

● 生活里的科学 ●

多彩青铜锈

古代青铜器一般是指以青铜为基本原料加工而成的器皿。刚刚铸造出的青铜器大多金光灿灿、熠熠生辉,如同黄金的颜色,所以我国古文献中,青铜往往被称为“金”或“吉金”。“吉”既象征着“吉祥”,又体现了其坚固的特质。并由衍生出青铜铭文被称为“金文”的说法。《墨子》所记载的大禹铸九鼎时“使蜃采金于山川,而陶铸之于昆吾”。这里的“金”就是指铜矿,这句话意思是开采铜矿铸造青铜鼎。《诗经·大雅·韩奕》中有“斲革金厄”一句,其中厄通“軓”,即马轡头,“金厄”就是青铜制作马具。

古代的青铜器是由铜、锡、铅三种主要金属组成的合金。古代的青铜器在未生锈时,通常呈黄色,如果在铸造时逐步提高铜锡合金中铜的含量,合金的颜色将由金黄色逐渐变为玫瑰色,直至纯铜的赤红色。因此,纯度很高的铜又被古人称为“赤铜”。如果将青铜器中的锡含量增加,器物颜色会越来越白且有光泽,如汉代的青铜镜。

青铜器因铸造时所用的金属比例不同,器物呈现的颜色也有所差异。如果它们被埋藏在干坑或者水坑中,无氧环境下保存的青铜器会保留这种本色。我们现在看到的青铜器表面所呈现的复杂颜色,实质上都是生锈后的锈色。在不同条件下,合金里的铜元素会与周围环境发生化学反应,逐渐生成颜色丰富、形态各异的青铜器锈。在古代文献中,常常看到“碧”和“绿”被统称为“青”。如《说文解字》解释:“碧,是颜色青美的石头。”由于铜器生锈后的锈色大多呈青绿色,因此人们便将出土的古代铜合金制品统称为青铜器。

作为青铜器中的主要金属元素铜,在自然环境中,受到空气、水分、土壤、人工以及微生物等因素的影响,就会逐渐发生化学反应,即我们通常所说的生锈。青铜器从铸造完成,就开始接触空气中的氧气和水分等,有些还被深埋进土壤中,接触这些因素的时间越长,青铜器的生锈就越严重。

青绿色并不是古代铜器唯一的颜色,由于合金成分、内部结构、埋藏与保存环境等诸多因素的不同,青铜器生锈的方式也不尽相同。铜锈实际上是铜的氧化物,包括氧化亚铜和氧化铜等物质。铜锈呈现出的不同颜色取决于其结晶形式和其他化学成分,与氧化物的化学成分、形成的条件和时间等多种因素密切相关。如氧化

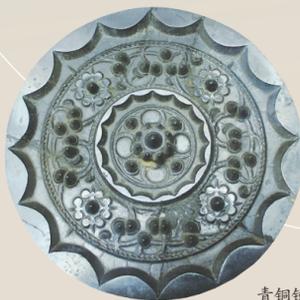


鎏金铜壶



晋面纹铜镜

蓝色铜锈主要成分由硫化铜、碱式碳酸铜以及硫酸铜(胆矾)等物质组成,呈现出靛蓝色或蓝色的外观。



青铜镜

银色铜锈指青铜器表面形成可见的“水银光”,表面有银白色的锈层,出现在高古铜锡合金的器物上。



秦公簋

蓝色铜锈

蓝色铜锈的形成机制与绿锈相似,但在青铜器上的分布数量相对较少,主要成分由硫化铜、碱式碳酸铜以及硫酸铜(胆矾)等物质组成,呈现出靛蓝色或蓝色的外观。

如果青铜器埋藏在潮湿的土壤环境中,土壤呈碱性时就比较容易形成绿色的碱式碳酸铜,或者是蓝色的碱式铜碳酸盐等物质,后者就是我们常说的蓝色铜锈。这种铜锈需要水分充足,先酸后碱的土壤等特定的埋藏环境中才能形成。铜与土壤中的化学物质反应,形成硫酸铜。硫酸铜溶于水后呈蓝色,进一步与水中的二氧化碳和氢氧根离子反应,形成碱式碳酸铜,这种蓝色的铜锈常被称为“爆蓝锈”,是由于青铜器在埋藏过程中经历了酸碱化合反应,并伴有有机糖的还原反应,生成氢氧化铜所致。从其分子式可以看出,蓝铜锈的生成需要更多的铜及二氧化碳作为原料,一般来说,如果埋藏的环境较为潮湿、土壤中铜含量较高,就容易生成蓝色结晶状的铜锈,这与青铜器埋藏环境的地质条件息息相关。如陕西凤翔出土的青铜簋,器身上就点缀着蓝色铜锈,非常引人注目。湖北随州博物馆收藏的西周早期神面纹大卣,则通体布满蓝色铜锈,显得更加精美。

