

秦陵铜车马彩绘及保存环境湿度条件的研究

1. 概况

一九八零年十一月,秦俑考古队在秦始皇陵西侧发掘出土了两乘大型彩绘铜车马。这两乘铜车马均为青铜铸造,由各种零部件组装而成,并饰有大量金银饰件。

两乘铜车马均通体彩绘,所用的颜色有朱红、粉红、绿、粉绿、深蓝、白、黑、赭等。其中以蓝、白、绿三色用量较多,颜料均为矿物质。出土时多数彩绘已剥落。彩绘色彩品种很多,但明显的特征是以白色为基调并将纹样全部绘在白色底层上。八匹马通身涂有白色彩绘涂层,只有鼻孔、口腔等粘膜处施以粉红。

彩绘纹样有变相的夔龙、夔凤纹、云纹、各种菱花纹以及多种多样的几何纹样。菱形、方格纹等几何纹是两乘车的基本纹样,一号车马车舆上的纹样、二号铜车马的车舆上的一些边饰纹样,以及舆底、车扉、车轼、马轭、车窗等处的图案纹样都是以几何纹为母题组成各种各样绚丽多彩的四方连续或四方连续的图案。在几何纹这种基本纹样之上,秦始皇陵铜车马又突出了一种由夔龙、夔凤纹发展来的变相菱纹图案,在二号车的车舆内外、车盖上,到处装饰着这种大朵蓝色、绿色、黄色似云似夔的纹样。在白色底调的衬托下,它们上下翻腾,如行云流水。黑线条的外轮廓内,填饰着白、黑、朱等色的鳞甲,色彩对比协调鲜明,极富立体感。这种菱纹是铜车马的主体装饰纹样,并有意识地与云纹掺和,代表了皇权的神圣。

秦始皇陵铜车马其他施彩的地方也很多,比如御官俑,身穿天蓝色长襦,白色的领袖口,在领缘与襟缘绘着朱红色的几何型纹样,脸、手表面涂有粉红色;再如轮、轴、伏兔等处,涂有朱砂。整组车马看上去华幻多彩,一派富丽堂皇。彩绘对秦始皇陵铜车马起了很大的作用,它简化了造型及浇铸的程序,而且彩绘层还保护了作为金属器物的铜车马本身。

2. 实验部分

2.1 秦陵铜车马结构、特征

铜车马的基材为 Cu、Sn、Pb 合金,外饰彩绘,当时已经过防腐处理,其防腐涂层为天然磷灰石。分析证实,天然树脂加上磨细的白色填料组成涂料被涂于铜基体上,经阳光与空气的作用,天然树脂基本交联、固化形成膜,对铜车马起到保护作用,埋入地下后,受到水分和微生物的综合作用,使固化了的树脂非常缓慢地水解,其致密性和附着力下降,甚或局部脱落。出土后,由于受空气、水份、氧、微生物、光照等作用,使其不断被侵蚀,彩绘不断褪色变色甚至脱落。

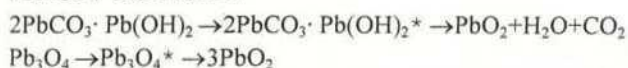
伞盖上有纹饰,打磨后,发现为金黄色纹样,很像“错金”。在现场用微量样仪取样,塞曼石墨炉光谱定量和电子探针测定,均未找到金,仍与青铜本体一致。笔者判断是颜料与树脂胶混匀描绘于铜质基体上,由于交联固化形成保护膜,有效抵抗了环境对青铜基体的腐蚀过程。未被彩绘覆盖之处,尽管也进行了防腐处理,仍有不同程度的化学和电化学过程所致。

我国古代颜料多来自天然矿物组份。在埋藏条件下,长期受水份、氧、二氧化碳等综合作用,部分发生缓慢水解和微生的破坏。发掘后,主要由于光照、CO₂及 SO₂ 对其影响。彩绘成分如表 1 所示。

颜 料	成 份
红	Pb ₃ O ₄ ·Fe ₂ O ₃
绿	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
兰	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ 蓝铜矿
紫	铅丹+蓝铜矿
褐	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O
白	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂
墨	无定形碳
填料	高岭土、云母、粘土、蒙脱石

表 1. 彩绘成份。

变色主要是受光、水份、CO₂、SO₂ 等影响,土红是相当稳定的红色颜料,光照和湿度均影响不大,但本身受氧化还原作用而变色。对于朱砂,长期光照会变黑,但湿度影响很小,不同湿度时,朱砂变暗的比率几乎相同。而对于含铅颜料影响很大。白色(Pb(OH)₂·2PbCO₃)、红色(Pb₃O₄)在光照和一定湿度下会发生反应:



