

文章编号:1005-1538(2018)06-0048-05

郑韩故城出土战国晚期铁器腐蚀产物分析

王淡春¹, 罗武干^{2,3}, 蔡全法⁴, 宋国定^{2,3}, 王昌燧^{2,3}

(1. 安徽博物院, 安徽合肥 230071; 2. 中国科学院大学考古学与人类学系, 北京 100049;
3. 中德人类演化与科技考古联合实验室, 北京 100044; 4. 河南省文物考古研究院, 河南郑州 450000)

摘要: 为了分析郑韩故城遗址出土战国晚期铁器的锈蚀产物类型, 采用X射线衍射和金相显微观察等现代科技手段, 对郑韩故城遗址内仓城铸铁遗址出土的13件样品进行综合研究。通过分析比较样品间的锈蚀程度, 发现铁质文物的锈蚀机理复杂, 成分多样; 一些锈蚀产物中出现明显的分层, 锈蚀不均; 部分铁器中还存在着活性锈蚀物, 其保存状态与金相组织有着密切关系。

关键词: 郑韩故城; 铁质文物; 锈蚀产物分析

中图分类号: K876.42 **文献标识码:** A

0 引言

郑韩故城遗址, 位于今河南省新郑市区周围。春秋战国时期, 该地曾作为郑国、韩国的政治、经济中心长达540年之久。1964年至今, 河南省文物考古研究所在郑韩故城展开过多次勘察和发掘, 发掘表明, 遗址依黄水河(古溱水)和双洎河(古洧水)两岸的地势筑成, 呈不规则长方形, 以中部南北向隔墙为中心, 遗址分为内城与外郭城^[1], 内部形制包括城墙、宫殿区、墓葬、手工业作坊等。

遗址东城仓城村以南地区, 有一处战国晚期的韩国铸铁作坊, 面积约4万平方米, 地势北高南低, 内有脱碳炉、烘范窑、通风道等一批铸铁遗迹以及铸铁陶范、铁器、铁渣等相关遗物。出土铁器中以农具居多, 其次为兵器、工具, 可见其是一处以铸造农具为主的铸铁手工业作坊遗址, 为研究战国晚期韩国冶铁技术提供了宝贵的实物资料。

郑韩故城出土的铁质文物, 从形态上观察, 表面均有一层或几层锈蚀物, 有些甚至已完全锈蚀、严重变形, 难以辨别器型。本研究选取13件仓城铸铁遗址出土的战国晚期铁器锈蚀样品, 拟通过形态学观察、X射线衍射及金相显微分析等方法探讨其锈蚀种类及机理。

1 样品介绍及测试方法

1.1 样品介绍

样品由河南省文物考古研究院新郑工作站提供, 选自郑韩故城仓城铸铁遗址出土的铁器残片, 共计13件, 文化性质为战国晚期韩国遗物。13件锈蚀产物中, 9件保存有铁基体的组织, 4件已完全锈蚀(表1)。

1.2 测试方法

1) 金相分析。金相学是研究金属或合金内部结构的一门科学。运用上海金相机械设备公司生产的XQ-1型金相试样镶嵌机, 将选取的9件有铁质基体的样品, 镶嵌于树脂内, 经预磨抛光后, 用4%硝酸酒精溶液浸蚀, 再放入日本奥林巴斯公司生产的BX-51型金相显微镜下观察它们的金相结构。

2) X射线衍射。X射线衍射是物相分析的常用方法。测试前, 将样品上的锈蚀产物先刮取下来, 放入研钵中研细至约200目后上机测试。本次分析采用MXAL-II型X-射线衍射仪, 实验条件设置为: 电流30mA, 电压30kV, 扫描速度4°/min, 发散狭缝1°, 接收狭缝0.3°, 防散射狭缝1°。分析结束后, 采用MDI JADE 5.0 X射线衍射分析软件进行数据处理。

收稿日期: 2017-05-02; 修回日期: 2017-08-07

基金项目: 国家社科基金项目资助(17XKG003), 国家留学基金委项目资助(201404910198), 中国科学院科技史青年人才研教特别支持项目资助(2015)