黑漆古铜锈

除了常见的蓝、绿色铜锈以外,另一种比较常见的就是黑色锈。这些铜锈锈层表面致密平整,光亮如漆,晶莹如玉,有一种独特的“玉质感”,被称为漆古。这些锈的颜色并不单一,既有黑色、褐色、棕褐色,又有绿色、黄绿色和蓝绿色等,但以黑色较为常见。这类黑漆古锈在酸性土壤中出土较多,酸性土壤中富含的石英砂等成分,以及其沼泽般的泥泞状态,使得铜和锡等金属迅速溶解。

在博物馆的馆藏铜器中,常常能看到所谓的“黑漆古”,其实就是氧化铜、硫化铜及氧化亚锡等合金成分在氧化过程中形成的一层“包浆”。出土铜器中呈现“黑漆古”锈色的并不多见,因为土壤环境的复杂性决定了不可能仅有表面的氧化反应。多数情况下,“黑漆古”是在出土后经过还原反应才逐渐显现出来的。

“漆古”铜锈主要成分为二氧化锡,其形成大多是高锡低铜所致,所以通常称之为“高锡锈层”。这种锈一般为紧贴铜器外结构致密的氧化亚锡层,这是因为青铜合金中的铜金属暴露在干燥空气中会逐渐生成红色的氧化亚铜(又名赤铜矿)。随着时间推移,氧化亚铜在湿空气中会继续氧化成黑色的氧化铜。漆古锈蚀可以保护铜器的原始表面,让青铜器温

黑漆古铜锈是氧化铜、硫化铜及氧化亚锡等合金成分在氧化过程中形成的“包浆”。

武威出土的铜奔马,其青铜器上的绿锈大多呈现出暗绿色、橄榄绿色、淡绿色以及绿与墨绿的混合色等。

绿色锈通常呈现为坚硬、稳固的橄榄绿色结晶体,也有孔雀绿、暗绿、淡绿和靛蓝绿等多种色调。经过擦拭,这些绿色结晶体锈会形成一层“包浆”,类似于瓷器的“釉”,展现出所谓的“绿漆古”特征。

当铜锈中含有氯离子时,使得铜锈呈现出红色或橙色,让铜器的颜色更加鲜艳。



秦公簋

红色铜锈

当铜锈中含有氯离子时,会使铜锈呈现出红色或橙色。铜器在阳光暴晒下,紫外线也可以促进氧化亚铜的形成,使铜锈变成红色或紫色,让铜器的颜色更加鲜艳。

铜器的红色氧化层主要成分为氧化亚铜和铅丹。古代铜器在逐渐氧化过程中,会形成一层氧化铜的保护膜,此后的氧化过程会逐渐减弱,从而产生红色的氧化亚铜。同时,铜器里反应迟钝的铅的氧化速度相对较慢,也开始氧化为红色的铅丹。这一层红色锈层,常被称作“枣皮红”,也是我们常说的“红斑锈”中的主要红色成分。

有些时候红色的氧化亚铜、黑色的氧化铜、绿色和蓝色的碱式碳酸铜会同时出现在一件青铜器上。由于这几种锈蚀物一般结构都相对致密,就像青铜器覆盖了一层保护层,因此被称作“无害锈”。如甘肃出土的秦公簋,器身就密布红色的铜锈,让器物显得更加美观华丽。

