

文章编号:1005-1538(2019)01-0111-07

· 知识介绍 ·

显微红外光谱透射法快速鉴别“粉状锈”

董少华¹, 杨军昌², 束家平³, 周伟强⁴, 谭盼盼²

(1. 陕西省文物保护研究院, 陕西西安 710075; 2. 西北工业大学材料学院纳米能源材料研究中心, 陕西西安 710072;
3. 扬州市文物考古研究所, 江苏扬州 225007; 4. 西北大学文化遗产学院, 陕西西安 710069)

摘要: 为保护好馆藏或出土青铜文物, 必须检查并去除青铜器的“粉状锈”。“粉状锈”主要由氯铜矿和副氯铜矿组成, 此两种物质的红外光谱特征明显, 因此, 可以利用傅里叶变换显微红外光谱透射法进行鉴别。与传统红外光谱压片法相比, 这种透射红外光谱法无需压片、快速、灵敏、消耗样品量少。本研究以江苏扬州曹庄隋炀帝萧后冠实验室考古与保护项目中的青铜文物为例, 用傅里叶变换显微红外光谱透射法对其青铜锈蚀进行鉴别, 结果表明该方法能够简单、高效和准确地鉴别“粉状锈”。

关键词: 粉状锈; 氯铜矿; 青铜锈蚀; 显微红外; 萧后礼冠

中图分类号: K876.41 **文献标识码:** A

0 引言

中国古代青铜器发展繁荣, 古代青铜器蕴含的内容及信息十分丰富, 青铜器是古代祖先用其智慧留下的珍贵宝藏。但是大部分青铜器上都有各种不同程度的锈蚀, 其中锈蚀危害最为严重是“粉状锈”^[1-2]。“粉状锈”是指一种能够恶性膨胀的铜锈, 主要成分是碱式氯化铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ 和氯化亚铜 (CuCl) , 它会导致青铜器的腐蚀蔓延扩大, 使文物进一步受到损害, 对青铜器危害极大, 必须及时清除和控制。

检测“粉状锈”的方法有多种, 如X射线衍射分析(XRD)^[3]、激光拉曼光谱分析(Raman)^[4-5]、红外光谱分析(IR)^[4]、扫描电镜及能谱技术^[6]等。其中, 傅里叶变换红外光谱法是鉴定化合物和测定分子结构最有用的方法之一。红外光谱又称分子振动—转动光谱, 它是一种吸收光谱, 主要研究在振动中伴随有偶极矩变化的化合物, 根据分子对红外光吸收后得到谱带频率的位置、强度、形状等来判断物质的化学组成。其不仅可以鉴别有机化合物, 而且可有效鉴别部分无机物。本研究所要检测的碱式氯化铜、

蓝铜矿、孔雀石等无机物的红外光谱特征明显。

傅里叶变换显微红外光谱仪与传统傅里叶变换红外光谱仪相比, 最大的特点是不用压片制样, 并且样品可回收, 样品量消耗少, 可视化, 操作简单, 灵敏度高, 适合作为粉状锈的快速鉴别。

1 研究对象

2013年3月, 江苏扬州市曹庄抢救性考古发掘隋炀帝墓^[7], 出土了一批具有时代特征、地域特征的随葬品, 对于研究隋唐时期的各种政治经济文化具有特殊的意义。其中的隋炀帝萧后墓, 由于盗洞以及墓室周围环境导致许多陪葬品被淤积土掩埋, 扬州的酸性土壤并不适合金属质文物的保存, 萧后冠几乎所有饰件都严重劣化且变得十分脆弱, 保存状况极差。萧后冠饰出土时, 部分丝织品已经腐烂矿化^[8], 金属部件夹杂在泥土里, 冠饰中铜质装饰非常细小, 腐蚀严重, 所有花蕊严重风化, 额托、博鬓及表面装饰材料均严重腐蚀和粉化, 给实验室清理及出土文物的保护带来极大困难。

陕西三秦学者团队负责其中“萧后冠”的室内清理与保护工作, 揭示了萧后冠饰的框架结构和花

收稿日期: 2017-07-06; 修回日期: 2017-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助(51674206)

作者简介: 董少华(1987—), 女, 陕西西安人, 2011年硕士毕业于西北大学, 研究方向为文物分析检测, E-mail: shdong2010@126.com