作者简介: 王淡春(1990—), 女, 2018年起就读于安徽大学考古专业, 博士生。安徽博物院馆员, E-mail: wangdanchun90@163.com

通讯作者: 罗武干(1981—), 男, 中国科学院大学, E-mail: xiahua@ucas.ac.cn

表 1 仓城铸铁遗址出土铁器锈蚀产物分析结果

Table 1 Analysis result of the corrosion products of the iron wares excavated from the Cangcheng Site

样品号及名称	出土编号	取样部位	样品材质	锈蚀产物表现	分析结果
1 刀	T2①:189	刀尖	铸铁脱碳钢,部分区域经渗碳处理	保存状况一般,锈蚀近半。外部为黄褐色薄片,内为黑褐色致密	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
2 铤	T1 扰 70 号	刃部	铸铁脱碳钢,并经锻打处理	保存状况良好。外部为红褐色薄片,中间为黑褐色致密	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
3 凿	T2①:54	残断处	白心韧性铸铁	保存状况一般。黑褐色	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$, 石英
4 铁锄	T1 扰 60	残断处	未知	已完全锈蚀。锈蚀产物已矿化,外部为黄褐色,中间为黑色致密	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
5 铁钁	T2(一):132	残断处	未知	已完全锈蚀。黑色层状	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
6 铁铲	H3:88	残断处	未知	已完全锈蚀。外部为黄褐色,中间为黑色致密	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, 石英
7 板材	T1 扰 66 号	残断处	白心韧性铸铁,边部为熟铁	保存状况一般。黑色片状	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
8 铁锄板	T1①:220	边部凸棱脊处	黑心韧性铸铁	大多已锈蚀,仅残留有极少量的铁基体。黑褐色致密	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
9 削	T2①:220	削柄	白心韧性铸铁	保存状况一般,仅半已锈蚀。黑褐色致密,已矿化,无突起物。	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, $\beta - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
10 铁锄片	H3:91	残断处	未知	黑色层片状,质地较疏松。	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
11 条材	T2 扰一层 29 号	残断处	铸铁脱碳成熟铁	保存状况良好,表面有锈蚀,无凸起。黑色致密	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , 石英
12 小铁环	T1 扰:74	残断处	脱碳铸铁	保存状况良好,表面少许锈蚀,锈蚀物有凸起。黑褐色致密	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 石英
13 铁削	T2①:114	残断处	脱碳铸铁,边部已成亚共析钢	保存状况好,表面有少许锈蚀。黑褐色致密	不详

2 实验结果与讨论

实验结果见表 1。结果表明,郑韩故城战国晚期铁器的锈蚀产物主要是 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ (针铁矿)、 Fe_3O_4 (磁铁矿)、 $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$ (纤铁矿)、 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿),T2①:220 中还发现有 $\beta - \text{FeO}(\text{OH})$ 。所有样品中均含有石英,应系埋藏环境所致。13 件样品中 9 件残留铁基体,金相显微观察发现,其材质多样,包括 3 件白心韧性铸铁、1 件黑心韧性铸铁、3 件铸铁脱碳钢(其中 1 件脱碳成熟铁)、2 件脱碳铸铁。

2.1 铁器锈蚀机理

铁的化学性质活泼,易被锈蚀。影响铁质文物锈蚀的因素很多,主要包括自身材质和外在环境两方面。从自身材质看,含碳量多少、冷凝速度快慢、熔融温度高低、锻打次数的多寡、铸造器物的薄厚都会造成合金组织结构的差异,表现出不同的物理化学性质^[2]。这些合金组织结构极为复杂,在内部形成不同程度的微孔和腐蚀通道;同时,铁器中金相组

