金属文物腐蚀与环境的关系

宋　曼

我国是冶金技术发达较早的国家。在商周时期，青铜的冶铸技术已达到了较高的水平。当时青铜器多作为祭器、礼器、食器、兵器等被广泛应用。在大量的青铜器中，有不少制作精细、造型优美的器物留传至今，成为历史的珍宝。春秋战国时期，冶铁技术的出现与发展，大大提高了生产力，推动了历史的发展与进步。铁多用来制作农具、食具、兵器、建筑构件等。在考古发掘的金属器物中，铁器和青铜器都占有很大的比例。金属器物经过长久的地下埋藏，大部分发生腐蚀，出土之后，受自然环境的影响，腐蚀会加剧。青铜器上有一种锈发展很快，能使器物遭到毁灭性的破坏，通常叫“青铜病”。铁质文物也极易氧化，氧化后表面体积膨胀、一片片剥落下来，如果保存不妥，过不了多久，将面貌全非。

金属文物为什么会腐蚀？腐蚀与自然环境有何关系？

一、关于金属的腐蚀

金属在自然界、多数是以矿物形态存在，如铜的氯铜矿、铁的赤铁矿、褐铁矿等，少数是以游离状态存在，如金子。多数金属是经过了复杂的冶炼过程得到的。这个冶炼过程就破坏了金属以氧化物状态存在的稳定性。所以经过冶炼得到的金属在自然界有一种再氧化的趋势，也就是受阳光、空气、水，以及土壤中各种无机盐的影响，转变成氧化物。这就是我们党见的腐蚀现象。

金属腐蚀，按腐蚀机理，一般分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

化学腐蚀，简单的讲，是在非电解质溶液中，金属表面与介质发生化学作用生成化合物，而不产生电流的腐蚀过程。如青铜器和铁器在铸造过程中表面形成的氧化膜，或在干燥的环境中、金属与油污、酒类接触发生的腐蚀。

电化学腐蚀，是指金属与电解质溶液接触发生化学作用，并有电流产生的腐蚀。电解质溶液是指导电的介质。金属器物在墓葬中，接触土壤、土中的水份溶解了无机盐就成了电解质溶液，海水，潮湿的空气也属于这一类，所以，金属器物埋在土中，沉在海里，或保存在大气中，发生的腐蚀，绝大部分是电化学腐蚀。实际上，化学腐蚀和电化学腐蚀，往往是交织在一起的。

二、金属文物的腐蚀与材质和环境的关系

春秋末期铁制的生产工具，多数是用块炼铁锻打成的。块炼铁含碳少、近于纯铁。但块炼铁是在较低的炉温下，用木炭还原矿石的产物。它结构疏松、夹杂着尚未完全还原的矿物质氧化铁，或硅酸杂质。江苏省六合程桥出土的春秋晚期的铁条是块炼铁制成的。从它的金相组织中可以看出有许多夹杂物（图 1. 2）。

到春秋战国时期、铁的冶铸技术和工艺水平有所提高，白口铁、灰口铁、可锻铸铁和钢都广泛用于制造农具、兵器和生活用具。这些不同种类的钢铁，都是铁碳合金、只是碳的含量多少不同。其成份除含铁、碳两种

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.