通讯作者: 杨军昌, E-mail: junchangy@qq.com

树分布、花树数量、花树种类等,不仅验证了史料的有关记载,而且进一步综合分析研究,揭示了萧后礼冠的更多技术细节。隋炀帝萧后冠饰(图1)是目前考古发现等级最高,保存最完整的隋唐时期礼冠。在清理过程中,还发现1件鎏金五足铜香炉(图2),通高16 cm,口外径10 cm,炉盖作山峦叠嶂形,峰顶塑一小立狮,在山峰谷间隐蔽处镂空数个细小的圆孔,直径约0.15 cm,山峰面有刻划纹,炉身平口圆唇,内侧有凹槽,上腹直壁,下腹斜向内收,平底,腹部有一道凸弦纹。同批发现的文物还有灯台以及一组铜钗。本研究检测“萧后冠”中的五足香炉、灯台和萧后礼冠结构框架表面的锈蚀产物,为萧后冠的复原和研究工作提供了科学依据。



图1 萧后礼冠

Fig. 1 Coronet of Empress Xiao



图2 五足香炉(萧后墓出)

Fig. 2 Five-footed incense burner

2 实验部分

2.1 实验样品

实验用青铜锈蚀样品,均来自陕西省文物保护

研究院三秦学者团队“隋炀帝萧后冠实验室考古与保护”项目。其中香炉锈蚀样品3个,萧后冠结构框架的锈蚀样品3个,灯台锈蚀样品2个。样品总数目为8个。

2.2 仪器及测试条件

测试仪器:Nicolet iN10 FI-IR Microscope 显微红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);MCT/A 检测器;BaF₂ 窗片。

光谱采集参数:扫描次数32次;增益1;分辨率4 cm⁻¹;测试范围4 000~650 cm⁻¹。

2.3 实验方法

本次实验所用样品量极少,凡肉眼可见即可检测;样品检测无需进行压片操作,直接将待测样品粉末放置于 BaF₂ 窗片(可用 NaCl、KBr 等窗片代替)上,再置于样品架上直接进行红外光谱透射测试即可,对于每个样品,均采用多点采集光谱数据。

3 结果与讨论

3.1 典型样品微观形貌

青铜器表面的锈蚀产物按对文物的危害大致可分为两类^[6]。一类是有害锈,其中氯化亚铜化学性质不稳定,受潮易变蓝,在空气中易被氧化为高价铜盐,CuCl 一般紧贴文物基体存在^[9],在文物锈蚀最内层有较高分布,对文物进行研究保护时,一般仅在不接触文物本体的情况下,取表面的锈蚀样品,这种取样方式一般很少能检测到氯化亚铜。“粉状锈”的另一主要组成成分是碱式氯化铜^[10-11],自然界的碱式氯化铜有4种常见的异构体,羟氯铜矿、氯铜矿、副氯铜矿和斜氯铜矿,羟氯铜矿热稳定性差^[12],会快速重结晶形成氯铜矿,斜氯铜矿在青铜锈蚀中很少见到,在本次检测的样品中也未发现斜氯铜矿的存在。由于氯铜矿和副氯铜矿是一种相对稳定的物质,故在文物表面形成的主要是氯铜矿和副氯铜矿,它对青铜文物的腐蚀相当严重,使文物本体结构发生变化,青铜文物一旦染上粉状锈,其蔓延和发展将难以控制。只要在锈蚀中检测出副氯铜矿或氯铜矿的存在,就可基本确定青铜锈蚀中含有“粉状锈”。氯铜矿和副氯铜矿是同分异构体,在自然界中常常共同存在。氯铜矿^[13]是斜方晶系,呈球状、疏松砂土状晶体,颜色为宝石绿至墨绿色,条痕苹果绿,玻璃至金刚光泽,微透明至透明。副氯铜矿^[13]是三方晶体集合体成颗粒粉末,颜色为鲜绿色,条痕绿色,玻璃光泽,半透明至几乎不透明。另一类是无害锈,主要指青铜器表面的古斑、皮壳等,特点是锈

层坚硬、结构致密,如孔雀石、蓝铜矿等。孔雀石^[13]化学成分为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,颜色呈绿、孔雀绿、暗绿色等,丝绢光泽或玻璃光泽,似透明至不透明。孔雀石这类锈蚀对文物不会造成进一步的腐蚀。

