

环境对青铜文物锈蚀的影响

程德润 王丽琴*

党高潮

(西北大学文博学院, 西安 710069)

(西北大学化学系)

摘要 通过对陕西省几个著名文物景点环境的监测和西安地区环境监测的报道, 在分析中国古代青铜文物本体与锈体化学组成的基础上, 提出了青铜文物的腐蚀机理——化学腐蚀和电化学腐蚀。认为青铜文物锈蚀的条件是: 含有氯离子、潮湿的酸性环境。从而指出: 控制环境是保护文物的关键。要最大限度地延长青铜文物的寿命, 必须改善环境条件, 这是保护文物的根本措施。

关键词 青铜文物, 锈蚀, 环境。

古代青铜器以其珍贵的铭文、精美的纹饰造型, 享有很高的艺术价值和历史价值, 是我国文物宝库中一颗璀灿的明珠。但由于环境因素使这批无价之宝正遭受着严重的腐蚀, 青铜之乡——陕西扶风不少青铜器出现程度不等的粉状锈, 甚至价值连城的青铜镜也已表面模糊; 周原博物馆的珍贵铜鼎已出现锈斑; 宝鸡的青铜展柜内, 粉状锈逐渐扩展。若不采取措施, 会继续溃烂穿孔, 直至完全损毁。因此, 研究环境对青铜文物腐蚀的影响刻不容缓, 具有重大意义。

1 环境监测分析

笔者对青铜器腐蚀严重的陕西扶风博物馆、周原博物馆和咸阳博物馆, 以及西安地区的环境进行了监测和分析研究。

1.1 湿度

由表 1 数据可知, 扶风馆北展厅相对湿度高于其它两个展厅。实际观测也发现北展厅所

表 1 相对湿度结果(%)

周原馆	咸阳馆	扶风馆		
		东厅	北厅	西厅
50-70	55-75	50-70	55-75	50-68
54-75	60-76	55-72	59-78	55-73

存放的青铜器粉状锈蚀点较同馆的其它两展厅严重些。由此推断, 潮湿是青铜器锈蚀的一个主要条件。表 1 数据还表明, 所考查的几个博物

馆的相对湿度均超过允许湿度 40%—50% 的界限。

1.2 总氯量

表 2 中总氯量指环境中氯气和氯化氢气体的总和。

表 2 总氯量监测结果(mg/m³)

周原馆	咸阳馆	扶风馆		
		东厅	北厅	西厅
0.0936	0.1071	0.0936	0.1071	0.0743
0.0845	0.0987	0.0763	0.0946	0.0733

同时, 由西安市环境监测站监测西安市总含氯量的结果知: 1982 年 7 月, 氯气的日均浓度为 0.012 mg/m³, 氯化氢的日均浓度为 0.048 mg/m³; 1983 年 7 月, 氯气的日均量是 0.012 mg/m³, 氯化氢的日均量是 0.094 mg/m³; 总氯量的超标倍数分别为 2.2 倍和 5.3 倍。这些结果与本实验测得量接近。由表 2 不难看出, 这些展室氯的含量偏高, 是造成青铜器锈蚀的重要因素。

1.3 酸雨

酸雨已成为全球性的问题, 给国民经济带来巨大损失, 青铜器更是直接受害者。西安的酸雨占总样品数的 10.21%, 降雨 pH 最低达 4.2。1987 年到 1991 年酸度监测结果见表 3。