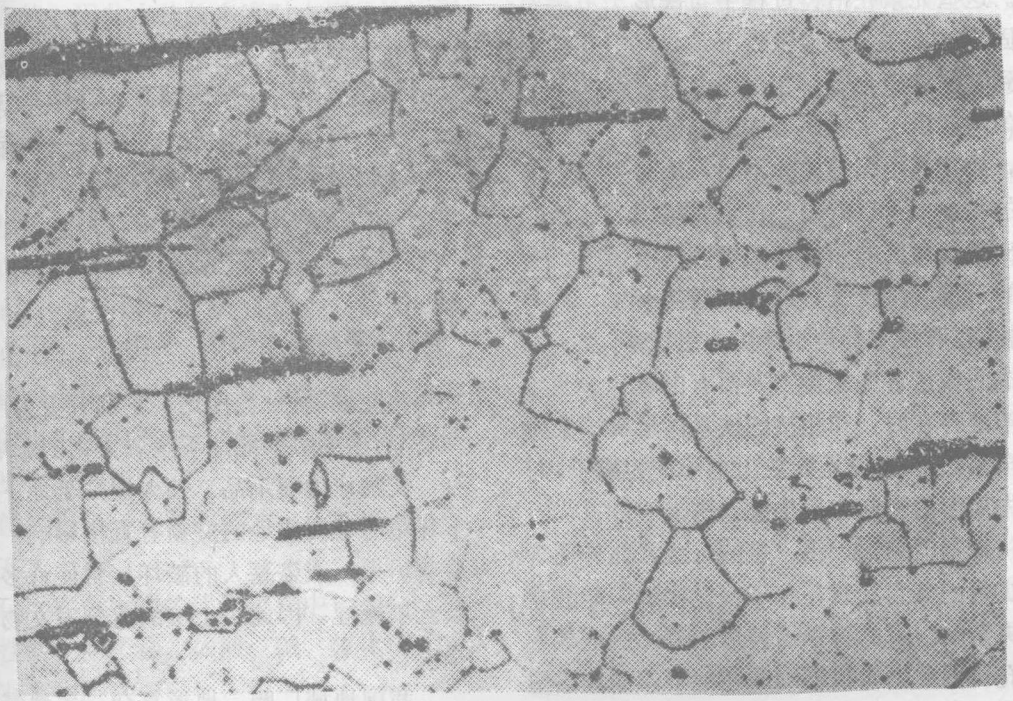

图 1　江苏六合程挤出的春秋晚期的铁条金相图

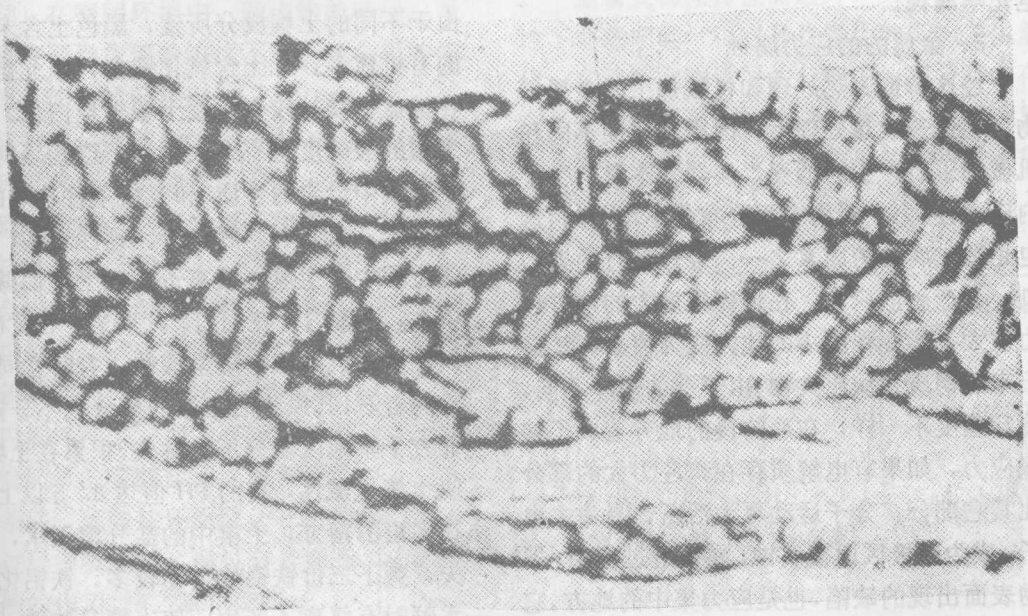

图 2　江苏六合程桥铁条内夹杂物金相组织放大图

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.

