为铜镜表面黑色锈蚀是人为有意制成，不是自然因素导致。20 世纪 70 年代，W. T. Chase 和 U. M. Franklin^[77] 认为这层锈蚀是经过人工氧化处理的，原因是中国古代青铜器的腐蚀一般从 δ 相开始，而 α 相优先腐蚀说明可能是人为有意做锈导致的；作者从东周至汉代时期黑镜的时空分布和出土环境两个方面，指出同一环境中出现不同颜色的铜镜和不同环境中出现同一颜色的铜镜这一现象，证明了铜镜经过了人为处理。陈玉云^[78] 及何堂坤^[79] 等认为用锡汞剂法可以获得类似于黑漆古铜镜表层。谭德睿^[80] 认为铜镜经过含锡、汞的粉状“磨镜药”反复擦拭，获得富锡表面，氧化后生成微晶态 SnO_2 。范崇正等^[81] 认为表面 Cu 流失和有孔洞是经过特殊方法处理除去铜而得到。推测高锡锈层表面加工工艺是：在加热条件下将铜镜置于某种腐蚀液中，使青铜发生反合金作用而析出 Cu 元素。

另外，对于高锡锈层表面铁、硅、铝的形成，有下面几种观点：表面涂漆导致^[82]；浸入玻璃质熔融液体，使青铜表面釉化而形成^[83]；铸造铜镜时，范模中所含 Fe、Si、Al 进入铜液体，形成硅酸盐，构成玻璃质表面^[84]。

2. 自然腐蚀

R. J. Gettens^[85] 首先提出了选择性腐蚀 (selective corrosion) 机理，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 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ，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。他指出，这种近乎精确的体积替换让人不可置信。孙淑云等^[86] 否定了涂漆说、反偏析说、锡汞剂涂层说、浸入熔融玻璃溶液说等人工处理观点，认为 R. J. Gettens 提出的选择性腐蚀，虽未经试验证明，尚难理解，但大量考古迹象证明其可能存在。L. Robbiola^[87]、P. Piccard^[88] 认为无论是表面光滑的 I 类锈蚀还是表面粗糙的 II 类锈蚀，都是由于选择性腐蚀导致，他指出 SnO_2 和 Cu_2O 在 298K 条件下的吉布斯自由能分别为 -519 和 $-146\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，因此锡的氧化物比一价铜的氧化物更易形成，水合氧化锡容易形成凝胶状的无定型化合物，在没有络合有机物的存在下，在较大的 pH 区域内都十分稳定。关于 Cu 和 Sn 的腐蚀先后顺序，D. A. Scott^[89] 指出二价铜的氧化还原电势是 $+0.34\text{V}$ ，锡的电势为 -0.136V 。锡作为阳极发生腐蚀，但锡腐蚀常常导致难溶锡氧化物的堆积，可阻止进一步脱锡反应或锡溶解。因此很难根据电化学序列式预测合金中的哪些元素最易腐蚀或流失，还应考虑影响腐蚀的众多环境因素和化学因素。

环境因素是导致选择性腐蚀发生和高锡锈层形成的主要因素之一。W. Geilmann^[90] 指出锈蚀形成的主要原因在于地下水中的氧气和二氧化碳，土壤溶液中的盐对形成铜锈的影响是次要的。铜和其他二价离子的溶解过程依赖于溶液中 CO_2 的浓度，在腐殖质土壤或多孔隙的沙土中， CO_2 浓度高，铜会很快溶解，导致纯氧化锡的生成；而在黏土中， CO_2 浓度较低，青铜器表面只会覆盖一层薄锈。此外，含有石灰的土壤溶液会抑制铜锈的生成，三价铁和铝盐会有利于氧化锡的富集。孙淑云、马肇曾、周忠福^[91] 等指出土壤中腐殖酸中的醌基、羧基和酚羟基具有氧化铜、锡、铅等金属的能力，可与铜生成稳定的络合物； S^{2-} 可使 Cu^{2+} 沉淀到固相，使铜流失而锡的含量相对增高；铜镜表面 Fe、Al、Si 等高于基体是由于土壤中与腐殖酸络合或溶解于其中的矿物质同青铜长期发生作用的结果。