如图 3a 所示,文物锈蚀相对疏松,对文物本体造成严重损坏,被腐蚀的部分基本看不到原貌,在采样时一碰就掉,经检测此锈蚀为“粉状锈”。图 3b 可观测到文物表面有部分区域含有锈蚀,锈蚀未对文物本体造成损害,锈蚀与文物本体紧密贴合,采样时需要用工具轻轻刮下,经检测此锈蚀为孔雀石。

傅里叶变换显微红外光谱仪具有可视性,可直接观测到锈蚀的颜色、形貌等,其放大倍数为 150 倍。如图 3c 所示,是在显微红外光谱仪下观测到的

图像,锈蚀颜色呈浅绿,颜色不均匀,可见部分样品颜色偏白,经检测样品是氯铜矿和副氯铜矿的混合物。图 3d 可观察到副氯铜矿样品颜色浅绿发白,颜色均一,呈现细粉末状,不透明。图 3e 可观测到氯铜矿样品颜色呈宝石绿,呈颗粒状,透明。图 3f 可观测到样品颜色呈浅绿色,颜色较为均一,呈现小颗粒状,半透明。从图像上,也可大致判断锈蚀的种类,但是由于样品颗粒大小、样品厚度、研磨程度等对样品图像都会有影响,且显微红外光谱仪的成像系统放大倍数有限,所以在显微红外光谱检测中,其成像部分仅是用来确定检测位置,对锈蚀种类进行初步判断。要确定锈蚀的种类,还需要进行红外光谱检测。

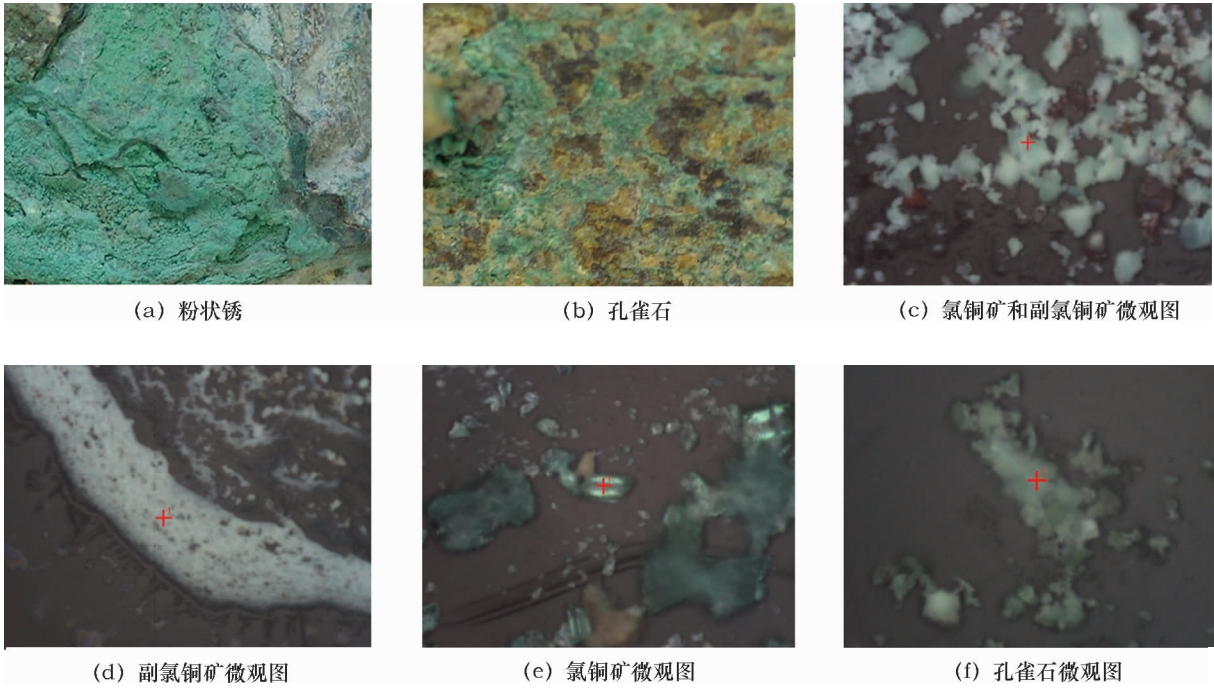


图 3 样品微观图

Fig. 3 Micrographs of the samples

3.2 氯铜矿、副氯铜矿、孔雀石和蓝铜矿标准红外光谱分析

红外光谱解析是与已发表的锈蚀产物或矿物红外标准图集和 Microscope IR 商业标准谱库对照。表 1 为笔者查阅文献及书籍总结出的氯铜矿、副氯铜矿、孔雀石和蓝铜矿的标准红外光谱特征吸收峰。