* 联系人

收稿日期: 1994-07-09

表 3 西安降水监测结果¹⁾

年 代	1987	1988	1989	1990	1991
SO ₄ ²⁻	16.80	23.00	27.50	22.90	49.60
NH ₄ ⁺	3.96	4.12	3.00	4.13	2.80
NO ₃ ⁻	2.15	3.48	3.12	2.11	6.60
Cl ⁻	1.00	1.20	3.00	4.13	2.80
Ca ²⁺	5.12	5.21	6.75	9.35	10.90
Mg ²⁺	0.51	0.64	0.52	0.35	1.49
K ⁺	0.31	0.88	1.46	0.64	0.64
Na ⁺	1.08	1.08	1.08	1.11	3.03
年雨量(mm)	608.7	658.3	626.5	458.5	499.5
pH 范围	4.6—8.0	4.5—8.3	4.4—7.9	4.2—7.8	4.2—8.6
电导率(μΩ/cm ²)	79.8	114.3	130.7	111.0	90.35
取样数	134	171	107	134	117
酸雨(%)	19	11	13	8	10

1) 离子浓度单位为 mg/L

1.4 大气污染

1992 年笔者曾监测了陕西省几个有代表性的博物馆, 其中珍藏有大批金属文物, 包括青铜器。监测结果如表 4 所示。

由表 4 明显看出, 半坡博物馆、茂陵博物馆周围的 SO₂、NO_x 含量特别高, 这主要是由于半坡博物馆附近有化工厂, 发电厂所致; 茂陵不远处是兴平化肥厂(硝氨), 该厂的“黄龙”飘散造成; 秦俑停车场的 NO_x 是由于旅游景点停车数量增加, 由汽车排放尾气所致。

表 4 陕西著名文物点大气监测结果(1992 年)

博 物 馆	SO ₂ (mg/m ³)	NO _x (mg/m ³)	降尘 [kg/月·m ²]
半坡博物馆	0.048	0.036	26.75
秦俑博物馆	0.030	0.027	16.48
秦俑停车场	0.057	0.072	26.45
茂陵博物馆	0.035	0.058	10.48
乾陵博物馆	0.044	0.040	10.23
咸阳博物馆	0.040	0.032	15.20
宝鸡博物馆	0.022	0.030	14.38
扶风博物馆	0.025	0.022	18.24
法门寺博物馆	0.028	0.030	14.20

2 青铜文物的腐蚀机理

2.1 化学成分

青铜是指 Cu、Sn、Pb 三元合金体, 其熔点比纯铜低, 硬度高, 具有较好的铸造性能和机械性能。因此, 金属文物中青铜器占有很大的

比例。笔者对青铜本体的分析结果见表 5^[2]。

表 5 青铜器本体分析(%)

样 品	Cu	Sn	Pb
西汉鼎残片	80.77	17.07	2.04
汉 鼎 残 片	65.36	17.16	7.55
西周镛残片	81.11	13.78	1.30
唐佛光残片	72.63	11.47	5.65

青铜器粉状锈锈体分析结果见表 6。粉状锈的主要成分仍为 Cu、Sn、Pb, 表面还含有 Cl、Ca 等元素。笔者认为: 表面 Ca 含量高, 可能是锈体表面粘有土分所致; 而氯则可能与锈蚀反应有关。

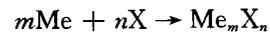
表 6 汉鼎残片粉状锈成分分析结果(%)

Cu	Sn	Pb	Cl	Ca
45.6	10—15	3.3	1.07	2.58

2.2 腐蚀机理

2.2.1 腐蚀机理

当金属与周围介质接触时, 介质中的分子(O₂、Cl₂ 等)被金属表面所吸附, 并分解为原子, 再与金属原子化合, 生成腐蚀产物^[3]。



式中 Me 为金属原子, X 为介质原子。

如果腐蚀产物可以附着在金属表面, 在反应开始, 所生成的膜还不足以把金属表面与介质完全隔开, 则金属原子、离子或电子以及介质的原子将相向的通过膜进行扩散, 并在已形

成的膜中相遇。发生如图 1 中所示的过程。

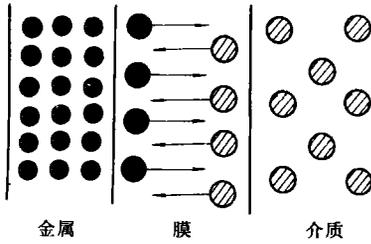
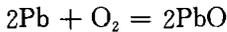
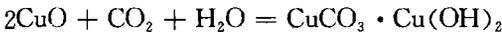
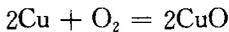
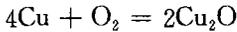