有学者从理论上分析讨论了高锡锈层的形成过程。L. Robbiola^[92]、P. Piccard^[93]认为高锡锈层形成过程分为三个阶段：首先铜锡合金发生初步溶解，形成富锡钝化保护膜；进一步溶解，至腐蚀速率降低为零时到达一个稳定状态，这时锈蚀沉积物达到最大厚度（几十或几百微米）；在埋藏过程中，随着环境的变化，锈蚀可能继续发生。作者强调，只有铜和锡的溶解速率较低时，才会形成保护膜，形成富锡光滑的Ⅰ类锈蚀，否则只能形成疏松粗糙的不具有保护作用的Ⅱ类腐蚀。M. Taube等^[94]通过电流-时间图分析变化层的形成过程和机理，指出初始电流较高可能与 SnO_2 在合金表面的形成有关，电流稳定状态的形成为表明，样品表面几乎不发生反应。在60分钟以后，变化层厚度到达一定程度后，电流降低且持续处于稳定状态。变化层的厚度随时间的变化遵循抛物线增长规律（parabolic growth law），当控制速率的步骤为扩散通过界面层时，界面层的加厚过程就会出现这种规律。这与Robbiola指出的形成过程相似。孙淑云等、周忠福^[95]指出铜镜表面的高锡锈层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 ，均为两性氧化物，其水合物具有一定程度的两性，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（ $\text{SnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ），脱水后形成 SnO_2 的细晶粒。

还有一些能证明非人工处理的例证^[96]，如湖南、湖北出土的多面铜镜碎片的断口处存在高锡锈层，佐证了锈层并非由人工处理，而是自然腐蚀结果的观点；河南出土的一面唐代铜镜，出土时镜面由于被陶器叠压，叠压区域仍保留金属光泽，呈银灰色，而其他部位为高锡锈层，极好地证明了环境腐蚀的观点。

关于 SnO_2 是否发生迁移，多数学者认为原位沉积不发生迁移，也有学者^[97]指出可能发生局部迁移，锈蚀层中铅相“痕相”的存在表明 SnO_2 形成过程中存在着腐蚀中间产物即 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶体的迁移，因此铅流失后形成的孔洞才会被 SnO_2 填充。

3. 自然腐蚀+人工处理

W. T. Chase^[98]认为青铜镜表面最初锈层由人工有意处理得到，之后随着缝隙腐蚀和点蚀不断进行，土壤中水分及盐类进入，开始发生自然腐蚀，形成二氧化锡层。何堂坤认为各种呈色的高锡锈层都是青铜器表面镀锡后，再发生自然腐蚀形成的。刘世伟等^[99]认为高锡锈层形成于自然腐蚀和表面加工工艺，长期腐蚀虽可以使铜镜表层富锡，但不可能使铜镜表层生成相当厚度的 SnO_2 非金属层；改进的溶胶-凝胶法能够制备出与黑漆古铜镜表层性质相近的纳米 SnO_2 膜，工艺较简单，古代可以实现。

七 青铜器表面高锡锈层的呈色机理

青铜器高锡锈层一般呈现多种多样的颜色，从浅绿色到黑色，包括绿色、蓝色、橄榄绿、黄绿色、深绿色、深灰色、金属灰色等，根据颜色不同具有多种名称，如“黑漆古”“绿漆古”“瓜皮绿”“花漆古”“灰漆古”等。锈层表面一般具有玻璃质光泽和玉质感。一些学者对其呈色和光泽做出了解释。