3.3 红外光谱法对文物样品的分析测试

应用红外光谱法对香炉、灯台和萧后冠结构框架表面的锈蚀样品进行分析检测。香炉的 3 个锈蚀样品经红外光谱检测分析都含有“粉状锈”。3 个样

品均是氯铜矿较副氯铜矿含量大,容易检测,从图 4 可以看出氯铜矿指纹区的红外光谱特征峰 $986、949、916、894、849、821\text{ cm}^{-1}$;副氯铜矿是氯铜矿的伴生产物,含量少。从图 5 可以看出副氯铜矿指纹区的红外光谱特征峰 $988、924、865、831\text{ cm}^{-1}$,同时图谱中还含有氯铜矿的红外光谱特征峰 $1\ 652、949、895\text{ cm}^{-1}$,由于氯铜矿的含量少,所以其显示的红外光谱特征峰较小;在显微红外光谱仪的可视镜下可观测到,两种碱式氯化铜是共同存在的,往往检测到的样品谱图是氯铜矿和副氯铜矿的混合物图谱。

表 1 氯铜矿、副氯铜矿、孔雀石和蓝铜矿标准红外光谱特征吸收峰位^[14-16]

Table 1 Standard infrared characteristic absorption peaks of atacamite, paratacamite, malachite and azurite

波数范围/ cm^{-1}	氯铜矿	副氯铜矿	孔雀石	蓝铜矿
4 000 ~ 2 500	—	—	3495	—
	3 445	3 447	3 406	3 422
	3 356	3 360	3 315	2 554
	3 220	3 315	2 523	2 496
2 500 ~ 1 000	—	—	2 408	—
	—	—	2 069	1 880
	1 948	—	1 800	1 859
	1 768	1 941	1 500	1 830
	1 658	—	1 420	1 490
	1 159	—	1 390	1 464
	—	—	1 096	1 415
	—	—	1 047	1 091
	—	—	—	—
1 000 ~ 650	987	—	—	—
	950	985	875	950
	916	922	820	835
	894	863	775	815
	850	825	749	769
	821	—	712	740

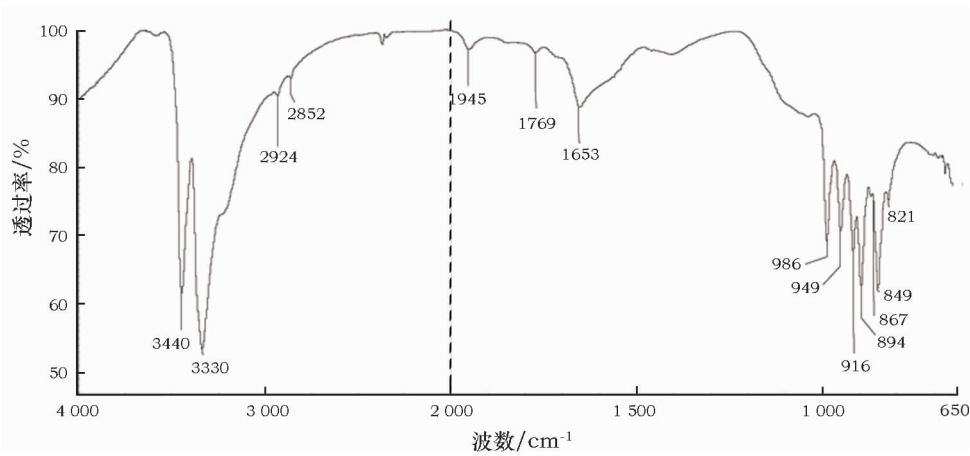


图 4 香炉锈蚀样品的红外谱图(氯铜矿)

