

青铜文物的腐蚀研究

——高放废物处置系统的人为类似物研究实例

陈璋如¹, 刘月妙¹, 范光¹, 温志坚¹, 孙淑云², 李延祥²

(1. 核工业北京地质研究院, 北京 100029; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要:研究了在湖北、江西、广西、陕西和北京收集到的青铜文物样品的化学成分、结构特征和样品所在地区的环境条件。研究表明:青铜文物随着时间不断腐蚀,其腐蚀层至少由两层组成,即氧化物和碳酸盐层组成,个别样品出现主要由物理作用产生的疏松亚层,有些样品还有 SnO₂亚层。腐蚀层厚度因样品所处的环境条件不同而变化,干旱和潮湿地区样品腐蚀层厚度分别为 50 ~ 260 μm 和 300 ~ 800 μm。就青铜抗自然腐蚀而论,其腐蚀产物如孔雀石、锡石等都是稳定的矿物,可保护内部的金属在地下埋藏环境中不被继续腐蚀,青铜是适用于作高放废物地质处置系统中废物罐的材料。

关键词:青铜文物;腐蚀;高放废物处置;废物罐

中图分类号: X771 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2004) S0-0163-07

Study on Corrosion of Bronze Relics

——An Example for Anthropogenic Analogue Study on Disposal System of High-level Radioactive Waste

CHEN Zhang-ru¹, LIU Yue-miao¹,

FAN Guang¹, WEN Zhi-jian¹, SUN Shu-yun², LI Yan-xiang²

(1. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China;

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The paper presents composition analyses and structure observation of bronze relic samples which were collected from Hubei, Jiangxi, Guangxi, Shaanxi, Beijing, environmental conditions of the sites where the samples were taken. Research results indicate that the bronze relics can be continuously corroded with time, the corrosion layer of bronze relics consists of at least two sub-layers, such as oxide and carbonate sub-layers. Sometimes, there is corrosion sub-layer mechanically such as loose sub-layer on a specific sample. And SnO₂ oxide sub-layer also occurs in a few samples. The thickness of bronze corrosion layers is varied with the different climate environments in which the samples studied were taken, and their thickness are 50 ~ 260 μm and 300 ~ 800 μm in the dried and humid climate region, respec-

收稿日期:2004-04-15;修回日期:2004-06-02

基金项目:国际原子能机构基金资助项目(10744/R0-3)

作者简介:陈璋如(1942-),男,江西樟树人,研究员级高级工程师,核废物地质处置专业

tively. As far as the natural corrosion-resistant is concerned, the bronze is available for material of canister of high-level waste (HLW) repository system.

Key words: bronze relic; corrosion; HLW disposal; canister

高放废物地质处置是用一系列工程屏障和天然屏障将高放废物与生物圈隔绝,使高放废物中的放射性核素不能进入生物圈,保障生态环境和保护公众健康。研究青铜文物腐蚀的目的是为废物罐的材质选择和设计提供科学依据。废物罐不仅对废物固化体提供机械保护,亦要阻止地下水接触废物固化体。因此,高放废物地质处置系统对废物罐的要求是:1) 耐自然条件的腐蚀;2) 耐放射性核素辐射作用的腐蚀;3) 耐放射性衰变产生的热的腐蚀。

作为高放废物罐候选物质的金属材料适宜性评价已有文献报道^[1~3],如碳钢、不锈钢、钛钢和纯铜。日本、瑞典都将废物罐的寿命定为1 000 a,瑞典已建立铜废物罐生产工厂,其废物罐的外层由纯铜制造,厚度为5 cm。我国考古资料表明,已发掘出的3 000多年前的青铜文物仍保存完好。可以认为,用青铜材质作高放废物罐,其抗自然腐蚀寿命可超过3 000 a。

我国青铜文化历史悠久,青铜文物分布范围广泛,北方、南方各种气候条件下都曾发掘出。因此,研究青铜文物的腐蚀对我国高放废物地质处置系统废物罐的选材和设计具有实际意义。