有些学者认为高锡锈层的颜色主要取决于表面层下的锈蚀颜色与厚度、锈蚀吸光程度、表层缺陷等^[100]。R. J. Gettens^[101]研究了中国古代铜镜光滑表面的光学性质,指出锈蚀的表面颜色和形态与锡石完全不同,样品的光学性质均匀,在透射光下是透明的,表面呈树脂状。铜镜样品的折射率是 $n=1.78$ 至 $n=1.81$ 。而锡石属于正方晶系,其指数为 $\omega=1.99$, $\epsilon=2.09$ 。二者为何有区别原因不详。而孙淑云等^[102]认为 SnO_2 锡石晶体矿物是半透明的,在光泽方面,锡石属于金刚石类型光泽。铜镜表面存在具有小孔等表面缺陷的反射面,不同部位光学性质有差异,反射光部分有散射现象,会出现树脂光泽,因此高锡锈层表面会有透明、玻璃质光泽(金刚石般)及玉质感(似脂类光泽)。另外,沉积于青铜表面的 SiO_2 和多种硅酸盐通常也具有玻璃质光泽,也是形成光泽的原因之一。周忠福^[103]认为非单晶体氧化物在纳米级微晶和非晶态存在时其薄膜是透明的,透明度与厚度和所含杂质元素及其含量相关。表层中的缺陷等使得不同部位光学性质有差异,反射光有散射现象,这些光学现象导致了高锡锈层的玉质感和釉质光泽。L. Robbiola^[104]通过对高锡锈层外层成分进行主成分分析(PCA)指出,表层锈蚀颜色与锈层中土壤元素的总量相关,而与锡的含量无关。D. A. Scott^[105]认为中国铜镜的银色表面是因为未被腐蚀的 δ 相造成的,而黑色表面是由于表面层的 δ 相被腐蚀,虽然深度通常只有几微米,也足以产生黑色表面。

八 总结

19世纪30年代,西方学者开始对古代青铜器上高锡锈层展开研究。此后,中外学者们运用各种科技手段,试图揭示高锡锈层的表现形貌特征、化学成分、结构、形成条件和环境、形成过程和机理、耐腐蚀原因、成色机理等。

一、具有高锡锈层青铜器的时空范围分布:青铜器表面具有高锡锈层这一现象,早期在中国古代铜镜上的发现与研究较多,也出现在其他青铜器如青铜礼器和兵器上。出土地点也遍布全世界各个遗址。此类器物从商代到宋代均有发现。

二、青铜器高锡锈层形貌特征:锈层表面光滑,有玻璃光泽,颜色呈现多样性;保留了青铜器的原始表面;表面可观察到裂隙和孔洞,还可观察到原合金组织中的假晶。

三、青铜器高锡锈层成分与物相:多数学者普遍认为高锡锈层主要包含Sn,其次为Cu,还含少量Pb、Fe、Si、Al等元素。主要物相为纳米级的微晶或非晶 SnO_2 ,晶粒尺寸为5nm左右。部分学者认为还含有 Cu_2O 、 SiO_2 和 δ 铜锡合金相。Pb、Fe、Si、Al等元素的存在形式存在争议,有学者认为这些元素以原子掺杂的形式存在于 SnO_2 晶格中。

四、青铜器高锡锈层分层结构:多数学者认为分为两层,包括非金属层和变化层。非金属层全部矿化,变化层部分矿化,有部分金属残留。两层之间没有明显分界。还有学者在外表面还观察到一层透明层,并将漆古层分为三层结构。

五、青铜器高锡锈层形成条件:

1. 外因:国内学者普遍发现漆古青铜器多出土于“水坑”环境,即水分充足、土壤呈酸性的南方地区。部分国外学者认为含 SnO_2 的稳定锈蚀多发现于中等富氧的腐蚀环境。除了土壤腐蚀电位、pH值、湿度和土壤类型这些因素外,螯合剂、其他阳离子(如 Ca^{2+})的存在也会影响 SnO_2 的形成。土壤中的腐蚀酸可与铜生成稳定络合物,可促进铜的流失。