Fig. 4 Infrared spectrum of a corrosion sample from the incense burner (atacamite)

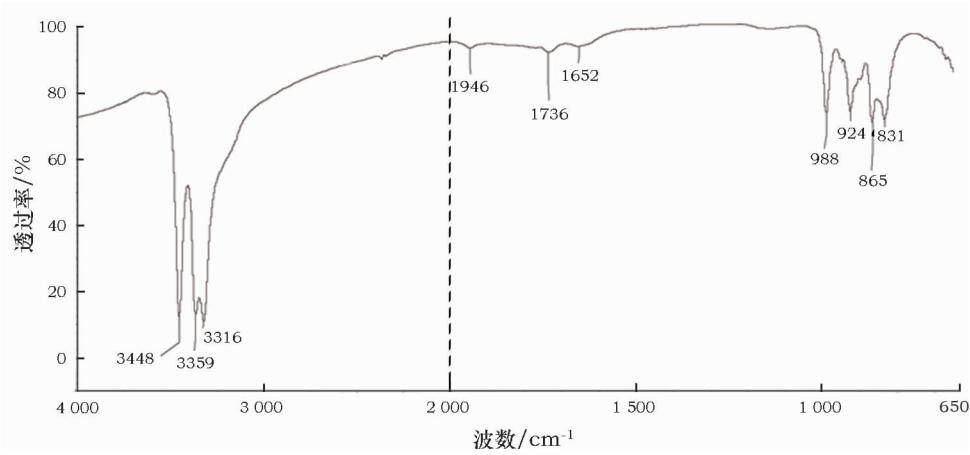


图 5 香炉锈蚀样品的红外谱图(副氯铜矿)

Fig. 5 Infrared spectrum of a corrosion sample from the incense burner (paratacamite)

观察香炉表面及其内部,发现其已经腐蚀完全,轻轻碰触,香炉就有可能掉下残片。为保护香炉的外观完整性,在保护清理的过程中建议加固香炉,再进行保护清理工作。由于“粉状锈”能使青铜器的腐蚀蔓延扩大,使文物进一步受到损害,对青铜器危害极大,对这种有害锈必须及时进行脱氯处理。

灯台和萧后冠结构框架表面的锈蚀样品经红外光谱检测分析这5个文物样品均含有孔雀石,孔雀石指纹区的红外光谱特征峰是1 097、1 047、875、820、775、749 cm^{-1} 。由于样品含水量、锈蚀程度以及微量杂质等不同,谱图形状会有明显差异,所以判断样品中是否含有孔雀石,要看其是否存在这些特征峰,并结合峰形和峰高综合判断。

萧后冠框架及灯台的锈蚀样品都仅是孔雀石,不含“粉状锈”,这类青铜锈蚀对文物不会造成进一步损坏,在保护和修复过程中可以不予清除,残留的青铜锈蚀会让文物看起来更有历史印记。如果这类锈蚀覆盖了文物表面的纹饰、铭文等,则建议去除。

对分析结果进行统计和讨论,8个青铜锈蚀样品,除了在中红外区域红外光谱特征不明显的物质外,其中3个样品含有“粉状锈” $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$,5个样品含有孔雀石 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$,有部分样品的锈蚀产物同时含有两种以上的化合物。利用显微红外光谱法快速检测锈蚀样品,可以为文物的清理和保护工作提供指导性意见,不同锈蚀区别处理,为文物的复原和研究工作提供科学有力的依据。

4 结 论

1) 在文物的保护、修复、鉴定等过程中,对文物样品的检测分析应该尽量做到无损或微损。与传统红外光谱压片法相比,显微红外光谱法的一大特点就是对样品量需求很少,只要肉眼能看到的量就足够得出准确结论,甚至在移动文物过程中掉落的碎屑,或是清除文物表面积尘时所落下的微量残渣,已足够显微红外光谱进行样品分析。显微红外光谱仪具有可视性,在显微镜下可观测到锈蚀的颜色,分析人员可直观观察待测样品,准确确定检测位置。显微红外光谱法分析样品的速度很快,用时较少,检测一张准确有效的红外光谱图仅需几秒就可完成,解析谱图也可在很短的时间内完成,这一特点大大缩短样品分析时间,可以及时得出结论。

