

随州义地岗墓群出土春秋中期编钟 腐蚀成因研究*

- ◆ 胡毅捷 (复旦大学文物与博物馆学系)
- ◆ 胡涛 (湖北省博物馆)
- ◆ 陈虎 (湖北省文物考古研究院)
- ◆ 陈建立 (通信作者 北京大学中国考古学研究中心)

摘要:为揭示随州义地岗墓群春秋中期四座高等级贵族墓葬出土编钟的保存状态,并为后期清理铭文、保护修复提供相关依据,本文对义地岗墓群出土部分编钟的锈蚀产物、金属基体及附带土壤进行了取样分析。M169、M190 编钟的腐蚀产物以赤铜矿与纯铜为主,M129、M168 编钟表面则可见有孔雀石、蓝铜矿等腐蚀产物。合金成分分析表明 M190 与 M129 出土编钟以锡青铜为主;M168 与 M169 出土编钟则以铅锡青铜为主。土壤分析显示墓葬长期处于饱水的还原型环境中,对铜器的腐蚀过程与保存有重要的影响,而环境内 Cl^- 浓度低于 $6\text{mg}/\text{kg}$,青铜器受有害锈的影响较小。还原型环境出土的铜器需重视对埋藏环境的分析,以监测因环境变化所引起的腐蚀产物的变化,尤其是防止有害锈的爆发。

关键词:义地岗墓群;曾国;编钟;腐蚀成因;还原型环境

Abstract: In order to reveal the preservation status, and to provide relevant basis for the later conservation of the bronze chime bells unearthed from four tombs in Yidigang Cemeteries, Suizhou, the alloy compositions, corrosion products and soil samples of the bells were analyzed. The results show that the corrosion products of chime bells from M169 and M190 are mainly cuprite and free copper. Malachite and azurite are visible on some bells from M129 and M168. The bronze chime bells unearthed from M129 and M190 are dominated by tin bronze and the chime bells unearthed from M168 and M169 are lead-tin bronze mainly. Soil analysis shows that the saturated water in the tombs makes the tomb in the reductive environment for a long time, which has a key impact on the corrosion process and preservation of the chime bells. Bronze disease may influence these bells limitedly due to the low Cl^- concentrations in the environment. The bronze artifacts unearthed from the reductive environment need to pay attention to the analysis of the buried environment to monitor the changes of corrosion products caused by environmental changes, especially to prevent the outbreak of bronze disease.

Key Words: Yidigang Cemeteries; Zeng State; Bronze Chime Bells; Corrosion Causes; Reductive Environment

一、引言

义地岗墓群位于湖北省随州市曾都区东城办事处文峰塔社区,墓地位于东北—西南走向的岗地上,包括文峰塔、汉东东路以及枣树林等多个墓区。2012年以来湖北省文物考古研究院联合多家单位在义地

岗墓地持续进行了考古发掘。其中枣树林墓区北侧的 M190 (曾公求墓)、M191 (曾夫人渔墓)、南侧的 M168 (曾侯宝墓)、M169 (随仲犇加墓),及 M129 (曾侯得墓)均为带墓道“甲”字形大型墓葬,出土了大量有铭青铜器,填补了春秋中期曾侯世系^①,为曾国历史研究提供了重要的新材料。

* 本研究得到国家自然科学基金重大项目(编号:21&ZD236)和国家重点研发计划课题(2019YFC1520205)资助。



图一 义地岗墓群枣树林墓地出土编钟保存情况^③

义地岗高等级曾国贵族墓葬中,出土了多组珍贵的编钟,其中 M129 被盗后余镈钟 4 件、甬钟 16 件, M168 被盗后剩镈钟 2 件、甬钟 13 件, M169 被盗后余钮钟 19 件; M190 出土镈钟 4 件、甬钟 17 件、钮钟 13 件。这批新出土的编钟对探讨周代乐悬制度、音乐史变迁具有重要的价值;其上的铭文为探讨墓主身份、曾国族属、曾随之谜、曾楚关系等问题提供了重要的历史信息^②。

四组编钟表面的腐蚀产物状态多呈红色与褐色,但各有差异(图一)。其中 M129 与 M168 出土部分编钟表面可见有蓝色与绿色的锈蚀, M190 部分编钟则可见少量绿色腐蚀产物,这些现象可能与制作工艺以及埋藏环境有关。研究义地岗墓群出土的编钟的材质及腐蚀产物、确认编钟的保存状态,是后期保护修复工作的科学基础。

二、样品与方法

(一) 样品

本文对 24 件编钟的金属基体、21 件编钟的表面腐蚀产物及 3 件编钟内保留的土壤进行取样分析。编钟金属基体样品多取自残缺处及钟腔内毛刺,取样工作遵循最小干预原则,不影响钟的整体外形及其原有的音乐性能;腐蚀产物样品取自钟内腔以及外侧不影响外观的区域;土壤样品则取自编钟内腔。

(二) 分析方法

1. 腐蚀产物 X 射线衍射分析(XRD)

将铜器腐蚀产物样品研磨成粉末后,使用北京大学化学与分子工程学院 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° ,接收狭缝 0.3mm 。使用 Jade 6.0 软件解谱。

2. 金相显微镜明暗场观察

使用环氧树脂将样品进行镶嵌,固化后经打磨、抛光后,使用北京大学考古文博学院冶金考古实验室 Leica DM4500 金相显微镜观察记录带腐蚀产物的基体样品,并在明视场、暗视场条件下对同一区域观察记录并照相。

3. 扫描电镜—能谱分析(SEM-EDS)

使用北京大学考古文博学院科技考古实验室 Hitachi TM3030 超景深电子显微镜观察样品形貌,并以附带能谱仪(EDS)测定成分。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 90~120s。考虑到样品组织结构的差异,部分样品选择不同区域进行多次扫描,扫描时尽可能避开锈蚀区域,尽量增大测试面积以使结果反映合金样品的平均成分。分析数据时以 O 元素质量分数 1.5%为限,若高于此值,则认为样品腐蚀严重,在定量统计分析中不予采用。