2. 内因:有学者认为高锡含量才能形成高锡锈层,但也有学者用非高锡(Sn含量低于

15wt%) 的合金样品模拟生成了类似的锈蚀层。

六、青铜器高锡锈层形成机理：主要有三种观点，包括人工处理说、自然腐蚀说、人工处理 + 自然腐蚀说。目前多数学者认同自然腐蚀说，即选择性腐蚀机理，指铜先发生腐蚀，造成铜流失，锡沉淀下来，迅速形成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ，迅速脱水后，形成 SnO_2 ，填补了流失的铜。从热力学角度而言，锡虽然比铜更易发生腐蚀，但锡的氧化物可阻止锡的进一步溶解，因此还应考虑环境因素。从动力学角度而言，只有铜和锡的溶解速率较低时，才能形成 SnO_2 保护膜，否则只能形成原始表面被破坏的锈蚀。

七、青铜器高锡锈层耐腐蚀机理： SnO_2 钝化膜阻碍了铜合金与外界环境的物质交换，减缓了电化学反应过程，使腐蚀过程变得非常缓慢。

八、青铜器高锡锈层的呈色机理：呈现多种颜色和光泽，主要取决于表层的透明度、厚度、所含杂质元素及其含量，透明层下的锈蚀颜色、厚度、锈蚀吸光程度、表面层的缺陷等，其他影响因素还包括 SiO_2 、硅酸盐、 δ 相等的存在。

九 问题与讨论

以往对青铜器高锡锈层的研究虽取得了重要的成果，但也存在一些不足，对有些问题的解释存在分歧。总体而言，对其成分结构的分析研究较多，且较为深入，而对形成机理方面研究相对少，且不完善，还需继续深入探讨。对于目前高锡锈层研究主要存在的问题和今后需重点关注的方向总结如下：

目前学者所研究的样品多数来自铜镜和兵器，而事实上，大量古代青铜礼器、容器上也会出现高锡锈层。不同器型的青铜器的合金配比（含锡量）不同，古代铜镜一般含锡量较高（ $> 17\text{wt}\%$ ），而容器和礼器的含锡量一般小于此值，研究不同合金配比（含锡量）的青铜器形成高锡锈层的情况对理解锈层形成条件和机理有重要意义。

一、对于高锡锈层物相结构的判断还存在分歧和争议。纳米级 SnO_2 晶格内是否具有原子掺杂？掺杂程度如何？锈层表面 Cu、Pb、Fe、Si、Al 等元素以什么形式存在？以原子掺杂形式存在于 SnO_2 中，或以氧化物的形式存在（如 Cu_2O ， SiO_2 ， $\text{PbO}_{1.57}$ ， $\text{Pb}_8\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ），还是以无定形形式存在？还需要进一步深入研究。

二、目前高锡锈层形成的条件和原因未形成定论。

首先是内因，即青铜合金的含锡量。青铜器含锡量对于高锡锈层形成的作用与影响没有系统性的定量研究。有学者认为高锡含量是青铜器形成高锡锈层的条件，而得出此结论的依据有两点：一是大多数学者所研究的古代铜镜的含锡量一般 $> 17\text{wt}\%$ ；二是多数模拟高锡锈层实验过程中，设定含锡量约为 $25\text{wt}\%$ ，成功模拟出了类似的高锡锈蚀。但 L. Robbiola^[106] 与 O. Oudbashi^[107] 认为，在一定环境中，青铜中铜的流失系数（ $\alpha = 1 - f_{\text{Cu}}$ ）基本是一个定值，而 f_{Cu} 和 $X_{\text{Sn},a}$ 之间没有明显的关系，即铜在腐蚀环境中的流失情况与合金中的含锡量无关，而与埋藏环境有关。事实上，在很多非高锡青铜器表面也发现了高锡锈层，且用非高锡青铜合金也可以模拟出类似的锈层，如 M. Taube^[108] 和 I. Constantinides^[109] 分别利用电化学方法在含锡量为 $10\text{wt}\%$ 和 $5\text{wt}\%$ 的青铜样品上，模拟生成了与古代铜镜表面类似的 SnO_2 锈蚀产物。因此，青铜合金中含锡量对高锡锈层形成的影响需进一步深入研究。