1 青铜文物样品

国际原子能机构对青铜文物腐蚀研究的要求是采集不同环境条件下的样品进行研究。因此,本工作以产于不同气候条件和不同时代的青铜文物作为研究对象。由于国家文物不能损坏,因此,只能从博物馆或其它部门搜集一些文物残片作为样品,部分样品的原件未知。本研究与文物发掘过程在时间上不同步,这样,所埋藏样品周围的土壤样品无法取得,也无法研究青铜合金中某些元素在土壤中的迁移特征。鉴于上述条件的限制,此腐蚀研究侧重实验室研究。

研究对象为商代中期(距今约3 300 a)的江西省新干大洋洲(XG)、湖北省武汉市盘龙城(1827-1,2,3,4,1832-1,2)样品;西周(距今约

3 000 a)的陕西省宝鸡市茹家庄(B2,3,10,11)、北京市琉璃河(L1,L2)样品;东汉(距今约1 800 a)的广西宜州(Y1)和邕宁(Y2)样品。这些样品分别产于潮湿气候条件下盘龙城的觚口沿和爵足残片、大洋洲的不明物件残片、宜州铜鼓耳和邕宁铜鼓身残片;产于干旱气候条件下茹家庄的车马饰和铜鼎耳残片、琉璃河小铜刀和箭镞残片。

2 样品产地的环境背景

在自然条件下,青铜合金的腐蚀与其所处的环境有关。气候特征、水文条件和土壤性质都影响青铜文物的腐蚀作用。

2.1 气候

青铜物质的腐蚀作用受当地气候因素的影响。在潮湿地区,特别是在多雨的6~8月份,青铜文物遭受潮湿的侵蚀。水可直接参与青铜物质的腐蚀作用。湿度亦影响腐蚀作用的进程。潮湿地区青铜文物的腐蚀作用比干旱地区更强,腐蚀层厚度更大。

所研究地区的气候特点列于表1。

2.2 水文

发生在青铜表面的化学反应取决于其周围地下水或地表水中的化学成分,水中的化学成分强烈依赖于周围土壤或岩石的化学成分。水中的 O_2 和 CO_2 是腐蚀作用的直接参加者。

几个采样地区的水化学类型基本类似:宝鸡地区为 $HCO_3^- \cdot CO_3^{2-} \cdot Ca$ 型;琉璃河为 $HCO_3^- \cdot Ca \cdot Mg$ 型;新干大洋洲为 $HCO_3^- \cdot Ca \cdot Mg$ 型;盘龙城为 $SO_4^{2-} \cdot HCO_3^- \cdot Ca \cdot Na$ 型;宜州为 $HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} \cdot Ca \cdot Mg$ 型。

2.3 土壤

埋藏在土壤中金属的腐蚀研究对考古学家和土壤学家来说都不太熟悉,但土壤性质对埋藏金属文物腐蚀的影响对于材料科学却很有用。最重要的土壤参数,如碳酸盐含量、pH值、电导率和土壤烧失量通常被认为与青铜腐蚀作用有关^[4]。

表 1 采样区气候特点

Table 1 Climate conditions in sites studied

采样区	气候带	气候因素						蒸发量/mm
		温度/			降雨量/mm			
		平均	最高	最低	平均	最高	最低	
武汉	潮湿亚热带	16.3	41.3	- 18.1	1 222	2 000	800	1 400
新干	潮湿亚热带	17.6	40.4	- 8.9	1 594	1 868	1 245	1 426
宝鸡	干旱温带	12	41.6	- 16.7	700	1 000	400	1 340
琉璃河	干旱温带	12	42	- 27	600	1 246	275	1 813
宜州	潮湿南亚热带	20	39.9	- 2.9	1 400	1 630	904	1 445