4. 土壤观察与分析

(1) 土壤薄片观察:将钟内土壤样品自然风干后用树脂加固,并制成 $30\mu\text{m}$ 厚的标准岩相薄片。使用北京大学文物保护实验室 Leica DM4500P 偏光显微镜在平面偏振光与正交偏振光下观察,照相。

(2) pH 值测定: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 5 分钟,并密封静置 30 分钟。采用 Mettler-Toledo 公司的 S20-SevenEasy 台式 pH 计测定土壤浸出液的 pH 值。

(3) 土壤浸出液开路电位值测定:称取一定质量的土壤样品,以土样:去离子水为 1:2.5(g/mL)的比例加入去离子水。使用北京大学考古文博学院文物保护实验室 CS300 电化学工作站测定土壤浸出液的氧化还原电位,将铂电极接在正极位上,参比电极接在负极位上,并浸入土壤浸出液中,测量土壤浸出液的开路电压,示数稳定后记录。

(4) 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 $1.2\text{mL}/\text{min}$;阳离子色谱使用 CS12A 分离柱,洗脱剂为 20mmol/L 甲磺酸溶液,流速 $1.2\text{mL}/\text{min}$ 。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 。

三、分析结果

(一) 编钟腐蚀状况

对义地岗墓群四座墓葬出土编钟外侧与内侧的腐蚀产物 XRD 分析结果表明,赤铜矿与单质铜是 M169、M190 出土青铜编钟主要的腐蚀产物,部分编钟锈蚀样品上还可发现有无定形二氧化锡。M129、M168 出土编钟除赤铜矿外,表面还可见有孔雀石、蓝铜矿等二价铜腐蚀产物,表明编钟在经历低电位(土壤实际电位通常低于 0.2V)的还原性条件腐蚀后又转化为高电位(土壤实际电位通常在 $0.3\sim 0.6\text{V}$)的氧化型环境,继而发生矿物转化,然而这一转变发生时间还有待深入分析。

表一 随州义地岗墓群出土春秋中期编钟腐蚀产物情况表

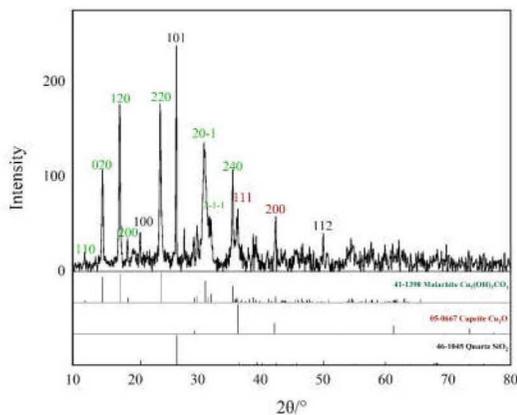
器物号	器物名	取样位置	赤铜矿	单质铜	孔雀石	蓝铜矿	白铅矿	二氧化锡
M129:3	甬钟	钟内壁蓝锈	√		√	√		
M129:7	甬钟	钟内壁绿色锈蚀	√		√			
M129:10	甬钟	钟内壁绿色锈蚀	√		√			
M129:11	甬钟	钟内壁绿色锈蚀	√		√			
M129:16	甬钟	钟内壁绿色锈蚀	√		√			
M168:8	甬钟	甬部绿色锈蚀(图二)	√		√			
M168:10	甬钟	鼓部灰白色锈蚀	√					√
M168:12	甬钟	钟内壁锈蚀	√					
M168:16	甬钟	钟内壁锈蚀	√	√				
M168:104	甬钟	篆部蓝绿色锈蚀	√		√	√		
M169:11	钮钟	于部灰黑色锈蚀	√					
M169:16	钮钟	钟表面红色锈蚀	√					
M169:17	钮钟	钟内壁红色锈蚀	√	√			√	
M169:18	钮钟	钟外壁红色锈蚀	√	√				
M169:22	钮钟	钟内壁锈蚀	√	√				
M190:35	搏钟	纹饰附着锈蚀	√	√				√
M190:231	甬钟	钟衡部红色锈蚀	√	√				√
M190:233	甬钟	钟内红色锈蚀(图三)	√	√				√
M190:245	甬钟	钟内壁锈蚀	√	√				
M190:265	钮钟	钟内壁锈蚀	√	√				
M190:267	钮钟	钟内壁锈蚀	√	√				

结合金相显微镜明场与暗场的观察分析,可发现四座墓葬出土编钟的锈层结构不完全一致。M129、M168 出土的部分编钟可见三至四层腐蚀层:以铜器原始表面为界,原始界面内发生选择性腐蚀形成过渡层,腐蚀区域呈浅黄褐绿色;在原始界面外可见一层红色锈蚀,红色锈蚀层外则为绿色(图四、图五)或蓝色(图六、图七)的二价铜盐锈蚀,其中 M168:12 甬钟绿色锈蚀层外,还可见有一层红色锈蚀层(图八、图九)。M169 与 M190 出土的编钟锈层厚度较薄,可分为两层:原始界面内过渡层均表现为 α 相优先腐蚀, $\alpha+\delta$ 共析体则保留;外层不见蓝色或绿色二价铜盐锈蚀,M169:13 钮钟外层腐蚀产物为赤铜矿(图一