其次是外因,目前对于具有高锡锈层的青铜器出土环境方面没有系统性研究。中国学者认为水分充足的酸性土壤(南方“水坑”环境)容易形成高锡锈层,国外学者所研究的此类青铜器多发现于中等富氧腐蚀环境,也有发现于腐蚀性较小的土壤环境和海水中的情况。多数研究是对青铜器出土大环境的定性描述和研究,尤其一些国外早期的研究,研究对象多属于博物馆馆藏青铜器,出土环境信息不确切。土壤微环境对锈层的形成具有重要意义,而目前研究对青铜器出土微环境的研究较少。

三、青铜器表面高锡锈层的光洁平整度是否与其打磨工艺有关?多数文献中未直接讨论这个问题。周忠福^[110]指出铜镜背面纹饰区和非纹饰区都存在高锡锈层,说明锈层的形成与磨镜工艺无关。笔者认为高锡锈层基本保留了青铜器的原始表面,能够反映出青铜器表面的纹饰、铸造工艺痕迹、划痕等细节,这些表面痕迹和特征与打磨工艺无关,因此,可认为高锡锈层与打磨工艺无关。

四、青铜器表面高锡锈层究竟是自然腐蚀形成还是人工处理导致?大多数学者认为高锡锈层是自然腐蚀形成,用选择性腐蚀机理可以解释表面铜流失、锡富集,进而形成 SnO₂ 锈蚀层的原因和过程,也指出了埋藏环境中造成铜流失的条件,包括土壤 pH 值呈弱酸性、含水量高、存在腐蚀酸、络合物、S²⁻ 等,地下水中 O₂ 和 CO₂ 的含量,土壤类型、颗粒度等。但是,也有文献做了化学和电化学实验,证明用人工处理方法,如用酸侵蚀合金或用电化学方法处理模拟样品都能够产生类似的高锡锈层。青铜经酸侵蚀处理后,其表面颜色会发生变化,古代工匠有可能为了追求表面纹饰的变化而对其进行加工处理。从审美和方法两个角度来看,不可排除人工处理也是高锡锈层形成的原因之一。青铜器表面高锡锈层的腐蚀机理和形成原因还需更深入的研究。

附记:本文为中国国家博物馆馆内自主课题“漆古类青铜器的研究与保护”的阶段性研究成果;本文是作者在北京大学考古文博学院攻读博士学位期间完成,并受到2017年度国家社会科学基金重大项目“先秦时期中原与边疆地区冶金手工业考古资料整理与研究”(项目编号:17ZDA219)的资助。

注释:

- [1] a. 谭德睿、吴来明:《古铜镜“水银沁”表面形成机理的研究》,《文物保护与考古科学》1997年第9卷第1期; b. 谭德睿:《瑞兽葡萄镜——精致的铸镜和表面擦渗富锡技艺》,《特种铸造及有色金属》2013年第33卷第3期。
- [2] (宋)赵希鹄:《洞天清录集》;《古今图书集成·经济汇编·考工典·镜部》,中华书局影印本,第698册,第225—227页。
- [3] (明)方以智:《物理小识》卷八,清康熙三年(1664年)刻本,第5册,第18页。
- [4][75][82] O. Karlbeck. Notes on Some Early Chinese Bronze Mirrors. *The China Journal of Science and Arts*, 1926, 4(1): 4.
- [5][36][76] W. P. Yetts. Problems of Chinese Bronzes. *Journal of the Royal Central Asian Society*, 1931, 18: 399-402.
- [6][37] W. F. Collins. The Mirror-black and “Quick-silver” Patinas of Certain Chinese Bronzes. *Journal of the Royal Anthropological Institute*, LXIV, 1934: 69-79.
- [7] 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.
- [8][53][56][85][101] R. J. Gettens. Tin-oxide Patina of Ancient High-tin Bronze. *Bulletin of the Fogg Art Museum*, 1949, 11 (1): 16-26.
- [9][21][90] W. Geilmann. Verwitterung von Bronzen im Sandboden. *Angewandte Chemie*, 1956, 68: 201-12.