图 1 金属与介质的原子通过膜双向扩散示意图

若腐蚀产物挥发或不稳定,则不可能在其表面形成保护膜,这种腐蚀将继续进行下去,直到器物溃烂。

笔者对古代青铜器的锈蚀机理进行了研究^[2],认为存在着复杂的化学腐蚀和电化学腐蚀。

化学腐蚀:在潮湿的条件下,青铜器中的主要成分铜、铅两元素发生氧化反应,而锡不易氧化^[4],于是发生下列的化学反应:



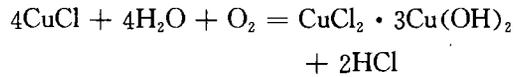
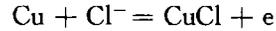
反应的结果使青铜器表面生成了含有氧化铜、氧化亚铜、碱式碳酸铜、氧化铅、金属锡等组成的氧化膜,并且带有裂隙。这样介质中的水分子、氧气、氯气、氯离子可进一步渗入器物内部,使青铜器继续遭受腐蚀。

电化学腐蚀:上述氧化膜若处在潮湿、含氯离子的酸性环境中,便开始了破坏性更严重的电化学腐蚀。其中以 PbO/Pb 为正极,Sn²⁺/

Sn 为负极所组成的电池反应更容易发生并循环往复下去。电池反应为:



二氯化锡和介质中的氯离子形成可溶性的络阴离子,该点氯离子浓度增大,因此又加剧了铜的腐蚀^[5]。



反应生成的碱式氯化铜(CuCl₂·3Cu(OH)₂)即为粉状锈的主要成分,其质地疏松,是一种有害锈。同时,释放出的 HCl 又继续发生循环腐蚀反应,使整个器物溃烂。

2.2.2 腐蚀条件

青铜器一旦浇注成形后,其内部组成和结构是不会改变的。在这种情况下,环境是其锈蚀的先决条件。笔者通过多年对环境的监测及青铜器锈蚀的研究,认为氯离子存在、潮湿的酸性环境是粉状锈产生的条件。条件越适宜,青铜器锈蚀越严重;反之,青铜器保存得越完好。许多事实可以证明上述观点,以四川新都战国墓出土的青铜器为例^[6],该墓出土青铜器 188 件。大部分器物保存相当完好,仅是表面局部轻微氧化变黑,特别是存放在铜缶内的工具和兵器金光闪闪,毫无锈蚀的痕迹。研究者对器内的内容物进行了分析,结果见表 7。

水样定性分析的结果是含有 Ca²⁺、Mg²⁺;除少量 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 外,未发现其它阴离子,特别是 Cl⁻ 和 SO₄²⁻。由分析结果归纳出这批青

表 7 器物内所盛液体的分析

编 号	名 称	内 容 物	pH 值	总 硬 度	暂 时 硬 度	氧 化 度
273	壶	水	8.17	6.80	6.30	14.4
281	壶	水	7.20	2.04	2.04	
217	缶	水和青铜兵器	7.74	4.08	4.08	23.9
264	缶	水和青铜工具	7.72	4.76	4.76	31.4
205	鼎	液体和鸡骨	8.46	7.48	7.48	17.5
194	鼎	液体和狗骨	7.59	4.08	4.08	19.2
272	鼎	液体和猪骨	8.01	6.12	6.12	22.5
154	鼎	液体	7.42	3.40	3.40	12.0