元素，还含有硫、磷、锰、硅等元素。这些元素在冶铸过程中与铁形成固溶体。在金相显微镜下，我们看到这些铁碳合金，在组织上是不均匀的。由于金属固溶体的偏析现象，或共晶组织结构的不同，从腐蚀的角度，可以看出，在金属组织中出现了微区的阴极和阳极。钢铁中的石墨、碳化铁，以及硅酸盐夹杂物，在腐蚀中都是不活泼的组织，形成阴极区。如果器物表面有电解质溶液存在时，和相接的铁素体形成一个闭合电路(图 3)，铁不断放出电子成为离子，与水中离解的氧起作用生成铁锈。

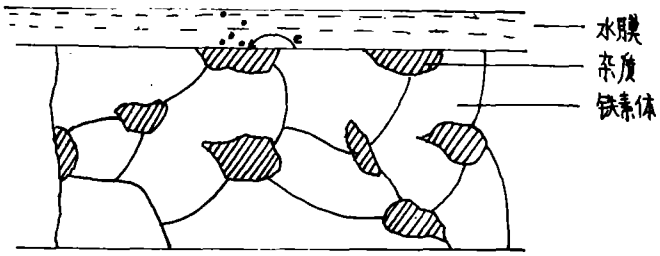

图 3　金属表面电化学腐蚀示意图

青铜器是铜、锡、铅的合金，此外还含有少量的其它元素，和一些氧化物、硅酸盐的夹杂物。有的青铜器铸造较差，质地疏松多孔。因此当青铜器埋藏在地下，或在潮湿的环境中，表面凝聚水珠时，它和铁器一样，铜体组织的不均匀性、形成了不同的电极电位，在腐蚀中会有电流产生。这就是铜器的电化学腐蚀。

2、金属的的应力腐蚀

经这铸造、热处理和机械加工的金属器物，在铸造成热处理后，因冷却速度不同和机械加工后产生的形变，使器物本身产生了内应力。应力在器物表面分布是不均匀的，这也是造成腐蚀的因素之一。经过锻打的刀和剑、会产生内应力，在形变程度大的地方应力值大，形变程度小的地方应力值小。铸造出来的铜质和铁质文物、由于壁的薄厚不同，冷却速度不一样，在冷的慢的地方造成了伸张应力，如果有电解质存在，应力大的部分比其它部分，分子运动更为活跃，易失去电子，成为阳极区而被腐蚀。在铸造过程中，器物表面出现的缺陷，也是应力集中的地方，它能使金属表面的氧化膜破坏。因此，一但发生腐蚀，此处更为严重。观察已经氧化了的金属文物表面，会看到在器物的边缘，在花纹和铭文处，腐蚀程度比其它部分更为严重。

3. 土壤对久藏地下金属文物的影响

文物作为随荆品，长久埋藏于地下，地下环境对金属质地的文物有直接影响。由于墓葬坍塌，或盗墓人的破坏，常使许多文物被土壤掩埋，因此，土壤的成分对文物影响很大。

我国地域广阔，地形复杂，各地气候条件不同，土质也不一样。东北地区多黑土，华北平原多冲积土，地区多黄土、南方丘陵地带多红土，四川盆地多紫色土。不同颜色是由于不同的土壤成分所致，黑色土含未分解的有机质多，红土含氧化铁多，西北盐碱地含钠盐、镁盐较多，使土壤多呈白色。不同土壤的酸碱度也有很大差别。这些差别是由于土壤中母岩的性质，和气候条件造成的。含石灰岩、玄武岩、辉长岩、钙沙岩多，在风化过程中产生氢氧根离子，使土壤偏碱性或中性；土壤内含花岗岩、片麻岩、石黄砂多，风化后形成的土壤多呈酸性。有时含同样成分的岩石，其风化后土壤的成分也不一样。在北方干旱地区盐分不易淋失，积累在土壤中，使土壤呈碱性，有的 PH 值达 8. 5 以上，而在多雨的南方，土壤中的盐分溶于水，易流失，剩下三价铁铝化合物较多，铁铝化合物水鲜时有氢离子产生，使土壤呈酸性，在南方有些红壤酸性较强，PH 值低至 4. 5——5. 5。

土壤中矿物的风化，有机质的分解，对

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.