W. F. Collins 曾描述:中国大多数发现青铜文物的地方的地表黄土层,在特征和成分上很均一,不同的地方降雨量变化很大,所以青铜表面绿锈的特点通常被作为确定其产地的指示物^[5]。

按土壤类型,所研究地区的土壤分别为:琉璃河,褐土;宝鸡,黄土;大洋洲,砂土;盘龙城,红土;宜州,红色石灰土;邕宁,赤红壤。

3 出土青铜文物的化学成分

3.1 青铜合金基体的化学成分

许多研究结果^[6~8]表明,青铜是 Cu 与 Sn 的合金,最古老的合金中 Sn 的含量小于 17%。中国的青铜文物通常含 Cu、Sn 和 Pb。

15 个青铜文物样品的电子探针分析(表 2)表明,中国从 1 800 a 前至 3 300 a 以前期间生产的青铜由 Cu、Sn 和 Pb 组成,且几乎所有样品(B11 例外)的 Sn 含量均小于 17%。

3.2 出土青铜文物腐蚀层的化学成分

根据出土青铜文物碎片的磨光面的显微镜观察,其腐蚀层至少可分辨出两个腐蚀亚层,即内亚层和外亚层。两个亚层在矿物组成和化学成分上都有差别。

使用 JXA-8600 电子探针和 Link exl 能量色散谱仪在同一实验条件下对 15 个样品进行了 EPMA X 射线扫描分析和面扫描分析,其腐蚀层的成分分析结果列于表 3,Cu、Sn 和 Pb 的背散射影象和 X 射线影象示于图 1。

从所有样品的 X 射线扫描分析曲线来看,从青铜合金到外腐蚀亚层,Cu 的含量呈明显的下降趋势;Sn 的含量呈上升趋势;Pb 的含

量无明显变化。另有宝鸡样品 B3,在外腐蚀中 Pb 突然升高,这是由于外层有白铅矿形成的缘故。

表 2 青铜合金的电子探针分析结果

Table 2 Electron microprobe analyses of bronze alloy

样品号	青铜合金的组成/%		
	Cu	Sn	Pb
1827-1	74.2	9.54	2.40
1827-2	74.2	8.12	6.18
1827-3	64.6	11.3	3.05
1827-4	82.0	10.4	3.97
1832-1	79.1	11.9	3.85
1832-2	75.2	12.2	3.31
B2	86.7	10.8	0.94
B3	80.9	12.6	1.48
B10	86.5	8.89	0.65
B11	66.0	22.7	2.80
L1	94.0	5.61	0.49
L2	84.8	12.6	1.41
XG	80.6	14.8	0.19
Y1	78.5	11.9	2.32
Y2	76.8	12.2	2.76

注:表中数据均为 3 次扫描测量的平均值

4 出土青铜文物的结构

4.1 出土青铜合金的结构

早期中国青铜的冶炼与古代巴比伦苏美尔人的工艺不同,许多人认为中国所有的青铜器是铸造的^[5]。锡青铜呈铸造结构,由富 Cu 的树枝晶相和锡含量较富的(+)共析组织组成。所研究的样品经金相显微镜观察和扫描电

表3 青铜腐蚀层的电子探针分析结果
Table 3 Electron microprobe analyses of bronze corrosion layers

样号	测量部位	青铜腐蚀层元素成分/ %		
		Cu	Sn	Pb
1827-1	内层	26.5	15.6	7.73
	外层	10.1	21.8	10.9
1827-2	内层	53.3	10.6	7.72
	外层	14.9	16.0	15.3
1827-3	内层	26.6	19.7	9.17
	外层	17.7	18.3	10.9
1827-4	内层	27.5	20.5	9.13
	外层	14.7	27.5	9.82
1832-1	内层	19.9	28.0	10.5
	外层	11.1	32.8	9.80
1832-2	内层	17.0	30.0	10.3
	外层	19.0	31.2	8.80
B2	内层	53.5	20.7	2.34
	外层			
B3	内层	52.6	17.7	3.29
	外层	45.3	0.22	1.83
B10	内层	76.0	12.5	0.61
	外层	46.2	9.16	1.60
B11	内层	42.8	29.6	2.78
	外层	10.4	44.5	5.07
L1	内层	49.5	17.8	2.72
	外层	36.4	13.6	2.80
L2	内层	21.0	30.4	8.52
	外层	23.8	0.82	4.71
XG	内层	30.8	28.9	1.26
	外层	12.8	36.9	1.56
Y1	内层	47.7	14.0	7.26
	外层	18.7	27.5	10.5
Y2	内层	25.8	21.5	6.77
	外层	18.3	31.0	7.47