稀缺的特殊自然资源和商品,是国家所有的财富。在实行总量控制的前提下,政府通过发放可交易的排污许可证,将一定量的排污指标卖给污染者,实质上出卖的是环境纳污能力^[4]。环境资源的商品化,可促使污染者加强生产管理并积极利用先进的清洁工艺技术,以降低能源、原材料的消耗量,减少排污量,从而达到降低成本的目的。同时,节余的排污指标可以用于扩大生产规模或有偿转让。这就提高了环境资源的利用效率,促进环境质量的改善。可见,政府严格控制下的排污权交易市场,应是市场体系的一个特殊组成部分,是促进持续发展的一种有效方法。在排污权交易市场中,同一集团下属的不同企业,不同集团、不同行业的企业,甚至包括环保组织,均可作为市场的主体。

促进持续发展的经济手段,除了前文叙及的环境费、环境税、财政刺激、排污权交易外,还有押金制、执行鼓励金、环境损害责任保险等。押金制是指对可能造成污染的产品如啤酒瓶、饮料瓶等加收一份押金,当把这些潜在的污染物送回收集系统而避免了污染时,即退还这份押金。执行鼓励金主要有两种类型,一是违章费,即污染者不遵守环境法规时依其因违法行为获利大小收取一定的金额;二是执行债

券,即政府为了使污染者遵守环境法规而预先收取一定的金额,一旦遵守了法规即退款。而环境损害责任保险只能在环保水平较高、市场功能较完善的条件下才能得以运用。

5 结语

经济手段对促进中国持续发展起着十分重要的作用。目前,随着现代企业制度的逐步建立,产权关系日趋明晰,经济成分已趋向多元化,实行经济手段的微观基础已基本具备,但相应的政策法规仍有待完善或制定,这在一定意义上阻却了经济手段的运用。随着经济体制改革的深入和有关政策法规的完善,强化持续发展中的经济手段,实现环境管理中的法治化已势在必行。

参考文献

- 1 世界环境与发展委员会编著. 我们共同的未来. 北京: 世界知识出版社, 1989: 19
- 2 中国 21 世纪议程编制组编写. 中国 21 世纪议程——中国 21 世纪人口、环境与发展白皮书. 北京: 中国环境科学出版社, 1994: 13
- 3 中国 21 世纪议程编制组编写. 中国 21 世纪议程——中国 21 世纪人口、环境与发展白皮书. 北京: 中国环境科学出版社, 1994: 23
- 4 王明远. 中国环境管理. 1994, (2): 4

(上接第 55 页)

铜器的存放环境为: 缺氧、无氯离子存在的稍偏碱性介质。这是青铜器保存完好的主要原因。

3 控制环境是保护文物的关键

为了最大限度地延长文物的寿命, 保护好这批国宝, 必须从改善环境入手, 这是保护文物的根本措施, 建议:

(1) 正确选择博物馆馆址, 尽量减少或避免外界大气污染对馆内环境造成的不良影响。

(2) 严格控制馆藏环境, 杜绝一切污染源, 诸如库房管理措施不力、工作人员的活动所造成的污染。

(3) 对个别特别珍贵文物, 要单独保存, 设置密封柜, 创造一种适宜的存放环境。

(4) 对已发现锈蚀, 特别是出现了有害的粉状锈的青铜器, 要采取隔离存放, 置于相对湿度低于 30% 的干燥环境中, 或者缺氧保存, 或者采取其它的技术措施进行处理, 以防锈蚀不断蔓延。

参考文献

- 1 吴来明. 文物. 1986, (11): 76
- 2 程德润等. 西北大学学报(自然科学版). 1989, 19(1): 30
- 3 陈旭俊等编. 金属腐蚀与保护基本教程. 北京: 机械工业出版社, 1988: 9
- 4 孟庆珍等编著. 无机化学(下册). 北京: 北京师范大学出版社, 1988: 1034
- 5 徐毓明编著. 艺术品和图书、档案保养法. 北京: 科学普及出版社, 1985: 75-77
- 6 曾中懋. 考古与文物. 1978, (3): 109

for 3 hours at a temperature of 90°C. The coagulant thus prepared was used to treat various kinds of industrial wastewaters, giving a COD removal of 53%—83%, a colourness removal of 89%—98%, a higher rate of settlement, a smaller volume of sludge, and a lower cost of treatment.