织的差异,又会引起电化学腐蚀。土壤的电阻率、含氧量、温湿度、pH 值、可溶性盐等外部因素都会影响其腐蚀过程。如:水在铁器表面形成电解质,加速锈蚀^[3]。可溶性盐不仅会形成电解质,同时 Cl^- 和 SO_4^{2-} 会直接与铁发生反应导致锈蚀,RGUER S 还发现 Cl 元素的存在有加速腐蚀的作用^[4]。虽然埋藏环境中存在众多因素影响铁器锈蚀,但长期埋藏于地下,反应会逐渐达到平衡,器物表面也会形成一些较为稳定的化合物。然而铁器出土的一瞬间,外在环境剧变,由地下的缺氧环境转变为富氧环境,某种程度上,又加速了铁质文物的继续腐蚀。

2.2 制作工艺与锈蚀的关系

郑韩故城的铁器样品,埋藏环境相同,但锈蚀的程度及其形态、物相却有所差异,这与器物本身的金相组织有着很大的关系。铁质文物主要由碳铁合金组成,组织中的铁和石墨,构成一个典型的腐蚀电池,按照阴极极性大小为石墨 > 渗碳体 > 莱氏体 > 珠光体 > 铁素体^[5]。铁器材质的不同,所发生的选择性腐蚀类型也会存在差异。研究发现:铁质文物

腐蚀易发生区域是制作时产生的缺陷处,如缩孔、疏松、夹杂物集中部位^[6]。

白口铁系室温下铸造而成,冷却速度快,合金为带有微孔的疏松组织,不利于文物的保护。白口铁中的渗碳体分布不均匀,合金表面含量大于内部含量,同时在铁器的表面又会形成一层相当于膜的保护层,使其具有较好的耐腐蚀性。样品 T1 扰:74 小铁环和样品 T2①:114 铁削基体为共晶和过共晶的莱氏体组织,金相中存在大量的渗碳体,虽然已经两千多年的埋藏,但在保存状况上明显优于其他样品。仓城遗址中出土的铁器,经金相观察,制作工艺上均经过铸后退火脱碳处理,大多样品已脱碳至展性铸铁或铸铁脱碳钢。白口铁在退火脱碳过程中,经过长时间高温,渗碳体会逐渐分解为铁素体和石墨。石墨属六方晶格,面与面之间的距离较大,结合力小。因此无论是团絮状还是片状石墨,层状的结构分布使层与层之间存在裂缝和孔洞,成为土壤埋藏环境中 O_2 、 H_2O 和可溶性盐进入铁器内部的通道,抗腐蚀能力差。样品 T2①:54、T1 扰 66 号、T1 ①:220 均为展性铸铁,保存状况一般,铁基体已腐蚀近半。特别是黑心韧性铸铁 T1 ①:220,保存情况极差,仅在较厚的凸脊处残留少许铁基体。根据文献调研,战国晚期黑心韧性铸铁数量极少,由此推测,可能由于铁素体+石墨的金相组织抗腐蚀能力差,导致具有这种金相组织的铁质文物难以保存。退火至铸铁脱碳钢结构的铁器(如样品 T1 扰 70 号),因大部分石墨已经消除,抗腐蚀性能较好,加之后期加工过程中,大多又经多次锻打,气孔较少,利于保存。

2.3 锈蚀层稳定性分析

郑韩故城的锈蚀产物主要包括 $\alpha - FeO(OH)$ (针铁矿)、 Fe_3O_4 (磁铁矿)、 $\gamma - FeO(OH)$ (纤铁矿)、 $\alpha - Fe_2O_3$ (赤铁矿)。其中 $\alpha - FeO(OH)$ (针铁矿)、 Fe_3O_4 (磁铁矿)、 $\alpha - Fe_2O_3$ (赤铁矿)是无害锈,具有较好的热稳定性,性质稳定,不易水解。 $\gamma - FeO(OH)$ 和 FeO 是有害锈,结构疏松不稳定,不仅会导致腐蚀的循环进行,同时也会使铁器表面体积膨胀,呈现不同程度的变形。