另外,由于紫外线的高能量,许多可见光不能引发的反应,均可被紫外线引发。因而,光照和湿度对变色有很大影响。

铜车马的不同部件,其合金配比不尽相同,归纳起来,如表 2。

青铜器的特点是,锡含量高,熔点低,硬度大。相反,熔点高,韧性大。

有人曾做过试验¹,在纯铜中加 15% 的锡和铅,熔点可降到 960°C (纯铜熔点 1083°C)。若加 25%,可降到 800°C;纯铜布氏硬度 35,若加 7-9% 的锡和铅,硬度增到 65-70,加 9-10%,硬度达 70-100。

构件名称	主要化学成份 (%)			
	Cu	Sn	Pb	总量
马	85.75	7.49	0.51	93.75
车构件	83.86	13.14	0.59	96.59
连绳	90.01	9.24	0.55	99.80
铜镞	85.42	13.79	0.79	99.00
弓弦	86.75	10.03	0.46	97.34

表 2. 铜车马构件成份。

由表 2 看出, 对车的构件要求有良好的铸造的性能, 又有一定的强度, 其锡含量达 13.14%, 而马仅变 7.49%; 铜镞头, 要求硬度大, 则锡含量为 13.79%; 连绳、引绳等饰件, 由细小环节组成, 要求必须韧性大, 其锡含量为 9.24%, 弓弦为 10.03%。

整体合金配比, 与现代青铜合金 ZQSn10 及 ZQSn6 基本相同, 可见当时青铜冶铸技术已相当成熟。

2.2 湿度对秦陵铜车马彩绘的影响

2.2.1 湿度的控制

湿度是环境的一个重要因素。在一定湿度下, 饱和盐溶液的蒸汽压与纯水的蒸汽压的比值称为该盐溶液的相对湿度 (RH%), 利用密封的干燥器配制饱和盐溶液, 待平衡后, 干燥器内的湿度将达到一定值。在一定温度下, 不同盐溶液具有不同的相对湿度值, 本实验采用 WHMI 型温湿度计测定了几种盐的相对湿度值。如表 3 所示。

2.2.2 色度的测量

色度的通过色差计来测量, 笔者采用 SC-80 色差计。这是测量颜色变化的仪器, 其原理基于国际照明委员会向各国推荐

的 (ZE1964X10Y10Z10) 的表色系统。

自然界中的红、绿、蓝称为三原色, 以 X、Y、Z 来表示。测量色度实际上就是通过仪器定量测定三原色的成份。仪器以 D65 光源照明器来模拟标准观察者对颜色的三种响应, 经过运算单元进行数据处理, 得出的三个刺激值为 (X、Y、Z) 及其导出量 (x、y、l、a、b), 从而定量地确定色度值, 由仪器来分辨颜色的差异, 而得到色差值的数据。

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

ΔL 明度差; Δa 红绿色品差; Δb 黄绿色品差。

由 L、a、b 三量可组成色空间, 从色空间的三点距离差, 就可以表示出颜色的色差, 通过制作湿度—色差曲线, 即可判断在何种温度下颜色变化 (即 ΔE) 最小, 为最佳环境。

2.2.3 湿度对颜色的影响

通过定期测量的彩绘板, 得到测量值, 经过运算, 得到 ΔE 值, 如表 4。

以表 4 中 ΔE 对 RH% 作图。得图 1、图 2。

颜料	光照情况	RH %						
		33	43	54	63	72.8	81	96
白色	光照	4.09	1.13	0.53	3.81	3.15	4.82	1.94
	无光	0.19	0.88	0.61	2.51	1.30	0.84	18.40
红色	光照	2.00	0.97	1.17	4.18	1.47	2.63	1.67
	无光	1.37	1.98	0.92	1.30	1.56	1.24	36.63
褐色	光照	0.22	0.95	0.49	1.59	0.79	0.83	2.52
	无光	1.36	1.15	0.85	0.91	—	1.09	8.64
绿色	光照	1.09	1.24	0.85	0.81	0.63	1.21	1.59
	无光	0.39	1.01	0.18	0.91	0.76	1.21	7.52

表 4. 不同湿度时 ΔE 值。

表 3. 湿度的控制。实验结果与文献²报道相吻合。

温度	项目	K ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaNO ₃	NaNO ₂	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	K ₂ CO ₃	MgCl ₂ ·6H ₂ O
30° C	理论值 (RH %)	96	81	72.8	63	54	43	33
	测量值 (RH %)	92	83	73	63	56	47	36
	S 理 (g)	13	78	94.9	87.6	177.8	113.7	56.5
	S 实 (g)	14	83	100	92	280	117	350
20° C	理论值 (RH %)	97	81	74	66	55	44	33
	测量值 (RH %)	92	82.5	74	66	54.4	46	37
	S 理 (g)	11.1	75.4	87.6	80.8	177.8	110.5	54.5
	S 实 (g)	12	78	93	86	280	115	320