Key words: fly ash, coagulant, pyrite slag, wastewater treatment.

Concentration Levels, Change Records and Enrichment Patterns of Heavy Metals in Waters and Sediments in Both Lake Dianchi and Lake Erhai, Yunnan Province.

Li Bingmin et al. (National Laboratory of Environ. Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 50—52

The heavy metals in waters of Lake Erhai, Yunnan Province, were found not at higher levels, with the following mean values calculated in ppb: Cu 1.6, Pb 0.59, Zn 9.8, Cd 0.009, and Cr 0.24, so that the water quality was assessed as a better one. The same elements in each sample of the sediments from Lake Erhai generally had a value approximate to their respective average levels as calculated in ppm as follows: Cu 111, Pb 60, Zn 127, Cd 0.591 and Cr 130, so that so far Lake Erhai has been still a cleaner lake. Lake Dianchi in the Yunnan Province was found to have a rather worse water quality, particularly in its section of Inner Caohai where there were significantly increased levels of heavy metals in water as calculated in ppb as follows: Cu 5.8, Pb 0.55, Zn 32, Cd 1.611 and Cr 0.24, which are well below the national standards for drinking water. The sediments in different sections of the lake have been found to be polluted with some heavy metals, to a more significant extent in the section of Outer Caohai and to a more serious extent in the section of Inner Caohai. The heavy metals in the top layer of sediment were calculated in ppm at the following levels: Cu 920, Pb 647, Zn 2208, Cd 164.85 and Cr 55.

Key words: Dianchi, Erhai, Sediment, heavy metals.

Effects of Environmental Change on the Corrosion of Historical Bronze Relics.

Cheng Derun et al. (College of Culture and Museology, Northwest Univ. Xi'an 710069); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 53—55

Affected by the change in environmental factors, the ancient bronze relics in several famous cultural relics sites in Shaanxi Province were found being

subject to a serious rusting corrosion, especially by forming a powdery copper rust, the development of which may lead the historical relics to being destroyed in a moment. Based the environmental monitoring carried out in the above relics sites, the reports on the environmental monitoring in Xi'an area, and the analysis for the chemical compositions of the main body and surface rust of the ancient bronze relics, a corrosion mechanism of cultural bronze relics was suggested, which was a combination of chemical and electrochemical corrosions. The conditions under which the historical bronze relics were being rustingly corroded were identified as a chloride ion contained, humid and acidic environment. Thus, it was pointed out that the environmental control would be a key to the protection of the historical bronze relics. In order to maximize the life time of the historical bronze relics, it was necessary to improve the environmental conditions that were a radical measure for conserving the relics.

Key words: historical bronze relics, chemical corrosion, electrochemical corrosion, environmental factors.

Environmental Impact Assessment of Electromagnetic Radiation by a Doppler Very High Frequency Omnidirectional Distance Measuring Equipment (DVOR/DME).

Yao Gengdong et al. (School of Public Health, Zhejiang Medical Univ., Hangzhou 310006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 56—58

Based on an analogic survey and a theoretical calculation, an environmental assessment impact of the electromagnetic fields (EMF) of a Doppler very high frequency omnidirectional distance measuring equipment (DVOR/DME) to be extensively applied in China has been conducted. The results show that the field intensities were below 8.5×10^{-2} V/m at an altitude of 1.7—20 m above the ground within an area of a 1000 m radius centred on the antenna of a DVOR/DME, indicating that the low level of EMF from a DVOR/DME used in the guide station of civil aviation would not cause a health hazard among the local residents.

Key words: DVOR/DME, electromagnetic radiation, environmental impact assessment.

Determination of Anionic Surfactants in Water.

Liu Weiguo, Zhu Herong (Environ. Protection Research Institute, Shanghai Petrochemical Company Ltd., Shanghai 200540); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 59—62

The molar concentration of various kinds of