2) 现常用的无损和微损科学分析手段还很多,在研究“粉状锈”时,分析人员可根据研究需求以及现有实验条件,选择合适的分析方法,最好是两

种以上的仪器共同分析,发挥仪器特长,相互补充相互印证,得到更加科学可靠的分析数据。

3) “粉状锈”在文物表面的化学成分主要是氯铜矿和副氯铜矿,氯铜矿和副氯铜矿红外光谱特征明显,可依据峰形、峰位、峰高对红外光谱综合分析,鉴别锈蚀产物的成分,尤其两种锈蚀产物在指纹区的特征组峰,红外光谱容易识别。笔者查阅较多文献及书籍,氯铜矿、副氯铜矿的红外光谱标准图谱较少,或是图谱不够清晰,本次检测的结果,图谱清晰,空白干扰少,可为其他分析人员提供参考。显微红外光谱透射法样品量消耗少、灵敏度高、可视化、操作简单,可直接测定粉末样品,适合作为一种快速鉴别“粉状锈”的方法。

4) “萧后冠”中的青铜锈蚀,含有有害锈的是其中一个香炉,在清理其表面覆盖物时要及其小心,需先加固文物,由于香炉基本已经完全矿化,虽然其锈蚀主要成分是氯化物,但为了保持香炉的完整性,仅对香炉进行物理加固维持器物形状,没有进行化学转化或物理清除。萧后冠结构框架及灯台的锈蚀都是孔雀石,此类锈蚀对文物不会进一步造成损坏,在清理过程中可以不予去除。通过对青铜锈蚀的测定可以为清理工作提供指导性的意见,能够及时有效地保护文物,为文物的复原和研究工作提供科学依据。

致 谢:感谢西安近代化学研究所汪渊老师,以及陕西省文物保护研究院的同事们,在本研究工作中给予的帮助!

参考文献:

- [1] 铁付德,陈 卫,于鲁冀,等. 古代青铜器的腐蚀及其控制研究[J]. 文物保护与考古科学,1997,9(2):9-15.
TIE Fu-de, CHEN Wei, YU Lu-ji, et al. Research on corrosion and control of ancient bronze[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,1997,9(2):9-15.
- [2] 周剑虹,刘 成,何朝晖. 出土青铜器是否带有原生“粉状锈”的探讨[J]. 文物保护与考古科学,2006,18(2):51-56.
ZHOU Jian-hong, LIU Cheng, HE Zhao-hui. An investigation of the origin of powdery rust of excavated[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2006,18(2):51-56.
- [3] 王昌燧,范崇正,王胜君,等. 蔡侯编钟的粉状锈研究[J]. 中国科学(B辑),1990(6):639-644,673-674.
WANG Chang-sui, FAN Chong-zheng, WANG Sheng-jun, et al. Study of powdery rust on the chime-bells of Marquis of Cai[J]. Science in China, Series B,1990(6):639-644,673-674.
- [4] 李 涛,秦 颖,罗武干,等. 古代青铜器锈蚀产物的拉曼和红外光谱分析[J]. 有色金属,2008(2):146-152.
LI Tao, QIN Ying, LUO Wu-gan, et al. Analysis of corrosion