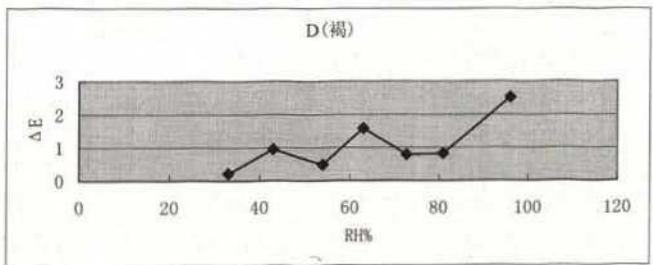
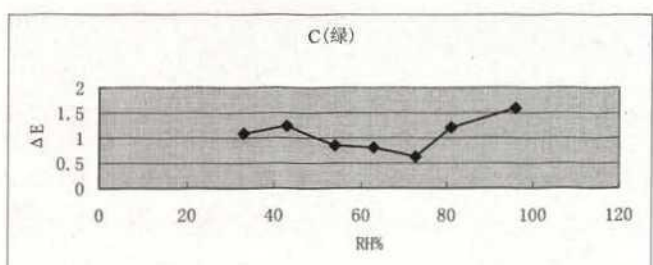
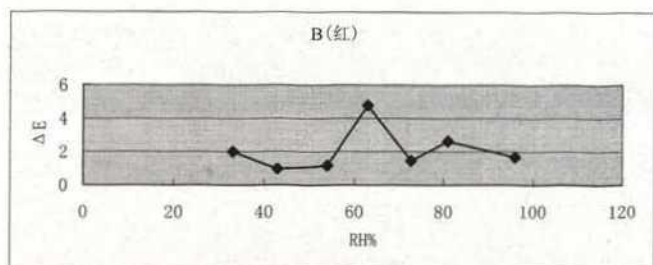
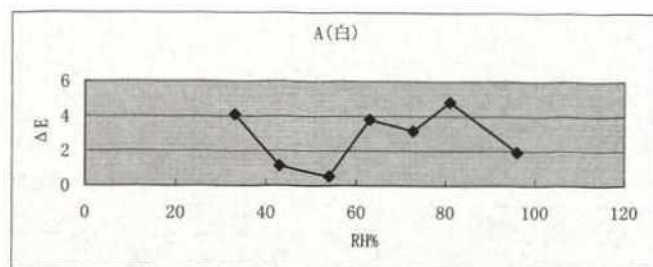


Fig. 1. Relation scheme of ΔE -RH % under room temperature and sunlight (84 days).

图 1. 室温、光照下的 ΔE -RH %关系图(84天)。

2.2.4 结果讨论

2.2.4.1 综合分析图 1、图 2 得到湿度对 ΔE 影响。

白色颜料

(1) 由图 1A 所知, 在光照条件下, 不同湿度导致色度不同, 在较干环境中(RH %在 33-55 %), 随 RH %增大而 ΔE 减小, 在 RH %达 55 %时, ΔE 为最小, 在高湿环境中(RH % = 55-81 %), 总的趋势是 ΔE 随 RH %增加而增大, 在 97 %接近饱和湿度时, ΔE 反而大大降低。

(2) 由图 2A 可知, 在无光照射时, 除 97 %湿度时产生霉变, 引起强烈色变外, ΔE 随 RH %增大而缓慢上升。

综上所述, 选择 RH %在 44-55 %变化最小。

红色颜料

由图 28 知, ΔE 随 RH %的变化与白色颜料基本相同, 在 RH %为 33-81 %时 ΔE 值变化不明显, 只是在 97 %时, 由于霉变而导致 ΔE 的突变。所以, 在 44-55 %仍变化较小。