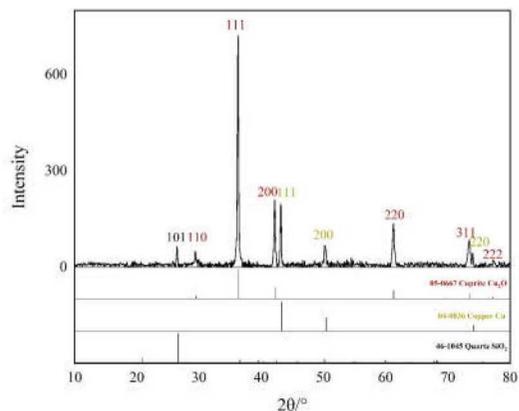
〇、图一一),M190:33 搏钟外层为纯铜沉积层,纯铜颗粒大小不尽相同(图一二、图一三)。当腐蚀发生后,由于 Sn 腐蚀后生成的 Sn(IV) 迁移能力较弱,最终以无定形 SnO_2 的形式原位沉积,而 Cu(I/II) 的迁移能力稍强,迁移至金属—环境界面后受土壤环境条件的影响而发生沉积,而纯铜则由外迁出的 Cu(I/II) 在低电位条件下还原而形成。

(二) 编钟的制作工艺与合金成分

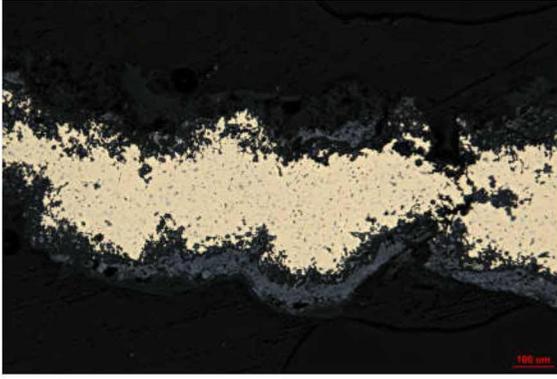
由义地岗墓群出土部分编钟的明场金相照片可知,除 M168:9 甬钟外所有编钟样品基体为 α 树枝晶组织,枝晶间分布 $\alpha+\delta$ 共析体,表明编钟均为铸造成型。M168:9 甬钟明场金相照片(图六)内见有 α 再结