- product on ancient bronzes with combined use of Raman spectroscopy, FTIR, and other analytical techniques [J]. *Nonferrous Metals*, 2008(2):149-152.
- [5] 何 娟. 河南博物院藏三件青铜器的科学分析[J]. *中原文物*, 2012(5):93-97.
- HE Juan. Scientific analysis of three bronzes in Henan Museum [J]. *Cultural Relics of Central China*, 2012(5):93-97.
- [6] 周 浩, 祝鸿范, 蔡兰坤. 青铜器锈蚀结构组成及形态的比较研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2005, 17(3):22-27.
- ZHOU hao, ZHU Hong-fan, CAI Lan-kun. Morphology and composition of the rust on bronze artifacts [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2005, 17(3):22-27.
- [7] 束家平, 杭 涛, 刘 刚, 等. 江苏扬州市曹庄隋炀帝墓[J]. *考古*, 2014(7):71-77.
- SHU Jia-ping, HANG Tao, LIU Gang, *et al.* Tomb of Emperor Yangdi of the Sui Dynasty were found at Caozhuang in Yangzhou City, Jiangsu [J]. *Archaeology*, 2014(7):71-77.
- [8] 刘 峰. 隋炀帝萧后冠丝绢蛋白残留物的提取与鉴定研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- LIU Feng. The extraction and identification of silk residues from the coronet of Empress Xiao of Sui Dynasty [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [9] 张 瑛, 蔡兰坤, 顾小兰, 等. 青铜文物锈体的组织结构分析[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(4):262-264.
- ZHANG Ying, CAI Lan-kun, GU Xiao-lan, *et al.* Characterization of corrosion products on bronze artifacts [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2005, 17(4):262-264.
- [10] 钟家让. 出土青铜器的锈蚀因素及其防护研究[J]. *山西大学学报(自然科学版)*, 2004, 17(1):44-47.
- ZHONG Jia-rang. Study on the conservation of bronzes and influential of powder rust [J]. *Journal of Shanxi University (Natural Science)*, 2004, 17(1):44-47.
- [11] 范崇正, 王昌遂, 王胜君, 等. 青铜器粉状锈生成机理研究[J]. *中国科学(B辑)*, 1991(3):239-245, 337-338.
- FAN Chong-zheng, WANG Chang-sui, WANG Sheng-jun, *et al.* Study of bronze powder rust creation mechanism [J]. *Science in China, Series B*, 1991(3):239-245, 337-338.
- [12] 李 蔓, 王丽琴, 夏 寅. 铜绿颜料的光谱分析及稳定性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(12):3295-3297.
- LI Man, WANG Li-qin, XIA Yin. Research on the spectral analysis and stability of copper green [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(12):3295-3297.
- [13] 王蕙贞, 魏国峰, 朱 虹, 等. 商代青桐戈锈蚀机理与保护研究[J]. *考古与文物*, 2001(3):93-96.
- WANG Hui-zhen, WEI Guo-feng, ZHU Hong, *et al.* Study on corrosion mechanism and protection of Qing Tong Ge in Shang Dynasty [J]. *Archaeology and Cultural Relics*, 2001(3):93-96.
- [14] HERM C. 古埃及墓葬彩绘材料研究(英文)[J]. *文博*, 2009(6):234-243.
- HERM C. Painting Materials of polychrome funeral objects from ancient Egypt [J]. *Relics Museology*, 2009(6):234-243.
- [15] 陶万军, 刘晓东, 郑旭光, 等. 磁几何阻挫材料天然绿盐铜矿的中红外和拉曼光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(9):2431-2436.
- TAO Wan-jun, LIU Xiao-dong, ZHENG Xu-guang, *et al.* Mid-infrared and Raman spectra analysis of geometrically frustrated natural atacamite [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(9):2431-2436.
- [16] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外标准图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982:91, 153-155.
- PENG Wen-shi, LIU Gao-kui. Atlas of mineral infrared standards [M]. Beijing: Science Press, 1982:91, 153-155.

Rapid identification of powdery rust using transmission infrared microspectroscopy

DONG Shao - hua¹, YANG Jun - chang², SHU Jia - ping³, ZHOU Wei - qiang⁴, TAN Pan - pan²

(1. Shaanxi Provincial Institute of Cultural Relics Protection, Xi'an 710075, China;

2. Center for Nano Energy Materials, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

3. Yangzhou Institute of Cultural Relics and Archeology, Yangzhou 225007, China;

4. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: In order to protect unearthed bronze artifacts, it is necessary to remove any powdery rust found on the wares. Powdery rust is mainly composed of atacamite and paratacamite, both of which have distinctive infrared spectral characteristics, making the rust identifiable by infrared microspectroscopy. Compared with the traditional compression - type Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, the transmission infrared microspectroscopy method we used is faster and a more sensitive way to analyze samples with less consumption of sample, and no requirement for tableting. In this study, the transmission infrared microspectroscopy was used to analyze the bronze corrosion products on bronze test samples, namely bronze relics from the laboratory archaeological and conservation project for the coronet of Emperor Sui Yang's Empress Xiao, located in Caozhuang of Yangzhou, Jiangsu Province. The results show that this method can identify powdery rust efficiently and accurately.

Key words: Powdery rust; Atacamite; Bronze rust; Infrared microspectroscopy; Coronet of Empress Xiao

(责任编辑 马江丽)