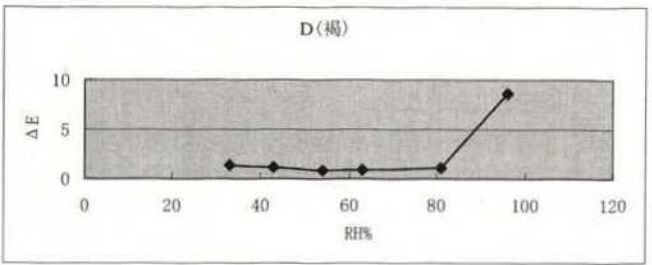
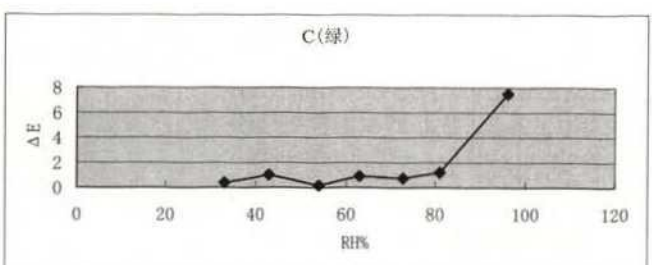
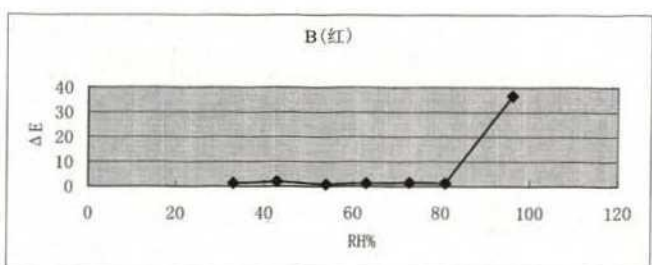
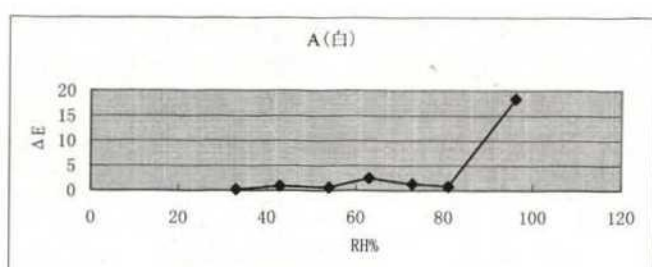


Fig. 2. Relation scheme of ΔE -RH % under temperature of 30 °C and without sunlight (63 days).

图 2. 30 °C 时, 无光照的 ΔE -RH %关系图(63天)。

绿色颜料

在图 2C 中, 33-81 %的湿度区间内, ΔE 值基本不变, 在高湿条件下, 由于紫外线的杀菌防霉作用, 使图 1C 没有太大的变化, 而图 2C 则 ΔE 巨变, 因此, 湿度范围在 44 - 81 %范围内, 对绿色颜料亦适用。

褐色颜料

湿度与光照对 ΔE 值影响, 与绿色类似。

2.2.4.2 影响彩绘颜色变化的因素很多, 在洁净环境中, 忽略化学物质和灰尘的破坏作用, 其色变主要是受光照和环境湿度的影响。

(1) 对光敏感的颜料, 特别是紫外线, 将使颜料发生光化学反应。以铅丹为例:

当在紫外光照射下, 铅丹吸收光能变成激发分子 $Pb_3O_4^*$, 从而具有较高的能量, 降低了反应活化能, 使得原来不易发生的反应可能发生。在湿度较高时, 单位体积里含

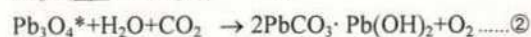
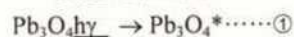
有的水份较多,就使得水分子和激发态的 $Pb_3O_4^*$ 分子碰撞的机会增大,从而发生反应。干燥条件下,水份少,碰撞机会减小,难以发生反应,铅丹不变色。但湿度太高,虽然水分多,且单位体积水分子浓度高,吸收紫外线也越多。实验结果如表 5:

RH %	254 nm 紫外线辐照度 ($\mu\text{w}/\text{cm}^2$)	420 nm 紫外线辐照度 ($\mu\text{w}/\text{cm}^2$)
97	4.8	20.1
66	5.7	29.8
33	5.9	33.4

表 5. 不同湿度的紫外线。

因此,高湿(例如 97%湿度时),由于水分吸收紫外线太多,使得穿过空气到达颜料表面的紫外线辐照度降低,阻止了激发态 $Pb_3O_4^*$ 的生成,故也难以发生变色反应。

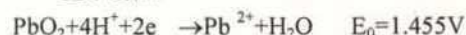
变色过程应是:



反应①实际上是光化学反应,必须在光照下发生。

反应②是在高湿条件,水和空气中的 CO_2 参与的氧化还原反应。其依据是:铅丹可以看成由 PbO 和 PbO_2 组成。由铅丹变成铅白可看成是 PbO_2 被还原生成了 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 。

查手册知:



根据 $\log K_{SP}(PbCO_3) = -13.13$, 由公式算出 $E^0_{PbO_2/PbCO_3} = 1.685V$, 并且光照使 $Pb_3O_4(PbO_2)$ 活化,反应②越易向右进行,使 $PbO_2/PbCO_3$ 电对的电位变得更正,因此 PbO_2 足以使水分子氧化,本身被还原成二价铅,再和空气中的 CO_2 结合,生成 $PbCO_3$ 。

由此分析,实验中白色和红色两种彩绘的色变,由于发生了以上的光化学反应,使其 ΔE 值起伏较大,即色变最显著。

(2) 在没有光照条件下,湿度对颜色变化影响不大,只是在接近饱和湿度时,由于霉变使 ΔE 值增大。

在光照条件下,湿度对颜色变化影响很复杂。一方面,湿度增加,色差增大;另一方面,湿度增加,对紫外线吸收增多,减小了光线的破坏力,因而,色差反而减小,两者的综合影响,决定了对颜色改变的程度。

由此实验亦可看出,对光敏感的红白两种颜料均有此规律。看图 3。

对光稳定的褐、绿两种颜料,在很宽范围 RH % 不影响色差,只在十分潮湿环境中,由于霉变而强烈改变其 ΔE 值。

通过以上讨论,确定区间湿度为 44-55%, 这样既防止了干燥条件下彩绘的剥落,又防止了高湿条件下,彩绘长霉,并且在此 RH % 范围时彩绘的色彩的改变最小。



Fig. 3. Change of polychromy under different humidity. Top: RH 81 %; Below: RH 43 %

图 3. 不同湿度下的彩绘色变情况。

左图: RH81 % ; 右图: RH43 %。

2.3 青铜器的腐蚀

2.3.1 腐蚀条件的选择

青铜器腐蚀的基本条件是潮湿环境、可溶性氯化物和氧化气氛。

可溶性氯化物是加速青铜器腐蚀的主要因素。本文对处理好的样品浸泡于不同浓度的氯化钠溶液中,进行液相腐蚀,以光度法测其腐蚀速度。如表 6 和图 4。

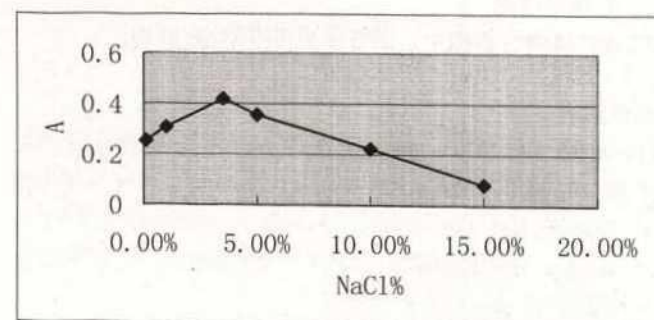


Fig. 4. The content of NaCl and time of corrosion . (A = absorbance)

图 4. NaCl 百分含量与腐蚀速度(吸光度以 A 表示)。

由图知,3% NaCl 溶液,青铜器腐蚀率最高,所以本实验选择了 3% 的 NaCl 溶液加速腐蚀试验。作者近来研究了青铜器的腐蚀机理³。认为大气污染是青铜器腐蚀的重要因素。并测定了秦陵地区的大气状况,如表 7。

NaCl %	0.1 %	1.0 %	3.5 %	5 %	10 %	15 %
1	0.23	0.29	0.41	0.34	0.20	0.07
2	0.25	0.29	0.42	0.37	0.23	0.08
3	0.28	0.34	0.43	0.36	0.24	0.10
平均值	0.253	0.306	0.420	0.356	0.223	0.083

表 6. 不同浓度 NaCl 腐蚀溶液的吸光度(A)

次数	项目	SO ₂ (mg/m ³)	No _x (mg/m ³)	降尘 (T/km ² ·月)
1		0.057	0.078	26.45
2		0.059	0.080	26.48
3		0.053	0.082	26.60
	均值	0.056	0.080	26.50

表 7. 秦陵地区大气监测结果

RH %	33	43	54	63	72.8	81	96
ΔM(mg)	4.1	5.1	5.1	15.0	32.0	40.1	48.5

表 8. 不同湿度下样品的失重量

RH %	33	43	54	63	72.8	81	96
1	0.20	0.20	0.24	0.32	0.46	0.50	0.58
2	0.21	0.23	0.26	0.29	0.47	0.53	0.54
3	0.19	0.20	0.25	0.28	0.46	0.51	0.56
平均值	0.20	0.21	0.25	0.30	0.46	0.52	0.56
Cu ²⁺ 含量 (μg/ml)	13.5	15.0	17.5	21.5	34	39.5	42.5