注:表中数据均为3次扫描测量的平均值

镜分析(图2、3)表明都呈铸造结构,主要由高Cu含量的相和Sn含量较高的(-)共析组织组成。图2中,深色部分为Cu含量高的相,浅色部分是含Sn较高的(-)共析组织。图3中,深色部分为固溶体偏析Cu含量高的部位,浅灰色多角状者为含Sn较高的(-)共析

组织,白点为Pb颗粒。

4.2 出土青铜文物腐蚀层的结构

铜和铜合金在最初阶段因氧化形成一氧化膜,当其均匀地覆盖金属或合金基体时能保护其不受进一步腐蚀,当有外界其它物质,例如CO₂等参与时,金属氧化物进一步形成绿锈。

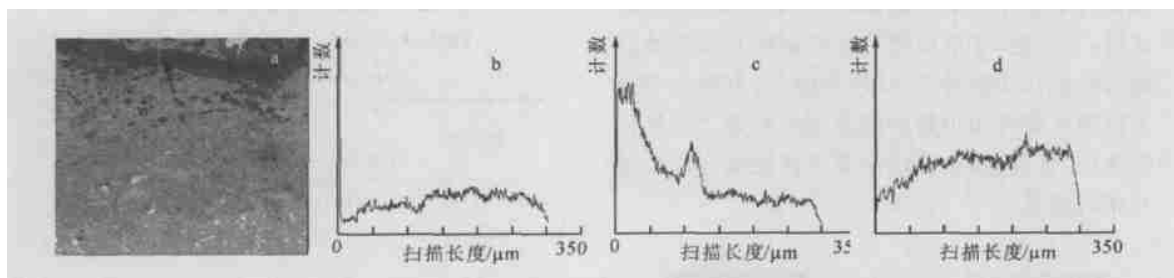


图1 1832-1 样品 EPMA X射线线扫描分析

Fig. 1 EPMAX X-ray line scan analyses for sample 1832-1

a——背散射电子图像;b——Pb X射线扫描线;c——Cu X射线扫描线;d——Sn X射线扫描线



图2 样品 1832-1 中青铜合金组织的金相显微照片

Fig. 2 Structure of bronze matrix for 1832-1

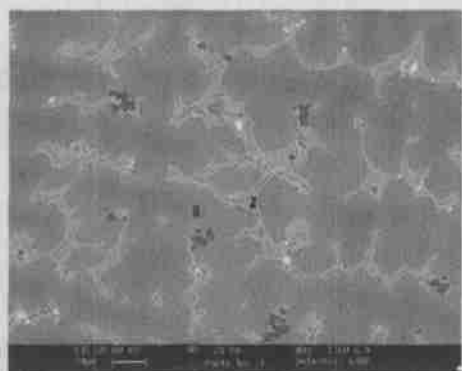


图3 样品 XG 的青铜合金背散射电子图像

Fig. 3 Structure of bronze matrix for XG

铜的腐蚀产物包括赤铜矿、黑铜矿、孔雀石、蓝铜矿、白铅矿和锡石,均呈矿物状态,产于青铜表面和矿床中的自然铜表面^[4,9,10]。矿相显微镜、双目立体显微镜观察和 X 射线衍射测量表明,在所研究的 15 个青铜文物样品中上述矿物都被观察到,有的呈全晶质状,或粉末、隐晶状。腐蚀层的分层清晰,仅根据颜色至少可