锈蚀物中的氧化物,有 $\alpha - Fe_2O_3$ 、 Fe_3O_4 和 FeO 。铁的氧化物一部分由铁基体氧化而成;同时,在湿润的含氧环境中,电化学反应生成的 $\alpha - FeO(OH)$ 、 $\gamma - FeO(OH)$,会脱水形成 Fe_3O_4 、 $\alpha - Fe_2O_3$ 。 $\alpha - Fe_2O_3$ 是自然界中常见矿物,腐蚀过程中,不是由铁直接(一次)氧化而成,而需经二价铁离子进一步氧化^[7]。当铁接触到氧气,生成 FeO 。 FeO 具有不稳

定的立方结构,晶格中有很多铁离子的空位,会继续同氧气反应进而生成磁性的 Fe_3O_4 ,再经氧气长期反应,二价铁离子逐渐全部转变为三价铁离子,形成 $\alpha - Fe_2O_3$ 。X 射线衍射结果可知,除 6 号样品铁铲外,其它铁器锈蚀物中均含有 Fe_3O_4 。这种磁铁矿是尖晶石型立方结构,相对于 $\gamma - FeO(OH)$ 和 FeO 而言、性质较稳定,对铁器有一定的保护作用。部分锈蚀物中有 FeO ,说明有些 FeO 并未完全转变为 Fe_3O_4 。样品 T1 扰 66 号、T2①:189、T1 扰:74 中存在 $\alpha - Fe_2O_3$,但含量不多,可见 Fe_3O_4 极大部分并未转变为 $\alpha - Fe_2O_3$,可能仅表面一层转变成 $\alpha - Fe_2O_3$,而正是这层薄氧化膜,起着与外界隔绝、不再继续氧化的作用^[8]。

郑韩故城出土铁器锈蚀物中的氢氧化物,有 $\alpha - FeO(OH)$ 、 $\gamma - FeO(OH)$ 、 $\beta - FeO(OH)$ 。所有样品中均发现 $\alpha - FeO(OH)$,部分含有 $\gamma - FeO(OH)$,仅 9 号样品铁削中发现少量 $\beta - FeO(OH)$ 。当铁器处于含有电解质的潮湿环境下,便会发生电化学反应,与氧气和水首先生成较为疏松的活性铁锈 $\gamma - FeO(OH)$,附着在铁器表面。因其性质活泼,很难在铁器表面形成附着力强、致密稳定的保护层,会进一步转化为稳定的 $\alpha - FeO(OH)$ 和 Fe_3O_4 。根据 X 射线衍射结果,仍有部分铁器锈蚀产物中含有 $\gamma - FeO(OH)$ 有害锈,并未完全转化为稳定的锈蚀层。但值得注意的是,在样品 T1 扰 60、T2(一):132、H3:88、H3:91 这些已完全锈蚀的铁质样品中未发现 $\gamma - FeO(OH)$,均是性质较为稳定的 $\alpha - FeO(OH)$ 和 Fe_3O_4 。由此推断,部分样品中 $\gamma - FeO(OH)$ 的存在,可能由于残留的铁基体露出表面,进而跟大气中的氧和水进行反应,再次形成 $\gamma - FeO(OH)$ 。9 号样品中出现的少量 $\beta - FeO(OH)$ 需要引起文保工作者的特别关注,我们知道 $\beta - FeO(OH)$ 为单斜晶系^[9],只有环境中的 Cl^- 离子浓度很高时,才会形成 $\beta - FeO(OH)$,多出现于水下铁质文物的锈蚀产物中。 $\beta - FeO(OH)$ 产生于金属与锈层的交界面上,晶粒向纵深方向伸长,导致金属表面薄锈层变成碎片;当相对湿度升高时, $\beta - FeO(OH)$ 中的 Cl^- 易和环境中的 OH^- 发生交换,造成铁器发生循环腐蚀^[10]。因此, $\beta - FeO(OH)$ 对铁质文物保存非常不利,在文物保护过程中需及时去除。

2.4 铁器锈层分析

由于土壤埋藏环境的特殊性,铁质文物存在许多不均匀锈蚀^[11]。样品 T2①:189、T1 扰 70 号、T1 扰 60、H3:88,从形态看,均有多层锈蚀,表现为外部