- [10] a. W. T. Chase. What is the Smooth Lustrous Black Surface on Ancient Bronze Mirrors? *Corrosion and Metal Artefacts, a Dialogue between Conservators, Archaeologists and Corrosion Scientists*. Washington: National Bureau of Standards Special Publication, 1977, 479: 191-203; b. W. T. Chase, U. M. Franklin. Early Chinese Black Mirrors and Pattern-etched Weapons. *Ars Orientalis*, 1979(11): 215-258.
- [11] a. N. D. Meeks. Tin-rich Surfaces on Bronze-some Experimental and Archaeological Considerations. *Archaeometry*, 1986, 28(2): 133-162; b. N. D. Meeks. Surface Studies of Roman Bronze Mirrors, Comparative High-tin Bronze Dark Age Material and Black Chinese Mirrors, Proceedings of the 26th International Archaeometry Symposium, Canada, 1988: 124-127; c. N. D. Meeks. Patination Phenomena on Roman and Chinese High-tin Bronze Mirrors and Other Artefacts, *Metal Plating and Patination*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993: 63-84.
- [12][46][87][92] a. L. Robbiola, C. Fiaud. Basic Structure of Passive Layers of Cu-Sn Alloys Applied to Patinas of Archaeological Bronzes, *International Conferences Electron Microscopy, Paris*, 1994: 17-22; b. L. Robbiola, L. P. Hurtel. Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological Bronze - the Example of Two Roman Half-length Portraits, *Metal 95*, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, 1997: 109-117; c. 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.
- [13] a. M. Taube, Alexander H. King, and W. Thomas Chase. Investigation of the Altered Layer on Ancient Chinese Bronze Mirrors and Model High-tin Bronzes. Mrs Online Proceeding Library, 1995: 462; b. M. Taube, A. J. Davenport, A. H. King, W. T. Chase. Selective Dissolution in Copper-tin Alloys: Formation of Corrosion-resistant Patina on Ancient Chinese Bronze Mirrors, Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, 1996: 8-12; c. M. Taube. Selective Dissolution in Copper-tin Alloys: Formation of the Surface Finish on Early Chinese Bronze Mirrors. PhD thesis, State University of New York, Stony Brook, 1998; d. M. Taube, A. H. King, and W. T. Chase. Transformation of Ancient Chinese and Model Two-phase Bronze Surfaces to Smooth Adherent Patinas. *Phase Transitions*, 2008, 81 (2-3): 217-232.
- [14][34][49][63][66][107] 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.
- [15][68][73][109] I. Constantinides, A. Adriaens, F. Adams. Surface Characterization of Artificial Corrosion Layers on Copper Alloy Reference Materials. *Applied Surface Science*, 2002, 189: 90-101.
- [16][28] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini et. al.. The Characterization of Sn-based Corrosion Products in Ancient Bronzes: A Raman Approach. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43: 1596-1603.
- [17] 梁上椿:《古镜研究总论》,《大陆杂志》1952年第5卷第5期。
- [18] a. 王昌燧、徐力、王胜君:《古铜镜的X射线物相分析》,《中国科学技术大学学报》1988年第18卷第4期;b. 王昌燧、徐力、王胜君等:《古铜镜的结构成份分析》,《考古》1989年第5期;c. 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41卷第1期;d. 王昌燧、陆斌、谭舜等:《黑漆古铜镜表面层纳米晶体分析》,《电子显微学报》1993年第2期;e. 王昌燧、陆斌、刘先明等:《古代黑镜表层 SnO₂ 结构成分研究》,《中国科学(A辑)》1994年第2卷第8期;f. 刘世伟、王世忠、王昌燧等:《“黑漆古”铜镜表层的结构分析》,《中国科学技术大学学报》2000年第30卷第6期;g. 高魏梦佳、刘渝珍、储旺盛等:《黑漆古铜镜表面层的X射线近边吸收谱分析》,《核技术》2009年第32卷第9期;h. 金韬、王昌燧、陈志文等:《青铜表面 SnO₂ 保护膜的制备及防护性能研究》,《中国腐蚀与防护学报》1997年第17卷第2期。
- [19][91] a. 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;b. 孙淑云、周忠福、李前懋等:《铜镜表面“黑漆古”中“痕像”的研究——“黑漆古”形成机理研究之二》,《自然科学史研究》1996年第15卷第2期;c. 王春晓、