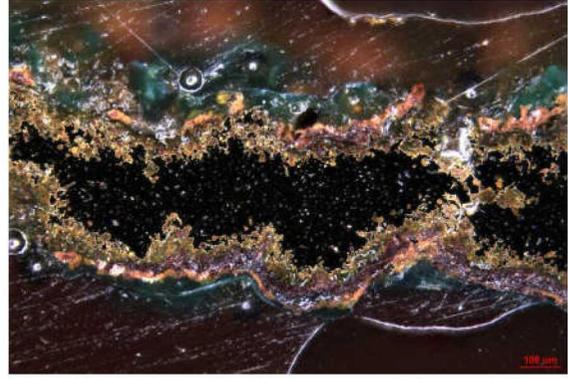
图二 M168:8 甬钟 甬部绿色锈蚀 XRD 谱



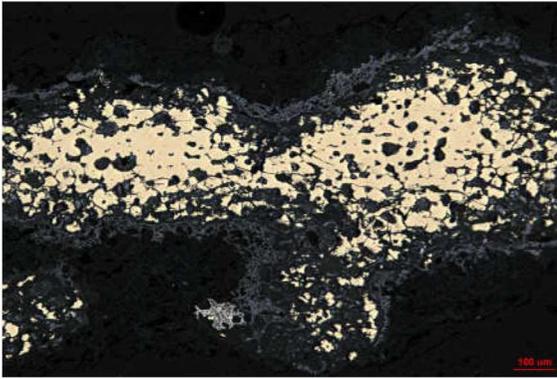
图三 M190:233 甬钟 钟内红色锈蚀 XRD 谱



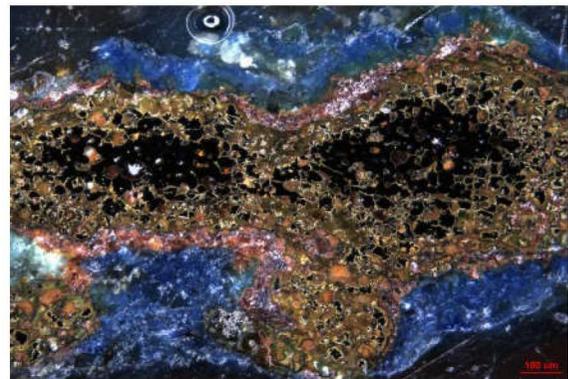
图四 M129:19 铸钟 明场金相照片



图五 M129:19 铸钟 暗场金相照片



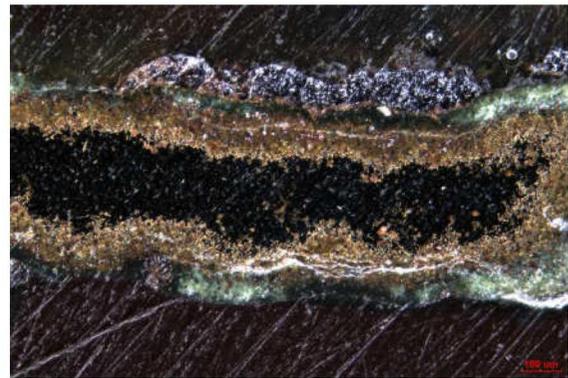
图六 M168:9 甬钟 明场金相照片



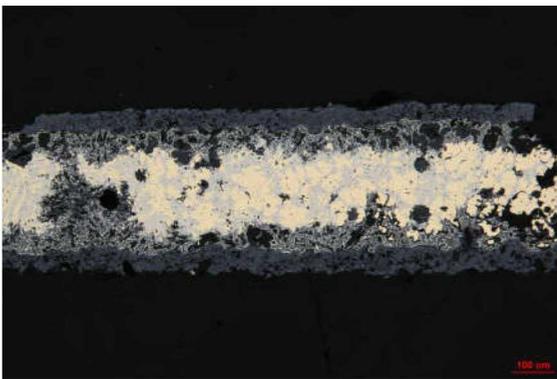
图七 M168:9 甬钟 暗场金相照片



图八 M168:12 甬钟 明场金相照片



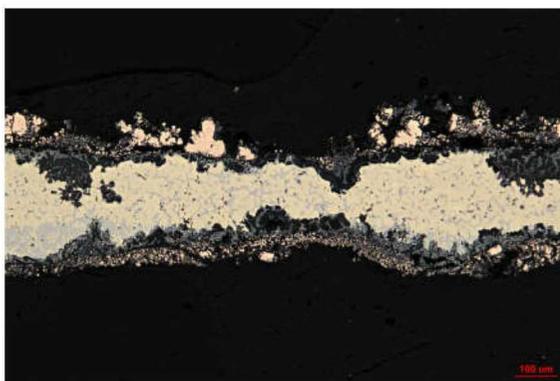
图九 M168:12 甬钟 暗场金相照片



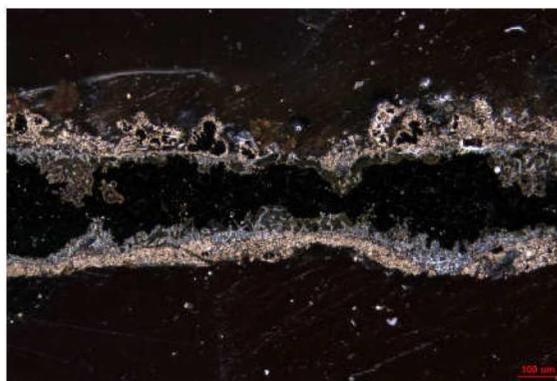
图一〇 M169:13 钮钟 明场金相照片



图一一 M169:13 钮钟 暗场金相照片



图一二 M190:33 铸钟 明场金相照片



图一三 M190:33 铸钟 暗场金相照片

表二 义地岗墓群出土编钟的合金成分(wt%)

器物号	器物名	取样位置	O	S	Fe	Cu	Sn	Pb
M129:1	甬钟	内壁铸缝	0.4	0.4	1.5	82.6	14.5	0.6
M129:2	甬钟	鼓部裂隙	0.5	0.4	1.7	82.1	14.6	0.7
M129:5	甬钟	钲残处	0.3	0.3	1.8	80.9	16.1	0.6
M129:8	甬钟	钲残处	0.3	0.5	1.4	81.8	15.4	0.6
M129:13	甬钟	幹铸缝	0.4	0.4	1.8	82.7	14.3	0.4
M129:15	甬钟	钲残处	0.6	0.5	1.9	79.8	16.5	0.7
M129:16	甬钟	于残处	0.4	0.3	1.4	81.1	15.8	1.0
M129:17	铸钟	内壁铸缝	0.8	0.2	0.5	83.3	13.2	2.0
M129:18	铸钟	舞残处	0.6	0.1	0.4	85.4	11.6	1.9
M129:19	铸钟	内壁铸缝	1.1	0.2	0.6	81.9	13.6	2.6
M129:20	铸钟	内壁铸缝	1.1	0.1	0.6	83.7	12.6	1.9
M168:9	甬钟	内壁毛刺	5.2	0.4	0.8	65.0	13.7	14.9
M168:12	甬钟	内壁毛刺	1.0	0.4	1.0	79.4	13.1	5.1
M168:15	甬钟	内壁毛刺	0.1	0.4	0.1	81.6	14.8	3.0
M169:9	钮钟	断裂处	0.4	0.4	0.8	80.0	14.9	3.5
M169:13	钮钟	钮部披缝	0.5	0.3	0.3	75.8	19.1	4.0
M169:18	钮钟	内壁毛刺	0.6	0.6	1.0	79.8	15.2	2.8
M169:23	钮钟	于部残缺	0.5	0.4	0.6	79.4	15.1	4.0
M190:239	甬钟	内壁毛刺	0.2	0.2	1.2	84.4	13.5	0.5
M190:245	甬钟	幹铸缝	n.d.	0.5	2.2	88.1	9.2	n.d.
M190:249	钮钟	内壁毛刺	0.2	0.3	0.4	81.3	16.8	1.0
M190:262	钮钟	内壁毛刺	0.3	0.3	0.8	82.5	14.7	1.4
M190:265	钮钟	内壁毛刺	0.3	0.2	1.1	80.8	16.1	1.5

晶等轴晶,表明该钟存在铸后受热过程。

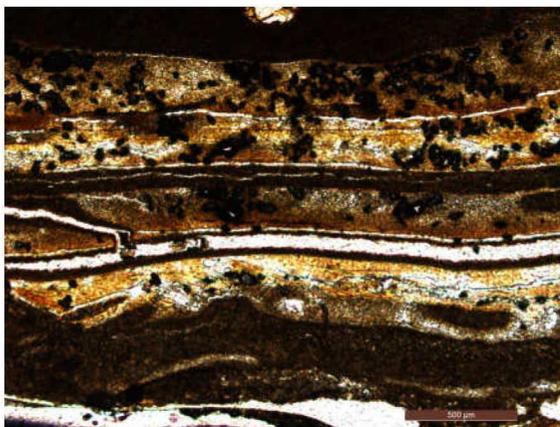
部分编钟的合金成分如表二所示。除去 M168:9 甬钟基体腐蚀较为严重外,四座墓葬出土编钟锡含量介于 9.2%~19.1%之间,铅含量介于 0~5.1%之间。其中,M190 出土的编钟铅含量均低于 2.0%,属于锡青铜;而 M168、M169 出土的编钟的铅含量则均介于 2.8%~5.0%,属于铅锡青铜。M129 出土编钟以锡青铜为主,结合铅含量以及铁含量的差异,可将 M129 出土甬钟与铸钟进行区分:甬钟锡含量在 14.6%~16.5%之间,铅含量低于 1.0%,而铸钟锡含量介于 11.6%~13.6%之间,铅含量则分布在 2%左右,这一差异反映了两类钟使用了不同的合金配比,可能并非同一批