表 9. 不同湿度下腐蚀溶液的吸光度

RH %	33	43	54	63	72.8	81	96
Cu ²⁺ 含量 (μg/ml)	13.5	14.5	18.1	22.2	33.1	36.5	39.0

表 10. 不同湿度环境中腐蚀溶液的 Cu²⁺含量(AAS)

RH %	33	43	54	63	72.8	81	96
ΔM(mg)	5.0	6.1	6.3	29.0	35.1	47.3	62.0

表 11. 不同湿度下的失重

表 12. 不同湿度下产物的 Cu²⁺含量

RH %	33	43	54	63	72.8	81	96
A	0.255	0.270	0.295	0.475	0.485	0.535	0.585
Cu ²⁺ 含量 (μg/ml)	18	19.0	21.0	35.5	36.5	40.5	44.8
AAS 分析 Cu ²⁺ 含量(μg/ml)	15.6	17.4	19.5	31.0	36.5	38.5	44.7

2.3.2 青铜样品在酸性条件下模拟试验

A) 重量法: 将样品在设定环境中放置两周后, 观测腐蚀失重后与 RH % 的关系, 如表 8 所示。

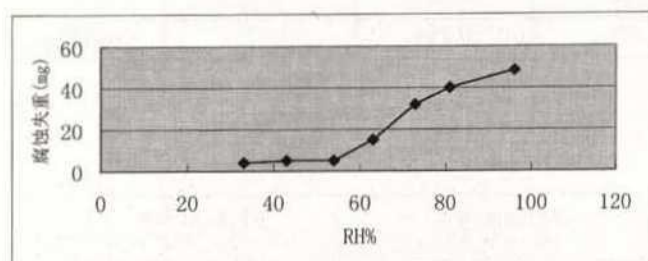


Fig. 5. Relation of time of corrosion to ΔM and to RH % (weight method).

图 5. 腐蚀速度与 ΔM 与 RH % 的关系(重量法)。

B) 分光光度法: 将收集到的腐蚀液用光度法测 Cu^{2+} 含量。如表 9 和图 6。

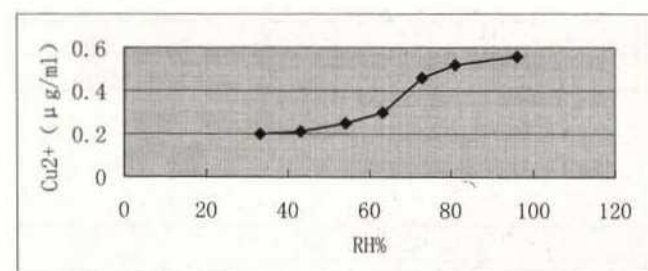


Fig. 6. Relation of time of corrosion A % to RH % (spectrophotometric method).

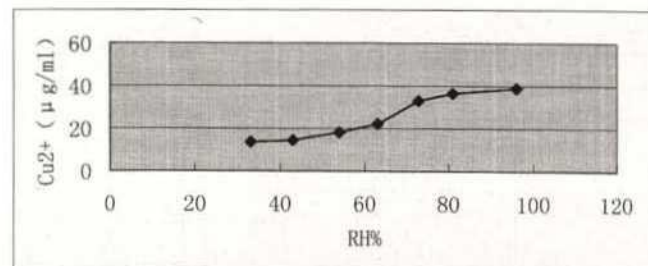
图 6. 腐蚀速度 A % 与 RH % 关系(分光光度法)。

C) 原子吸收法

将腐蚀产物收集于 25ml 比色管中, 用 AAS 法测定如表 10 和图 7。

Fig. 7. AAS Analysis Cu^{2+} content.

图 7. AAS 分析 Cu^{2+} 含量。



2.3.3 样品在 NaCl 溶液中的腐蚀

同样用重量法、光度法、原子吸收度, 观察腐蚀结果, 如表 11 和图 8、表 12 和图 9、图 10 表示。

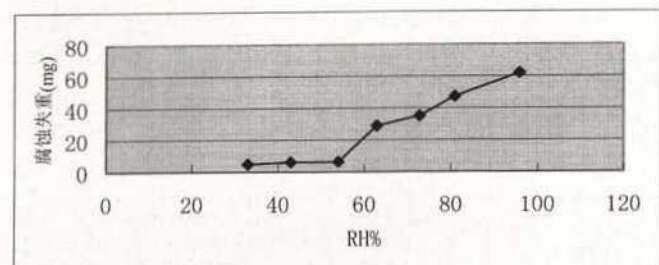


Fig. 8. Relation of time of corrosion to RH % (weight method).