黄褐色,质地较疏松;内部黑色,质地较致密,矿化程度高。其中样品 T2①:189 和 T1 扰 70 号在黑色锈蚀物内仍残留有铁基体,且不同锈蚀物之间分界明显。

本工作再次对样品 T2①:189 和 T1 扰 60 的锈蚀物分层取样,分别进行 X 射线衍射分析。实验结果(表 2)表明:T2①:189 样品外部黄褐色锈蚀物相主要是 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ 和 SiO_2 ,中心黑褐色锈蚀物相主要是 Fe_3O_4 和 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ 。样品 T1 扰 60 外部黄褐色锈蚀物物相主要是 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ 和 SiO_2 ,内部黑色锈蚀物的物相主要是 Fe_3O_4 、 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ 、 FeO 。可见,外部较疏松的黄褐色锈蚀产物除了由埋藏带入的二氧化硅外,主要是呈黄褐色的 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$,系 $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$ 转化成的稳定锈层,且已全部转化,附着在样品的最外部。内部

的黑色成分虽有少量的 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$,但大多是 Fe_3O_4 和 FeO 。方铁矿(FeO)是铁和氧反应生成的不稳定氧化物,存在于 T1 扰 60 锈蚀物中,表明 FeO 还未完全转化为稳定的 Fe_3O_4 。这种不同结构锈蚀物分层的形成,原因较为复杂。一般认为,在地下埋藏过程中,铁器的外表面由于长期跟土壤中氧气和水接触,外层的有害成分 $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$ 在水和氧气的促成下逐渐转换为性质较为稳定的 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ 。内层虽然水和氧气较难渗入,但因铁基体的存在,进一步发生电化学腐蚀 $2(\gamma - \text{FeO}(\text{OH})) + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,生成磁铁矿。鉴于磁铁矿性质稳定且结构致密,对铁起着保护作用,可以阻隔铁基体同外部的 $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$ 进一步反应。

表 2 样品 T2①:189、T1 扰 60 层状锈蚀物情况

Table 2 Introduction to the stratified corrosion products on Sample T2①:189 and T1:60

出土编号及名称	测样部位	锈蚀产物表现	分析结果
T2①:189 刀 (图 1)	外部黄色锈蚀物	黄色,近表面处有凸起	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, 石英
	内部黑褐色锈蚀物	黑褐色,已矿化	Fe_3O_4 , $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$
T1 扰 60 铁锄 (图 2)	外部黄色锈蚀物	黄色,近表面处有凸起	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, 石英
	黑色锈蚀物	呈层状,夹于黄色锈蚀物之间,已矿化	Fe_3O_4 , $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, FeO



图 1 T2①:189 锈蚀物层状分布

Fig. 1 Stratification of the corrosion products on T2①:189



图 2 T1 扰 60 锈蚀物层状分布

Fig. 2 Stratification of the corrosion products on T1:60

3 小 结

郑韩故城出土铁器锈蚀种类丰富,主要包括 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ (针铁矿)、 Fe_3O_4 (磁铁矿)、 $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$ (纤铁矿)、 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿)。

部分铁器锈蚀不均,锈蚀物中可见明显分层,外部是以 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ 为主的黄褐色锈蚀层,内部在铁基体的参与下生成以 Fe_3O_4 、 $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ 为主的黑褐色锈层;黑褐色锈层使得铁基体同外部环境隔

绝,起到了一定的保护作用。

研究表明,铁质文物的腐蚀程度与其金相组织密切相关,不同材质的铁质文物抗腐蚀性能不一。主要表现为:共晶和过共晶的莱氏体组织器物保存状况良好;韧性铸铁腐蚀较为严重;铸铁脱碳钢具有较高的抗腐蚀性能。

郑韩故城出土的铁质文物经历近两千多年的埋藏历程,大多在土壤环境中已形成性质较为稳定的无害锈,但仍有部分样品中存在 $\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$ 、

β -FeO(OH)等活性锈蚀物。因此,有必要对相关铁质文物展开有效的保护措施,以防锈蚀的进一步循环、加剧。

致谢: 河南省文物考古研究院新郑工作站工作人员在取样过程中给予了热情帮助,在此深表感谢。

参考文献:

- [1] 河南省博物馆新郑工作站,新郑县文化馆. 河南新郑郑韩故城的钻探和试掘简报[J]. 文物资料丛刊,1980,3:62.
Xinzheng Workstation of Henan Museum, Xinzheng Cultural Center. Brief report on drilling and trial excavation of Zheng and Han states in Xinzheng, Henan Province[J]. Heritage information series,1980,3:62.
- [2] 王蕙贞,朱虹,宋迪生,等. 秦汉铁器锈蚀机理探讨及保护方法研究[J]. 文物保护与考古科学,2003,15(1):7-11.
WANG Hui-zhen, ZHU Hong, SONG Di-sheng, *et al.* Study on the corrosion mechanism and the protection methods of iron objects in Qin and Han Dynasties[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2003,15(1):7-11.
- [3] 齐迎萍. 铁器文物腐蚀与保护的研究现状[J]. 中原文物,2008(5):94-96.
QI Yin-ping. The research status of cast iron artifacts corrosion and preservation[J]. Cultural Relics of Central China,2008(5):94-96.
- [4] RGUER S, DILLMANN P. Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases[J]. Corrosion Science,2007(49):2726-2744.
- [5] 戎岩. 申明铺遗址出土腐蚀铁器的微观分析[J]. 咸阳师范学院学报,2012,27(4):87-90.
RONG Yan. Microscopic analysis of corrosion of iron relics unearthed from Shenmingpu site[J]. Journal of Xianyang Normal University,2012,27(4):87-90.
- [6] 马清林,沈大娟,永昕群. 铁质文物保护技术[M]. 北京:科学出版社,2011:55.
MA Qing-lin, SHEN Da-wa, YONG Xin-qun. The protection technology of cast iron artifacts[M]. Beijing: Science Press,2011:55.
- [7] 钱逸泰. 结晶化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1988:321-322.
QIAN Yi-tai. Crystallochemistry[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press,1988:321-322.
- [8] 黄允兰,林碧霞,王昌燧,等. 古代铁器锈蚀产物的结构特征[J]. 文物保护与考古科学,1996,8(1):24-28.
HUANG Yun-lan, LIN Bi-xia, WANG Chang-sui, *et al.* The structural characteristics of corrosion products on the ancient ironware[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,1996,8(1):24-28.
- [9] POST J E, BUCHWALD V F. Crystal structure refinement of akaganeite[J]. American Mineralogist,1991,76:272-277.
- [10] SJQGREN A, BUCHWALD V F. Hydrogen plasma reactions in a d.c. mode for the conservation of iron meteorites and antiquities[J]. Studies in Conservation,1991,36:161-171.
- [11] 李士,秦广雍. 现代实验技术在考古学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1991:87.
LI Shi, QING Guang-yong. Application of modern experimental techniques in archaeology[M]. Beijing: Science Press,1991:87.

Analysis of the corrosion products of the late Warring States Period iron wares unearthed from the City Site of Zheng and Han States

WANG Dan-chun¹, LUO Wu-gan^{2,3}, CAI Quan-fa⁴, SONG Guo-ding^{2,3}, WANG Chang-sui^{2,3}

(1. Anhui Museum, Hefei 230071, China;

2. Department of Archaeometry, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. The Joint Laboratory of Human Evolution and Archaeometry, Beijing 100044, China;

4. Institute of Cultural Relics of Henan Province, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: In order to determine the corrosion products of the late Warring States Period iron wares unearthed from the City Site of Zheng and Han States (Zheng Han Gucheng), 13 iron samples with corrosion products were studied using a variety of methods including X-ray diffraction (XRD) and metallographic microscopy. The results indicate complicated mechanisms, diverse components and obvious stratification of the corrosion products. Some iron wares also contain active corrosion products. This study also indicates that preservation states of iron wares have a close relationship with their metallographic structures.

Key words: The City Site of Zheng and Han States; Iron relics; Analysis of corrosion products

(责任编辑 潘小伦)