次铸造。

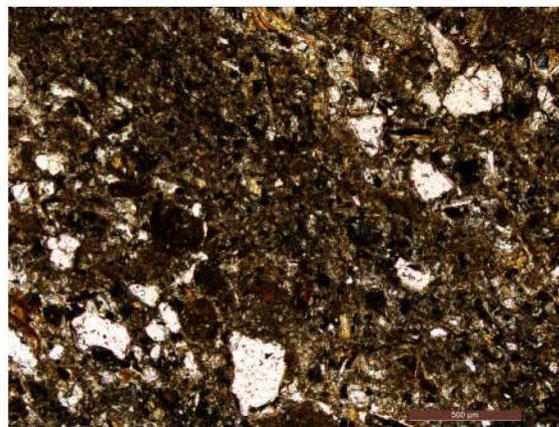
春秋中期以后曾国高等级贵族墓葬,如季氏梁墓、曾侯乙墓出土编钟锡含量大多分布于 12.6%~15.9%的区间内,平均值约在 14%左右,铅含量均在 3%以内,基本满足编钟音乐学的需求^④。义地岗 M190、M168、M129 出土编钟锡含量平均值均在 14%左右,M169 出土编钟锡含量平均值为 16%,表明春秋中期曾国青铜编钟合金配料技术逐渐成熟。

(三)埋藏环境表征

通过对枣树林墓地出土三组编钟内附着的土壤样品进行观察,可发现土样略有差异:M168 出土编钟内土样整体为固态,以青灰色淤积土为主,质地细



图一四 M168:13 甬钟 钟内土壤薄片显微照片
(单偏光)



图一五 M169:9 钮钟 钟内土壤薄片显微照片
(单偏光)

表三 随州义地岗墓群出土铜编钟附着土壤样品理化分析结果表

样品名	pH	$\Delta E/V$	Cl^- mg/kg	NO_3^- mg/kg	SO_4^{2-} mg/kg	Na^+ mg/kg	K^+ mg/kg	Mg^{2+} mg/kg	Ca^{2+} mg/kg
M168:8 甬钟	6.8	-0.04	2.65	1.94	10.78	32.88	15.85	17.26	63.62
M169:23 钮钟	6.5	-0.07	5.94	1.20	13.30	42.69	9.56	17.55	56.99
M190:271 钮钟	7.3	-0.09	5.98	3.41	103.89	54.40	14.19	17.58	49.77

脏,有分层结构(图一四),靠近外层处则呈现黄色,可能系表层土壤中的 Fe^{2+} 离子接触空气氧化所致,部分土样则为棕黑色的淤积土。而M169与M190的土壤样品含水率较高,整体呈泥状,颜色呈深灰色,土样自然风干后,可见有一定量砂粒(图一五)。这些现象均表明枣树林墓地的三座大型墓葬在发掘前曾处在一个相对饱水的环境之中。发掘时,M190、M191确认为饱水环境;而M168、M169由于早期被盗,其环境曾发生过改变,但墓葬中仍存在有保存状态较好的漆木器,亦可推断其处于饱水环境中。

通过对三座墓葬内编钟内附着的土样进行相应的理化分析,可以确认枣树林墓地高等级贵族墓葬土壤浸出液pH在6.5~7.3之间,属于中性土壤。土壤浸出液的开路电位值明显低于去离子水,表明墓葬整体环境呈还原性^⑥。还原型腐蚀环境下有利于一价铜的化合物以及金属铜的稳定存在,这与枣树林墓地三座墓葬出土铜器腐蚀产物情况相对应。离子色谱分析结果表明土壤样品中可溶盐含量并不高,其中对铜器腐蚀危害影响最大的 Cl^- 含量低于6mg/kg。

随枣走廊地区土壤多为中性土壤,且氯离子浓度普遍较低,如随州叶家山墓地pH值在6.0~6.9, Cl^- 浓度在19.9~65.8mg/kg^⑥;随州义地岗文峰塔墓地土壤环境为弱酸性或中性,相对变化较小, Cl^- 浓度很低,约在5mg/L^⑦;枣阳九连墩M1、M2的椁室内为饱水环境,墓中出土的铜器与枣树林墓地出土的部分铜器状态类似,腐蚀产物以赤铜矿以及纯单质铜为主。九连墩墓地4件土壤样品都近中性,土壤中 Cl^-

浓度不超过25mg/kg;而 HCO_3^- 浓度为189~284mg/kg,约是 Cl^- 浓度的10倍^⑧。在中性低氯的埋藏环境下,随枣走廊地区出土铜器出土时的保存状态通常较好。

义地岗墓群高等级贵族墓出土铜器的腐蚀产物中未见有害锈,土壤中氯离子含量亦很低,因此后续的文物保藏相对安全。但需要指出的是,如果土壤氯离子含量较高,在还原性条件下,含氯腐蚀产物的生成在热力学上受到抑制,而出土后有可能在湿热、富氧环境中迅速生成碱式氯化铜。故而对于还原型环境出土的青铜文物,应当重视文物本体附着土样的检测及出土后文物表面腐蚀状态的持续监测,避免因氧化还原电位的变化导致有害锈爆发。

四、讨论

青铜器的腐蚀是一个复杂的过程,通常受到铜器合金成分及加工方式(内因)以及腐蚀环境(外因)共同制约。对于同一墓地内出土的青铜器存在的差异,需同时从内因与外因两方面进行讨论。

(一)编钟的制作工艺与腐蚀的关联

义地岗墓群出土编钟以锡青铜和铅锡青铜为主。铜、锡、铅在不同条件下均会发生腐蚀。研究表明,锡氧化后生成 SnO_2 可形成致密的氧化物薄膜以阻碍进一步腐蚀反应,因此高锡青铜整体保存状况要优于低锡青铜。铅的含量对腐蚀也会产生很大的影响,因为铅本身不溶于铜锡固溶体,且铅的电位低于铜锡固溶体,在青铜器发生腐蚀过程中,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^⑧。