图 8. 腐蚀速度与 RH % 关系(重量法)。

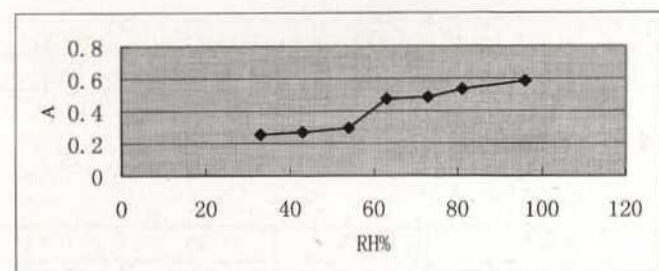


Fig. 9. Relation of time of corrosion to RH % (spectro photometric method).

图 9. 腐蚀速度与 RH % 关系(光度法)。

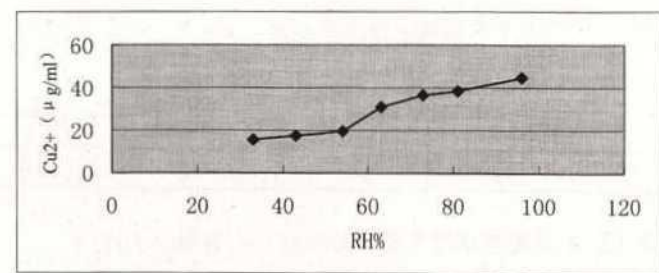


Fig. 10. Relation of time of corrosion to RH % (AAS method).

图 10. 腐蚀速度与 RH % 关系(AAS 法)。

2.3.4 气相腐蚀实验

亦采用重量法、光度法观察腐蚀速度, 如表 13 和图 11、表 14 图 12。

表 13. 腐蚀速度与湿度关系。

RH %	34	46	58	75	96
0.1 % SO_2 存在时 $\Delta M(\text{mg})$	1.1	1.1	1.2	2.9	4.0
0.1 % SO_2 及 3 % NaCl 存在时 $\Delta M(\text{mg})$	1.2	1.2	1.6	3.5	4.8

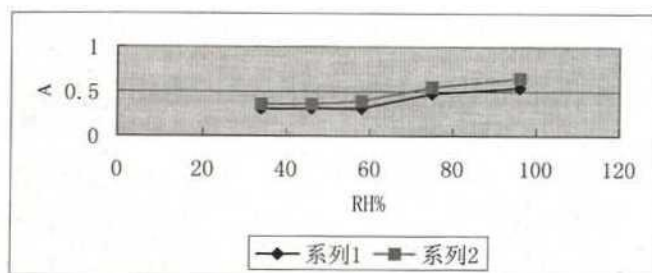


Fig. 11. Relation* of time of corrosion to RH % (weight method). In series 2 are 3 % NaCl. In series 1 there aren't 3 % NaCl.

图 11. 腐蚀速度与 RH % 关系* 重量法。
系列 2 有 3 % NaCl 存在, 系列 1 无 3 % NaCl 存在。

RH %	34	46	58	75	96
0.1 % SO ₂ 存在时腐蚀产物(A)	0.305	0.306	0.310	0.475	0.540
0.1 % SO ₂ 及 3 % NaCl 存在时腐蚀产物(A)	0.356	0.357	0.392	0.550	0.650

表 14. 不同腐蚀条件下溶液的吸光度(0.1 % SO₂)。

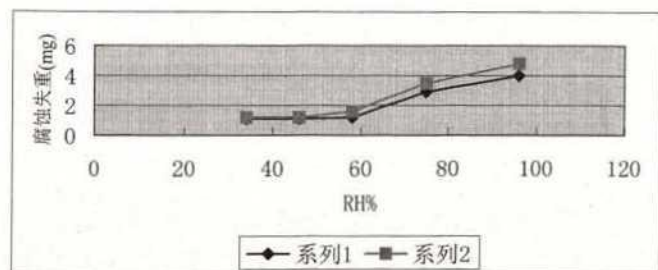


Fig. 12. Relation* of tempo of corrosion to RH % (spectrophotometric method). In series 2 there are 3 % NaCl. In series 1 there aren't 3 % NaCl.