区分出红色层、绿色层和黄色层,每个样品中至少存在两个亚层。

以样品 B3 和 1832-1 为例,详细描述青铜文物腐蚀层的结构。

样品 B3 取自陕西省宝鸡市青铜博物馆,据考古资料^[11]考证,其时代是西周,出土于宝鸡市茹家庄的虢国墓地,原物是青铜车马饰。矿相显微镜下观察到磨光片有 3 个腐蚀亚层(图 4),从青铜合金基体到最外腐蚀层分别是:疏松亚层,呈黄色,该层发育许多充填零星状赤铜矿的微裂隙,其它样品中均未见此层;Cu 氧化物亚层,呈红色,主要由致密状赤铜矿组成;Cu 碳酸盐亚层,呈绿色,主要由绿色孔雀石组成,有时能见到少量白铅矿。



图4 B3 的腐蚀层结构

Fig. 4 Structure of corrosion layer for B3

1——疏松亚层;2——Cu 氧化物亚层;
3——Cu 碳酸盐亚层

样品 1832-1 取自湖北省武汉市黄陂盘龙城遗址古墓,据考古资料^[12]考证,其时代为商代中期,原物是青铜觚口沿。矿相显微镜下观察到磨光片有另外的 3 层腐蚀亚层(图 5),从

青铜合金基体至最外腐蚀层分别是:Cu 氧化物亚层,呈红色,主要由星点状赤铜矿及少量微晶锡石组成;Cu 碳酸盐亚层,呈绿色,主要由结晶不好的孔雀石和少量的微晶锡石组成;Sn 氧化物亚层,呈黄色,主要由结晶不好的锡石和少量孔雀石组成。

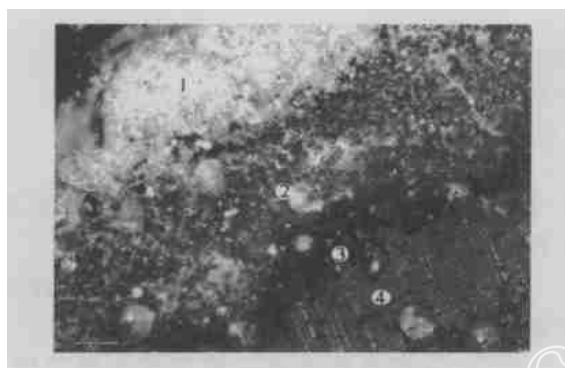


图 5 1832-1 的腐蚀层结构

Fig. 5 Structure of corrosion layer for 1832-1

1——Sn 氧化物亚层;2——Cu 碳酸盐亚层;
3——Cu 氧化物亚层;4——合金

对一些样品腐蚀层厚度的测量(表 4)表明,所有样品中红色 Cu 氧化物亚层的厚度小于其 Cu 碳酸盐亚层,一般为 $100\ \mu\text{m}$;干旱地区样品的腐蚀层厚度为 $50\sim 260\ \mu\text{m}$,小于潮湿地区样品腐蚀层厚度 $300\sim 800\ \mu\text{m}$ 。

5 讨论

5.1 青铜腐蚀研究对我国高放废物处置系统实施的意义

本研究对高放废物地质处置库系统废物罐的材料选择的研究具有参考价值。

许多人认为,青铜废物罐在我国戈壁滩等降雨量小于 $100\ \text{mm}$ 的极端干旱地区保存很好,如果青铜合金的抗辐射和耐热性能好,青铜材料是适宜于作高放废物处置系统中的废物罐。

5.2 Cu、Sn 和 Pb 的迁移

EPMA X 射线扫描分析可证实,Cu 沿合金基体向外腐蚀层被逐渐淋滤掉。青铜合金中 Cu 含量为 $75\%\sim 80\%$;在 Cu 氧化物腐蚀亚层中则为 50% 左右;而在最外腐蚀层中一般为 $10\%\sim 20\%$ 。

表 4 青铜文物的腐蚀层厚度
Table 4 Thickness of corrosion layers
of unearthed bronze

样品号	腐蚀层厚度/ μm		
	红色亚层	绿色亚层	黄色亚层 ¹⁾
1827-4	150	160	350
1827-3	300	200	100
Y1	300	400	
Y2	300	450	
L1	40	60	
XG	200	250	
1832-1	100	400	300
1832-2	120	200	0
1827-2	100	300	200
B3	200	60	
L2	20	140	
B2	50	100	
B11	20	30	