春秋中期以后编钟锡含量已基本稳定在 11%~17%的区间内,平均值在 14%左右,实用器的铅含量亦基本稳定在 3%左右,然而编钟腐蚀状态并不一致:例如随州擂鼓墩二号墓出土编钟,表面亦多见红色腐蚀产物^⑨,而浙川下寺 M2 出土的王孙诰编钟,表面则以绿色腐蚀产物为主,红色腐蚀产物则较为少见^⑩。因此,虽然编钟的制作工艺对腐蚀过程存在影响,但义地岗墓群出土编钟所见的大面积红色腐蚀产物受外在环境的影响更为显著。

(二) 编钟的埋藏环境与腐蚀的关联

义地岗墓群高等级贵族墓葬中出土编钟表面大多带有明显的红棕色腐蚀产物层,经检测以低价态的赤铜矿及单质铜为主,未检测出有害锈;墓葬土壤则多为淤土,含水率较高,且墓葬内保存部分漆器,均表明墓葬曾处于饱水环境;土壤分析结果表明埋藏环境呈中性及低电位的还原性条件,且 Cl⁻浓度低至 6mg/kg。综合一系列分析结果,本文倾向于饱水环境所导致的还原性环境对编钟腐蚀情况有重要的影响。

土壤孔隙是容纳水分和空气的空间,也是物质和能量储存和交换的场所^⑪。通常而言,砂质土壤孔隙度不高,但是通气孔隙度较高;无结构黏质土或紧实的黏重土壤相反,无效孔隙与毛细孔隙较多,通气孔隙度很低,壤质土则各类孔隙度搭配较适宜。商周时期的墓葬大多为竖穴土坑墓,尽管在墓葬营建过程中可能经过夯打等对土壤结构进行加密加实过程,但由于土壤中同时包含有砂粒与黏粒,总存在通道保持体系内有一定的氧气,使得腐蚀环境整体偏氧化型,腐蚀产物中则可见有二价铜腐蚀产物,这也是大多出土青铜器外层锈蚀多为绿色的原因。

构建还原型腐蚀环境的难度要高于氧化型环境。还原型腐蚀环境的构造需要有两个条件:一是消耗墓室环境内的氧气。由于埋葬过程是一个由开放到封闭或半封闭体系的转变,这一过程在最初阶段势必会有氧气进入到墓室环境之中。土壤学研究指出,土壤氧化还原电位的降低主要通过生物降解活动而消耗氧气所致^⑫。在高等级墓葬中,经常发现有有机质随葬品的相关痕迹,甚至在普通墓葬中均使用的木质棺槨也会发生降解,一定程度上消耗了体系中的氧气。然而有机质降解的过程在氧化型环境中亦在不断发生。因此,构造还原性腐蚀环境的另一个条件就是隔绝氧气,防止电位回升。这是氧化型腐蚀环境与还原型腐蚀环境差异的本质。

隔绝氧气的方法有多种:一是墓葬营造时创造了一定隔氧环境。还原型环境最常见于使用青、白膏泥的墓葬。膏泥质土的粒径大多在 10 μ m 甚至 1 μ m 以

下,质感细腻,通常取自河湖的淤泥。土壤中的大量黏土颗粒在潮湿环境中润胀,土壤渗透性降低。南昌海昏侯墓椁室北回廊的膏泥主要成分为伊利石与蒙脱石,椁室内出土的五铢钱表面则以 Cu、Cu₂O 的低价腐蚀产物为主,铜盆上则出现了硫化物腐蚀产物^⑬,亦可指示还原型环境^⑭。墓室中填入膏泥物质是特定葬俗的表现,这一过程使得椁室内处于相对缺氧的环境中,对青铜器等金属质类别文物保存相对有利。

义地岗墓群大型墓葬在发掘过程中未发现明显人为填入的膏泥遗迹,因此其他排水不良、渗透性差的土壤(例如饱水环境下的压实黏土)是维持还原性环境的主要因素。由于墓室通常较深,水中氧气含量有限,在水的作用下隔绝了进一步腐蚀的反应物,一定程度上也营造了低电位的条件。例如枣阳九连墩楚墓随葬铜器发现时,均浸泡于水中,其表面的腐蚀产物也以赤铜矿为主^⑮;鄂州五里墩出土的水坑器,也由于器物所在墓葬在饱水季节时墓地全部浸在水面下而生成低价铜的腐蚀产物^⑯;随州义地岗文峰塔 M18 东室、M32 及 M35 出土铜器表面腐蚀产物亦为还原型,其中 M35 填土为黄黑、红褐间杂的五花土,没有发现使用防渗的膏泥质土,经分析后确认含有伊利石和少量白云母,成分与膏泥接近^⑰。此外,水下沉船也是较为典型的缺氧饱水环境,沉船内铜器在无氧环境下腐蚀产物多为硫化物^⑱。需要指出的是,墓葬本身不应是饱水环境,饱水环境应是后期如雨水淋漓、地下水位抬升等自然条件的变化造成了水位变化,同时墓葬内填土的渗水性相对较差,使得环境整体饱水,进而隔绝氧气。在此状态下铜的腐蚀产物以低价为主,原先的高价腐蚀产物在低电位的环境下还原为赤铜矿以及纯铜单质铜,义地岗墓群出土铜器的还原型锈蚀成因应当为此。

(三) 环境转变对铜器腐蚀产物的影响

在对义地岗墓群出土编钟进行观察时,可发现 M129、M168 出土编钟表面有明显的蓝色(蓝铜矿)与绿色(孔雀石)等氧化型腐蚀产物,与 M169、M190 出土编钟在形貌上存在差异。本文认为这一现象是由腐蚀环境发生变化所致。

铜器腐蚀是一个长时间的过程,但锈蚀层的厚度与形成时间并没有典型的函数关系^⑲,此外,铜器所处腐蚀环境并非始终稳定,因此氧化还原反应以及溶解——结晶过程不断在发生变化。虽然绝对的时间维度目前很难引入古代铜器的腐蚀研究中,但依据腐蚀产物的变化研究环境的变化理论上可在部分铜器上进行尝试。对于地下出土铜器而言,铜器在制作完成后至埋葬前,置于大气环境的影响下会发生一定的腐蚀,此外部分铜器在埋藏前为使用期,在使用过程中会引入一定的腐蚀因子,例如铜器盛放过高盐的食物,Cl⁻在埋葬前即可引发腐蚀;埋藏后,则