埋藏在土中的金属文物产生腐蚀，都是以水为媒介的。因此水分的多寡对土壤的性质影响很大。含盐的土壤水、称为土壤溶液。土壤溶液水解时，除离解出钾、钠、钙、镁等阳离子外，还有一定量的硫酸根，硝酸根，碳酸根，氯离子等。它和金属器物表面发生反应，加上金属器物材质的不均匀性、就会造成电化学腐蚀。

4. 微生物对金属文物腐蚀

在土壤腐蚀中，常有细菌参与腐蚀过程。微生物对金属的腐蚀，不仅在土壤中、在无土壤的水中，大气中，都能发生。铁容易受到微生物的腐蚀。

微生物参与金属的腐蚀，主要通过以下几种方式：

(1) 在微生物的代谢过程中，产生一些腐蚀性的代谢产物、如酸、碱、硫化物，和其它有害物质。

(2) 在厌氧环境中，硫酸盐还原菌直接参与了电极反应的动力学过程，从而诱导或加速潜在的电极反应。

(3) 在密闭环境中，微生物的活动，可使金属表面形成氧的浓度不同，成为氧的浓差电池，使金属受到腐蚀。

能腐蚀金属的微生物很多，腐蚀力较强的有硫氧化菌、硫酸盐还原菌、铁细菌。

硫氧化菌，它可以把硫和硫代硫酸盐氧化成硫酸盐，硫酸盐水解后，会成为强电解质溶液，和金属器物接触，会造成强烈腐蚀。

硫酸盐还原菌，是厌氧的细菌。墓葬内氧气稀少，加上有机物的腐败、给厌氧的硫酸盐还原菌创造了生存条件。硫酸盐还原菌，在它的生命过程中吸收氢，通过自身细胞核内酶的作用，将二氧化硫离子，还原成硫离子，和铁作用，生成黑色的硫化铁及水合式的氧化铁。在铁器被腐蚀过程中，氢的逸出，又创造了一个具有还原气氛的环境，从而又促进硫酸盐还原菌的发展。铁质文物如遇此环境，就会遭到严重破坏。

铁细菌，是一种喜氧，但又不需太多氧的细菌。铁细菌的种类很多，参与腐蚀的有氧化铁杆菌属，球衣细菌属、纤毛菌属的铁细菌等。在铁细菌的生活过程中，摄取铁、亚铁化合物及硅酸盐等。当它摄取了氢氧化亚铁后，在它的原生质中，经过酶的摧化作用。氧化成不溶性的三氧化二铁。在某种情况下，它又能溶解铁，把铁变成胶质的氢化铁，使铁流失和腐蚀。

尽管腐蚀金属的微生物很多，但它们有一个共同特征，是硫和硫化物在它们的代谢过程中，起着主要作用。要鉴定某些锈蚀物、是不是微生物活动的结果，通过分析、看看锈层中有无硫化铁，同时测定氢氧化铁与硫化铁的比例，二者如果是 3：1（摩尔）的关系，那么说明在锈的形成中，硫酸盐还原菌是活跃的，否则是化学作用的结果，而不完全归咎于细菌腐蚀。

金属文物除传世品之外，大量发掘品在地下埋藏期间，很容易受微生的影响发生氧化。在铁质文物锈层的分析中，硫分物的存在是普遍的（图 4）。因此，我们在探讨金属文物腐蚀问题时、微生物的腐蚀作用是不能忽视的。

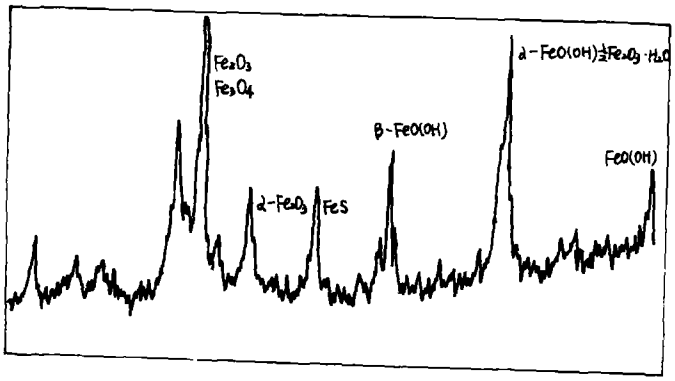

图 4　秦代铁铲锈层×衍射结构分析图

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.