- 孙淑云、韩汝纷等:《“黑漆古”铜镜表面层材料结构的拉曼光谱学分析》,《第十五届全国光散射学术会议(郑州)论文集》,2009年,第136页; d. 马肇曾、金莲姬、尹秀兰:《腐蚀酸使锡青铜镜表面生成黑漆古的研究》,《考古》1994年第3期; e. 马肇曾、尹秀兰、金莲姬:《多元酚类使铜镜产生黑漆古及黑漆古结构—铜镜黑漆古的研究》,《考古》1995年第11期; f. 马肇曾:《黑漆古铜镜研究进展》,《大学化学》1995年第10卷第2期; g. 马肇曾、杜凌、方春英等:《铜镜黑漆古表层的结构》,《矿物冶金与材料学报(英文版)》1996年第2期; h. 周忠福:《高锡青铜“漆古”层形成机理》,北京科技大学1998年博士学位论文。
- [20] 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; R. J. Gettens. Tin-oxide Patina of Ancient High-tin Bronze. *Bulletin of the Fogg Art Museum*, 1949, 11 (1): 16-26.
- [22] 同 [18]a, b, c, e。
- [23] 同 [18]c, e, g。
- [24][29][38] 左健、邢锦云、刘先明:《“绿漆古”铜镜表层结构成分分析》,《光散射学报》1995年第7卷第2、3期。
- [25] 同 [19]c。
- [26] 成小林、潘路:《新干商墓青铜器非晶与纳米晶腐蚀产物结构的分析研究》,《光谱学与光谱分析》2012年第32卷第5期。
- [27] 同 [13]a, b。
- [30] 同 [19]b。
- [31][40][51][57][60][72][96][97][103][110] 同 [19]h。
- [32][33][74][104][106] 同 [12]c。
- [35][94] 同 [13]d。
- [39] 同 [13]a。
- [41][44][52][54][77][83] 同 [10]b。
- [42] a. 范崇正、铃木稔、井上嘉等:《绿漆古铜镜的结构成分分析》,《文物保护与考古科学》1993年第5卷第1期; b. 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》,《中国科学(B辑)》1994年第24卷第1期。
- [43] 李树贞:《中国古代青铜镜和青铜剑表层组成的测试研究》,《成都科技大学学报》1984年第3期。
- [45] 同 [11]c。
- [47] 同 [18]c, d, e。
- [48][61][65] 同 [12]c。
- [50] a. 何堂坤:《关于古镜表面透明层的科学分析》,《自然科学史研究》1985年第4卷第3期; b. 何堂坤:《几面表层漆黑的古铜镜之分析研究》,《考古学报》1987年第1期。
- [55] 同 [18]h。
- [58] 同 [18]c。
- [59][70][86] 同 [19]a。
- [62] M. Mödlinge, P. Piccardo. Corrosion on prehistoric Cu-Sn-alloys: the influence of artificial environment and storage, *Applied Physics A*, 2013(113): 1069-1080.
- [64] 同 [19]a, b, h。
- [67][71] 同 [13]b, d。
- [69][78] 陈玉云、黄允兰、杨永宁等:《模拟“黑漆古”铜镜试验研究》,《考古》1987年第2期。
- [79] 同 [50]b。
- [80] 同 [1]b。
- [81] 同 [42]b。
- [84] 同 [5], [42]b。
- [88][93] P. Piccardo, B. Mille and L. Robbiola. Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes. *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*, 2007:239-262.
- [89][105] D. A. Scott. *Copper and bronze in art: Corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles: Getty Publications, 2002.
- [95] 同 [19]a, h。
- [98] W. T. Chase. Chinese bronzes: casting, finishing, patination, and corrosion. *Technology of Medieval Jewelry*, 1992: 85-182.
- [99] 同 [18]f。
- [100] 同 [10]b, [19]h, [42]。
- [102] 同 [19]a, b
- [108] 同 [13]b。

(责任编辑 李冠燕)