以土壤环境的影响最为显著;出土后,则再次受大气环境的影响继续发生腐蚀。在不同时间点上,由于环境内的氧气、水、二氧化碳、可溶盐等腐蚀影响因素发生变化,因此理论上腐蚀产物之间也在发生变化,直至达到一个相对稳定的平衡态。氧化型环境下埋藏的器物,由于在埋藏前、埋藏中以及出土后三个主要阶段都有氧气的参与,环境因素虽然发生变化,但腐蚀产物仍以二价铜盐为主,区分不同阶段生成的腐蚀产物还有一定的难度。而在还原型环境下埋藏的器物,则至少经过了富氧—贫氧—富氧的环境变化过程,氧气含量的不同导致了电位的变化,使得一价铜与二价铜之间腐蚀产物间发生了氧化还原反应。

汉东东路 M129 发掘时间略早于枣树林墓地的三座墓葬,但器物出土后保存条件基本一致,因此编钟出土后由于大气环境影响所造成的腐蚀量有限。M129、M168 出土编钟表面的氧化型锈蚀应是由于埋藏环境的变化而生成,而这一变化可能与墓葬被盗扰有关。蓝铜矿的生成需要一个高 CO_2 — HCO_3^- 浓度的潮湿空气环境^①,故而环境中不仅需要土壤中有足够的碳源与水,同时需要有充足的氧气将铜氧化至高价态。通过观察, M168 出土编钟上的碱式碳酸铜多集中生成在几个特定区域,推测这批编钟曾处在半浸状态,水浸没区相对缺氧,依旧以低价腐蚀产物为主,而非水浸没区的土壤孔隙中,混合了氧气、二氧化碳以及一定量的水蒸气,同时相对密闭的环境下使得铜离子只能通过生成难溶物移出平衡体系。在义地岗墓群所处土壤的 pH 条件下,有利于蓝铜矿的生成。而 M168:12 甬钟样品在绿色腐蚀层外上再叠压了红色的腐蚀层,一定程度上指示了埋藏环境在经历富氧环境后再次变为贫氧环境。

由以上讨论可见,青铜器腐蚀产物与环境之间存在密切的联系,研究腐蚀产物的转化过程对考古学以及文物保护有重要的意义。铜器在使用阶段留下的腐蚀产物信息,可对铜器曾经的器用功能等考古学研究留下证据,类似于残留物分析。铜器出土后,由于环境中氧气、水以及污染性气体均发生了改变,可使原本保存较好的铜器面临生成有害锈的风险,需要在保护修复开展前及时被监测并提前预防。在保护修复时,对铜器无害锈蚀会予以保留以体现文物的历史价值与艺术价值,而带锈铜器在后期大气环境中的稳定性是文物保护的重要依据。然而系统确认铜器腐蚀产物转变发生的时间点及转变机制的研究相对薄弱,还有待进一步的探究。

五、结论

随州义地岗墓群出土的四组编钟的腐蚀产物以赤铜矿与红铜为主,其中 M129 与 M168 出土编钟的

部分区域则有孔雀石与蓝铜矿生成。所有编钟均为铸造成型,部分编钟存在铸后受热过程。M129、M190 出土编钟以锡青铜为主;M168 与 M169 出土编钟则以铅锡青铜为主。土壤分析结果显示土壤浸出液 pH 为中性,电位较低, Cl^- 浓度低,因此编钟在埋藏过程中尚未形成可见的有害锈,而墓葬长期处在饱水的还原型环境中,对铜器的腐蚀过程与保存状况有重要的影响。同时,由于还原型埋藏环境的影响,可以观察到铜器腐蚀产物在不同环境下的生成与转变关系。还原型环境墓葬在发掘后转变为氧化型环境,若埋藏环境中存在有大量 Cl^- ,原本受抑制的碱式氯化铜可大规模生成,因此重视还原型环境出土铜器的腐蚀产物及其附带土壤的分析检测工作,对后期文物保护以及监测有重大意义。

附记:湖北省文物考古研究院郭长江研究员在取样时提供了帮助,并惠允使用部分考古资料;北京大学考古文博学院胡东波教授、胡钢副教授、北京科技大学科技史与文化遗产研究院张吉特聘副教授,中国国家博物馆刘薇副研究员对本文提供了宝贵的建议,在此致以诚挚的感谢。

注释:

① a.湖北省文物考古研究所、随州市博物馆:《湖北随州市文峰塔东周墓地》,《考古》2014年第7期; b.湖北省文物考古研究所、随州市博物馆、随州市曾都区考古队:《随州汉东东路墓地 2017 年考古发掘收获》,《江汉考古》2018年第1期; c.湖北省文物考古研究所、北京大学考古文博学院、随州市博物馆等:《湖北随州枣树林墓地 2019 年发掘收获》,《江汉考古》2019年第3期; d.湖北省文物考古研究所、北京大学考古文博学院、随州市博物馆等:《湖北随州枣树林春秋曾国贵族墓地发掘简报》,《考古》2020年第7期; e.湖北省文物考古研究所、北京大学考古文博学院、随州市博物馆等:《湖北随州枣树林墓地 81 与 110 号墓发掘》,《考古学报》2021年第1期。

② a.郭长江、李晓杨、凡国栋等:《孃加编钟铭文的初步释读》,《江汉考古》2019年第3期; b.郭长江、凡国栋、陈虎等:《曾公隸编钟铭文初步释读》,《江汉考古》2020年第1期; c.吴冬明:《孃加编钟铭文补释并试论金文所见曾楚交往的政治辞令》,《江汉考古》2020年第3期; d.田成方:《曾公隸钟铭初读》,《江汉考古》2020年第4期; e.朱凤瀚:《枣树林曾侯编钟与叶家山曾侯墓》,《中国国家博物馆馆刊》2020年第11期。