5. 金属文物在大气中的腐蚀

金属器物从墓葬中发掘出来之后，打破了原来环境的平衡条件，大气环境将对它产生影响，工业生产中排放出来的废气、烟尘、煤气、炭粒、以及汽车的尾气，进入大气中，形成大气的有害成分，冬季煤烟增多，大气污染更加严重。

各种废气在大气中可以发生变化，二氧化硫气体可被氧化成三氧化硫，三氧化硫遇空气中的雾滴显酸性（可形成酸雾和酸雨），汽车尾气中的氧化氮和二氧化氮气体，遇潮湿空气，也可形成硝酸和酸盐。为此大气中出现的酸雾和酸雨成分有硫酸、亚硫酸、硝酸、亚硝酸等。这些都是强电解质溶液，一旦接触金属器物、就会使之腐蚀。

大气中粉尘也是有害的。粉尘分飘尘和落尘两种，10 微米以上的颗粒称为落尘，10 微米以下的颗粒称为飘尘。落尘中有活性粒子、中性粒子和非活性粒子三种。活性粒子多是在工业粉尘中夹带的各种盐的粒子，盐水解后能对金属产生电化学腐蚀。烟尘中的炭粒属中性粒子，不具腐蚀性，但有很强的吸附力，可以吸附有害物质、当沉降在金属器物上时，间接的造成损害。

非活性尘多由砂粒组成，不具化学活性。如果砂土在文物上积累太多，也能减少水在金属面上的表面张力，使水聚集，从而加速腐蚀。

此外，来自房间装修物上的纤维悄，及人体皮悄，也能给环境造成污染。这不仅对金属的保存不利，也会促使有机质地文物生霉、变质。

6. 温、湿度对金属文物的保存的影响

空气中温、湿度的变化，对文物保存有直接关系，单就金属文物而言，温差的变化，在常温条件下影响不大，而湿度变化对金属文物保护则有较大的影响。经实验观察，铜、铁质文物、在相对湿度 40%以下的环境中，腐蚀活动基本遏止。相对湿度如果在 80%以上，腐蚀是非常活跃的。霉雨季节，将一件长有有害锈的青铜器和一件锈蚀的铁器，分别用实体显微镜观察会发现，在表面凝聚的水珠下面、时时有小气泡发生。这就是正在进行的腐蚀现象。

三、保护环境中文物保护的百年大计

为了把祖国的文化遗产长久的保存下去、总结文物自然损坏的经验，我们懂得保护环境，净化空气，防患于未然的重要性。博物馆，纪念馆，要创造一个有利于文物保存的良好环境，必须先从改造周转环境入手。国外许多博物馆，常设立在远离闹市，远离工业区，风景秀丽的地方，这些地方，丝树成阴、花草繁茂、空气清新，绿色植物进行光合作用时，吸收大量的二氧化碳、放出氧气，使人也感到神清目爽。绿色植物还有滞留尘埃的作用。据一些资料介绍，一顷云松每年滞尘可达 32 吨，一顷松林每年滞尘达 36 吨，一棵中等大小的榆树、一昼夜滞留灰尘达 3 公斤，草坪滞尘能力也很大。除此而外，绿色植物还有杀菌作用，丁香分泌出丁香酚，桉树分泌出桉树油、松树分泌的松节油、具有挥发性，杀菌能力都很强，被称为“植物杀菌素”。有的树木能吸收大气中的有害气体、柳松林、石榴树、丁香、梧桐、臭椿、柑桔、硫化氢、氯气吸收或转化，使空气得到净化，环境得到保护。