注:1) 为黄色 Sn 氧化物亚层

对于 Sn,从青铜合金基体至最外腐蚀层,Sn 有增高水平的趋势。

对于 Pb,在扫描曲线上无明显的变化,除样品 B3 外,在最外层有白铅矿形成。

5.3 腐蚀类型

研究表明所研究青铜文物的腐蚀类型为均匀的面腐蚀,点腐蚀在本研究工作中未观察到。

5.4 环境条件对腐蚀作用的影响

本文所研究的产于宝鸡和琉璃河干旱区域的出土青铜文物的腐蚀产物有赤铜矿、孔雀石、蓝铜矿、白铅矿,呈致密状和结晶状,犹如天然矿物。而产于我国潮湿地区的青铜文物的腐蚀产物通常为隐晶质、非晶质和不连续状集合体,其腐蚀层厚度远大于干旱地区的青铜文物。

青铜腐蚀产物如孔雀石、锡石等都是稳定矿物,可保护内部的金属在地下埋藏环境中不被继续腐蚀,因为发生在金属和环境之间的腐蚀层已成为一稳定体系。

感谢国际原子能机构技术官员 M. Raynal 和 M. Knapp 的技术指导,宝鸡市文物局的刘宏斌、周原博物馆的张恩贤、琉璃河博物馆的赵福生、广西河池文物管理站的梁富林和宜州文

物站的李楚荣提供了宝贵的样品,全部研究工作由国际原子能机构和中國核工业集团公司资助。

参考文献:

- [1] Mattson E. Recent SKB Studies of Copper Canister Corrosion: SKFR-95-6 [R]. Stockholm: Swedish Nuclear Power Inspectorate, 1995.
- [2] Miller W, Alexander R, Chapman N, et al. Natural Analogue Studies in the Geological Disposal of Radioactive Waste: Technical Report 93-03[R]. Switzerland: Nagra, 1993.
- [3] PNC, Japan. Research and Development on Geological Disposal of High Level Radioactive Waste: PNC TN1410 93-059 [R]. Japan: Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 1993.
- [4] Gerwin W, Baumhauer R. Effect of Soil Parameters on Corrosion of Archaeological Metal Finds [A]. Geoderma '96 [C]. Amsterdam: Elsevier, 2000. 63 ~ 80.
- [5] Collins WF. The Corrosion of Early Chinese Bronzes[J]. Journal of the Institute of Metals, 1931, 45:23 ~ 55.
- [6] McCann L, Trentelman K, Possley T, et al. Corrosion of Ancient Chinese Bronze Money Studied With Raman Microscopy[EB/OL]. www.pamu.edu/csm/facilities/microfab/research/resrch6.htm, 2001.
- [7] Scott DA. Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals [M]. Singapore: The Getty Conservation Institute and J Paul Getty Museum, 1991. 25 ~ 47.
- [8] Chase WT. Chinese Bronze and Microstructure [A]. Proceedings of the Forum of the 4th International on the Beginning of the Use of Metals and Alloys [C]. Shimane, Japan: Japan Institute of Metals, 1996. 9 ~ 16.
- [9] Milodowski AE, Style MT, Horstwood MSA, et al. Alteration of Uraniferous and Native Copper Concretions in the Permian Mudrocks of South Devon, United Kingdom: SKB TR-02-09 [R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Corporation, 2002.
- [10] 孙淑云, 韩汝玢. 广西、云南、贵州古代铜鼓锈蚀的研究[A]. 中国冶金史论文集[C]. 北京: 北京科技大学, 1994. 132 ~ 134.
- [11] 卢连成, 胡智生. 宝鸡鱼国墓地[M]. 北京: 文物出版社, 1988. 270 ~ 279.
- [12] 郝欣. 商朝青铜文物比较研究[D]. 北京: 北京科技大学, 1997.