③湖北省文物考古研究所、北京大学考古文博学院、随州市博物馆等:《湖北随州枣树林春秋曾国贵族墓地发掘简报》,《考古》2020年第7期。

④叶学贤、贾云福、周孙录等:《化学成份、组织、热处理对编钟声学特性的影响》,《江汉考古》1981年增刊。

下转 第 163 页

⑮崔剑锋、刘爽、魏东等:《中国乌银工艺的首次发现和初步研究》,《边疆考古研究》2008年第7辑。

⑯ D. B. Gore, G. Davis, Suitability of Transportable EDXRF for the On-site Assessment of Ancient Silver Coins and Other Silver Artifacts, *Applied Spectroscopy*, 70 (2016)5: 840-851.

⑰孟祥伟、梅建军、董亚巍等:《湖北襄阳陈坡 M10 出土金属器的初步科学分析》,《江汉考古》2009年第4期。

⑱邵安定、梅建军、陈坤龙等:《张家川马家塬战国墓地出土金属饰件的初步分析》,《文物》2010年第10期。

⑲沈大焜、梁宏刚、孔祥山等:《中国钱币博物馆部分陈列银币、铜币的腐蚀产物及成因研究》,《文物保护与考古科学》2008年第1期。

⑳杨颖东、王宁:《四川邛崃一批出土银元的分析与除锈保护》,《文物保护与考古科学》2010年第3期。

㉑ D. B. Gore, G. Davis, Suitability of Transportable EDXRF for the On-site Assessment of Ancient Silver Coins and Other Silver Artifacts, *Applied Spectroscopy*, 70 (2016)5: 840-851.

㉒ R. Borges, L. Alves, R. J. C. Silva, et al., Investigation of surface silver enrichment in ancient high silver alloys by PIXE, EDXRF, LA-ICP-MS and SEM-EDS, *Microchemical Journal*, 131(2017)103-111.

㉓ S. W. Merkel, Silver and the Silver Economy at

Hedeby, *Verlag Marie Leidorf*, 2016,86-89.

㉔ T. Birch, K. J. Westner, F. Kemmers, et al., Retracing Magna Graecia's silver: coupling lead isotopes with a multi-standard trace element procedure, *Archaeometry*, 62 (2020)1:81-108.

㉕ T. Birch, F. Kemmers, The Importance of Silver Standards in Archaeology: Ancient Silver Coinage 500-100 BC, *Alchemist*, (2014)74:8-10.

㉖ 王元锴、刘思然、马泓蛟等:《一种基于扫描电镜能谱有标样分析的古代青瓷釉化学成分半定量方法及应用》,《中国文物科学研究》2020年第2期。

㉗ S. Schlosser, A. Reinecke, R. Schwab, et al., Early Cambodian gold and silver from Prohear: composition, trace elements and gilding, *Journal of Archaeological Science*, 39 (2012) 9:2877-2887.

㉘ R. Borges, L. Alves, R. J. C. Silva, et al., Investigation of surface silver enrichment in ancient high silver alloys by PIXE, EDXRF, LA-ICP-MS and SEM-EDS, *Microchemical Journal*, 131(2017)103-111.

(责任编辑:谢绮)

上接 第 187 页

⑤由于测定土壤电位时,土壤中的氧化剂还原剂被稀释,土壤的实际电位不等于测量值,仅具有相对参考意义。笔者在实验中也测定了诸如昌宁大甸山墓地、澄城刘家洼墓地、京山苏家垄墓地的土壤浸提液开路电位,结果均高于去离子水。

⑥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。

⑦张吉:《随州文峰塔墓地青铜器工艺与腐蚀研究》,第55页,北京大学硕士学位论文,2015年。

⑧⑩金普军、秦颖、胡雅丽等:《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。

⑨a.范崇正:《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1卷第1期;b.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》,《中国有色金属学报》2011年第21卷第12期。

⑩黄维、陈建立:《擂鼓墩二号墓出土青铜器的金相实验研究》,随州市博物馆:《随州擂鼓墩二号墓》,第185-206页,文物出版社,2008年。

⑪浙川县博物馆:《浙川楚国青铜器精粹》,第114-115页,中州古籍出版社,2013年。

⑫吕贻忠、李保国:《土壤学》,第40-41页,中国农业出版社,2006年。

⑬刘志光:《土壤氧化还原电位的研究及其应用》,《土

壤学进展》1983年第4期。

⑭张吉、刘晟宇、胡东波等:《新建海昏侯墓北藏椁内青铜器及其埋藏环境的初步分析》,《南方文物》2018年第2期。

⑮D.A Scott, *Copper and Bronze in Art, Corrosion, Colorants, Conservation*, Los Angeles: Getty Publish, 2002.

⑯黄凰、秦颖、徐劲松:《湖北鄂州出土青铜器锈蚀状况分析》,《中国腐蚀与防护学报》2011年第31卷第1期。

⑰张吉:《随州文峰塔墓地青铜器工艺与腐蚀的关系》,第59页。

⑱I D Macleod. "Identification of Corrosion Products on Non-ferrous Metal Artefacts Recovered from Shipwrecks" *Studies in Conservation*, no.36(1991), pp. 222-234.

⑳a.A G Nord, E Mattsson, K Tronner. "Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artefacts in Soil" *Protection of Metals*, no. 41 (4) (2005), pp. 336-346; b.L Robbiola, R Portier. "A Global Approach to the Authentication of Ancient Bronzes Based on the Characterization of the Alloy-patina-environment System" *Journal of Cultural Heritage*, no.7 (2006), pp. 1-12.

㉑徐绍龄、徐其亨、田应朝等:《无机化学丛书 第六卷 铜分族》,第376页,科学出版社,2018年。

(责任编辑:谢绮)