博物馆，纪念馆对室内环境的控更加复杂。在文物库房和展厅，要按不同类别文物保护的需要去控制环境、应保持一定的温湿度。室内空气的净化和温湿度的控制，要靠现代化的设备、空调系统来解决了，也就是利用空调装置，制造一个适于不同种类文物保存的人工气候。现在空调一般只能调整室内温度，而我们要求把气体过滤器、安装在空气循环系统中、并且还应安装上喷淋洗涤器。这样空气在循环中，即可被过滤净化，完备的空调系统又能合理的调整温度。只要室

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.

内，室外环境保护好，保护文物以防为主就容易做到。

我国历史悠久，文化遗存十分丰富，经考古发掘出来的文物，有的在地下埋藏期间已经自然损坏，有的因墓葬密封好，或地下环境干燥，文物也比较完整。不管文物现状如何，进博馆后、首先弄清它原有的保存环境，文物损坏与环境的关系，建立一套文物保护科学档案，对今后科学保护文物，修复文物都非常必要。全国各大博物馆，现在都建立了保护文物的科学机构，并有一批文物保护技术人员，他们为文物保护事业做了许多有益工作，但“治病不如防病”，学会保护环境，科学的控制文物保存条件，防患于未然、才是文物保护的百年大计。

1.《金属腐蚀与氧化》英. V. 尺. 艾万思著华保定译，1973年机械工业出版社出版

2.《中国冶金史》北京钢铁学院，中国冶金史编写小组编写，1978年科学出版社出版

3.《微生物学报》1978年5卷2期

4.《环境美化手册》孟庆武等人编

（上接第19页）

⑲ 《中国史稿》第四册，255页，人民出版社，1982第一版。

⑳ 《三辅黄图》卷二。

㉑ 参贺业钜：《中国古代城市规划史论丛》21页，中国建筑工业出版社，1986年第一版。

㉒ 同⑰2，396页。

㉓ 详见杨宽：《西汉长安布局结构的再探讨》，《考古》1989年4期。

㉔ 同⑩，110页。

㉕ 《长安志》卷七。

㉖ 白居易：《登观音台望城》，《全唐诗》卷四百四十八，5041页。

㉗ 《陕西风物志》122－123页，陕西人民出版社，1985年。

㉘ 同⑰2，575页。

㉙ 同⑰2，575页。

㉚ 同⑫，173页。

㉛ 《雍录》卷六、卷九。

㉜ 据徐松《唐两京城坊考》的记载，唐长安共有僧寺八十一，尼寺二十八，道观三十，女观六，波斯寺二，胡祆祠四。寺观之多为全国之冠。

㉝ 刘策：《中国古代苑囿》71页，宁夏人民出版社，1979年第一版。

㉞ 同⑧，37页。

㉟ 《太平御览》卷三三八引《汉名臣奏》云：“宫殿省闼，至五、六重，周卫刁斗。”可见有道道关卡。

㊱ 详见张鹏一：《唐代日人来往长安考》，秦风周报社，西安，1937年。

（上接第23页）

们二人英勇善战，指挥有方，特别是在“云杜大捷”与“昆阳之战”中显示了他们卓越的组织与指挥才能。他们从最初几百人，转战南北，发展到几十万人，摧毁了王莽的反动统治，也给西汉末年豪绅地主以沉重的打击。以王匡、王凤为首的云杜绿林起义，在中国古代历史上留下了光辉的一页，他们的名字与业绩，也永垂青史。

---

①④⑥⑦⑪ 《后汉书·刘玄传》。

② 《水经注》卷31：“前汉末、王匡、王凤、王常所书，故谓“三王城”。

③ 《荆州兵事录》。

⑤⑨⑩ 《纲鉴事知录》卷19。

⑧ 《后汉书·光武帝纪》上。

⑫ 《后汉书·邓禹传》卷16。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.