银色铜锈

银色铜锈又称“水银古”“水银沁”,是指青铜器表面形成可见的“水银光”,即表面有银白色的锈层,通常出现在高古铜锡合金的器物上。具体而言,是在青铜器铸造时在表面涂抹灰锡后进行抛光,随后灰锡会与氧气发生深度氧化反应,生成二氧化锡,才能呈现出人们所熟知的“水银古”色。这种银色铜锈在古代的青铜镜上较为常见。如常见的汉代铜镜,大多有水银古锈色。“水银古”和“黑漆古”是文物鉴定时常用的术语。“水银古”有光泽,能反光,光彩照人;而“黑漆古”则没有光泽,不反光,显得沉稳内敛。如陕西省宝鸡市石鼓山出土青铜卣,呈现的水银古锈色,非常亮丽。

古代制作青铜镜时“挖以玄锡”,是说古人用玄锡对铜镜进行表面处理,让白锡在低温环境中变成粉末状灰锡,用白色粉末状灰锡对铜镜摩擦加工,使镜面均匀分布满灰锡,这层灰锡可以自然氧化形成氧化锡或二氧化锡晶状薄膜。这层膜是惰性物质,即与酸碱很难发生作用,因而有很好的防锈蚀性能,这也是汉唐铜镜历经数千年不发生锈蚀的重要原因。铜锈不仅是青铜器的一部分,也是研究和保护文物的重要课题;不仅是青铜器历经岁月的痕迹,更是历史沧桑变迁的见证;不仅有助于了解青铜器铸造技术和历史,也启示着文物保护的重要性。

(作者系陕西省社科院特聘研究员)

古代青铜器到底什么颜色

□ 杨曙明

春节将至,各地博物馆纷纷以丰富的春节特展迎接新春。在各大博物馆里,青铜器是必看的一类展品。在参观的时候,大家除了了解文物背后的历史,不妨认真观察一下青铜器的颜色,这其中大有乾坤。

古代的青铜器是由铜、铅、锡的合金制成,不同成分比例的合金决定了青铜器的颜色会在纯铜的暗红色和锡铅的灰银白之间变化。许多人会认为青铜器是青绿色的,其实青绿色只是青铜器表面的锈色。青铜器经过长时间的埋藏,青铜的金属成分与土壤、水、空气等发生一系列化学反应,生成绿、蓝、黑、红等各种颜色的锈蚀产物。这些藏在时光里的青铜色彩,更加增添了青铜器的神秘感。不论是甘肃铜奔马还是各地青铜器,每一件文物背后都藏着科学的色彩奥秘。



△ 青铜簋

亚铜在干燥的条件下可以呈现出红色或橙色,而在潮湿的条件下则会呈现出黑色。

现在我们在博物馆中看到的众多青铜器,有着五彩斑斓的锈色,既有绿色、黑色,也用蓝色、红色等;既有无害铜锈,也有有害铜锈。这些斑驳的铜锈使古代青铜器具有了更多的观赏维度,既见证了青铜时代的岁月沧桑,还诉说着当年的历史传奇。

绿色铜锈

虽然我们不知道铜器埋藏在地下会逐渐生锈,但其生锈的过程是一个复杂且漫长的过程,其中,土壤和雨水的影响尤为显著。雨水能够溶解大气中的氧气、二氧化

金黄色铜锈

金黄色铜锈也称为“泛金锈”,这并非铜器在铸造时镀有黄金,是由青铜器表面的铜离子在特定条件下游离出来,形成的一层金黄色的锈层。这一现象在古时亦被称为“返金”或“返铜”。它通常仅出现在新铸且未使用的青铜器上,这些青铜器在刚刚完成铸造后便被埋入地下,受到外界环境因素干扰较少,所以保持了当时的底色。“泛金锈”主要发现于河南、陕西等地区,其他地区很少发现类似情况。如陕西宝鸡出土的函皇父鼎,四十二年速鼎,虽然历经千年,外壁大部分仍保持着璀璨的金黄色。

此外,在三里堆遗址内还发现了一些青铜器上有较为罕见的嫩黄色,经检测这些化合物为铅锡黄Ⅱ型,其主要成分是锡酸铅和硅锡酸铅。铅锡黄在深色的背景中,会散发出明亮且柔和的光彩。这种物质是一种人工合成的颜料,在文艺复兴早期的欧洲画作中,以及一些彩陶和珐琅器上发现过。而三星堆青铜器锈蚀中的铅锡黄,可能为自然腐蚀过程中产生。铅锡黄的生成对温度有比较苛刻的条件,可能是埋藏或者在焚烧过程中产生。



▷ 四十三年速鼎



△ 三年庚壶