图 12. 腐蚀速度与 RH % 关系(分光光度法)。
系列 2 有 3 % NaCl 存在, 系列 1 无 3 % NaCl 存在。

2.3.5 结果讨论

1) 由 Cu₂O 生成粉状锈的过程较为缓慢。但在酸性条件下及 Cl⁻ 存在下可发生此种反应, 当湿度大于 66 % 时, 这是能够溶解氯化钠所需湿度, 此种转化有一突跃值, 表明 Cl⁻ 直接破坏了氧化亚铜层。

2) 通过模拟实验可知, 青铜在没有外来电解质作用时, 主要受氧的缓慢作用生成 Cu₂O, 在酸性条件下, Cu₂O 则随环境湿度的变化逐渐转变为氯铜矿(粉状锈)。此种转变在相对湿度 70 % 时有一突跃, 这一方面是由于青铜吸附水膜所致; 另一方面由于 H⁺ 的存在, 使 Cu₂(OH)₃Cl 更易生成。

大气腐蚀时, 当相对湿度小于 50 % 时, 此时的液膜厚度不足以实现氧化还原过程, 因而腐蚀程度小。当相对湿度大于 70 % 时, 氧通过液膜传递到金属表面的速度很快, 加速了腐蚀。

3) 在 SO₂ 浓度一定的条件下, 温度和湿度是影响青铜腐蚀的重要因素。温度的影响主要是水蒸汽的凝聚, 凝聚水膜中各种腐蚀性气体和盐。当相对湿度低于金属临界相对湿度 (<65 %) 温度对腐蚀的影响很小, 而当相对湿度达到金属临界相对湿度时, 温度的影响很大。

3. 结论

1) 研究了相对湿度、光照和彩绘色变之间的关系。在无光照情况下, 湿度对彩绘色变影响不大。只有在高湿情况下, 由于霉变而影响 Δ 值。而在有光照时, 由于湿度和紫外线间的一定关系, 对光敏感的含铅颜料(红、白), 湿度应控制在 44 %-55 % 范围内。对于褐、绿两种适应湿度范围较宽的颜料来说, 中等湿度下, 其色变值 ΔE 亦较小。

2) CuCl 是极不稳定的化合物, 它可以在水蒸汽、氧气、酸性条件下, 转变化氯铜矿和副氯铜矿 [Cu₂(OH)₃Cl], 通过 XRD 分析可知: 随相对湿度的增大, Cu₂(OH)₃Cl 的衍射峰, 强度也增大, 在相对湿度 72.8 % 左右时, 转变有突跃值。

3) 在 20° C 和通常在大气压下, 湿度大于 63 % 时, NaCl 将与 Cu₂O 作用而生成 CuCl₂·Cu(OH)₂, 此种作用亦随相对湿度的增大而加剧, 因此, 青铜器文物腐蚀层表面粘附的氯化物, 会对 Cu₂O 起破坏作用。

4) 在模拟实验中, 当 pH 值较低时, 粉状锈生成趋势强, 速度随相对湿度增大而增大; 临界相对湿度值在 70 % 左右。在有吸湿性盐类存在的情况下, 由于 Cl⁻ 的大量存在而加剧, 且腐蚀途径有所改变, 致使临界相对湿度有所降低(60-70 %), 促使锈蚀更易产生, 程度加剧。

5) SO₂ 对青铜腐蚀的影响, 主要由于它在吸附水膜下参加了阳极的去钝化作用。在模拟大气 SO₂ 含量的气相腐蚀实验中, 青铜样品的腐蚀随温度的升高而加剧, 随湿度的增大而加速。

注:

1. 文葆:《文物保护技术》, 6, 51 (1991)。
2. Handbook of Chemistry and Physics (下册), 1596-1601 (1953)。
3. 程德润:《西北大学学报》, 1, 30 (1989)。

The Polychromy of the Bronze Chariots from the Mausoleum of Qin Shihuang

The bronze chariot unearthed from Qin Shihuang's mausoleum is eulogised as "the champion of bronze wares", for it is the biggest of its kind ever unearthed in China. Its surface is painted with mineral pigments whose major colours are white, red, green, etc. The brilliant patterns effected with the colours truly reflect the original look of the chariot. After being excavated, the paint layer began to peel off due to the sudden fluctuation of temperature and humidity. Very important here is an ideal environment to protect the chariot after a careful analysis of the pigment ingredients, a careful study of how the bronze alloy eroded and the paint layer has changed under different simulated conditions has taken place.

Simulated experiments show that the fading of colour is related to environmental humidity, the ultraviolet illuminant and the pigment variety. The chromatic aberration value (DE) of 4 pig-

ments under different humidities determines the best humidity range of 44 to 55 %.

The corrosion products of the chariot have been analyzed by X-ray diffraction, which reveals that CuCl is the key factor of bronze ware corrosion. The three basic conditions that influence the corrosion are (1) damp environment (2) oxidised atmosphere and (3) soluble chlorides. A series of experiments have been done to determine the suitable temperature and humidity in which CuCl and Cu_2O changes into powder rust. Simulated experiments tested the correlation between the corrosion speed and the change of external conditions. Sample bronze wares were put under 7 kinds of surroundings of different humidity. As a result, the suitable natural conditions have been suggested for the preservation of bronze wares.