

青铜文物修复与保护进展

陈 颢^{1,2}, 田 建¹, 李晓帆¹, 高静铮¹, 谢云贵¹, 梁钰珠¹, 马卫军¹, 李 良², 杨学芳³

(1. 昆明市博物馆 科技保护部, 昆明 650041; 2. 云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650091;

3. 昆明医科大学 科研实验中心, 昆明 650500)

摘 要: 青铜文物作为我国古文明的象征之一, 具有极高的历史文化价值、艺术观赏价值和考古价值。对青铜文物进行保护修复研究有利于人类文化遗产的持久保藏。系统概括了青铜文物保护与修复的多种方法, 旨在为研究青铜文物保护与修复方法寻找科学依据。

关键词: 青铜文物; 修复与保护; 进展

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2013)09-0766-05

Progress in Restoration and Conservation of Bronze Relics

CHEN Hao^{1,2}, TIAN Jian¹, LI Xiao-fan¹, GAO Jing-zheng¹, XIE Yun-gui¹, LIANG Yu-zhu¹,

MA Wei-jun¹, LI Liang², YANG Xue-fang³

(1. Department of Sci-tech Protection, Kunming Municipal Museum, Kunming 650041, China;

2. School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

3. Experimental Center for Medical Science Research, Kunming Medical University, Kunming 650500, China)

Abstract: Bronze artifacts, as a symbol of China's ancient civilization, have a high historical and cultural value, artistic ornamental value and archaeological significance. Protection and restoration research of bronze artifacts are benefit to the persistent storage of the cultural heritage of mankind. This paper summarizes a variety of the protection and restoration methods of bronze relics, aims to find a scientific basis for the study and restoration methods of the bronze heritage conservation.

Key words: bronze relic; restoration and protection; progress

文物是人类创造的物质文化和精神文化的物化遗存, 我国作为世界四大文明古国之一, 历代遗留下来的文物众多。其中, 青铜文物作为中国古文明的象征之一, 涉及到人类社会活动的方方面面, 具有非常高的艺术、历史及科学价值。我国的青铜时代形成于二千年前, 历经夏、商、西周和春秋战国达 15 个世纪之久, 为人类创造了绚丽多彩的青铜文明。历史的变迁及环境的变化, 使这些历经数千年漫长岁月的工艺精湛、纹饰华美的青铜瑰宝遭受不同程度的自然因素或人为因素的影响, 其外观及结构均发生了一定的变化, 这就要求考古和文保工作者采取一定的技术方法对青铜文物进行有效合理的保

护。因此, 为了更安全更长久的将青铜文物保存下来, 也为后人能够更好的去解读、欣赏和研究青铜文物, 对青铜文物进行科学的保护修复将是当前文物保护的一项紧迫工作^[1-2]。

1 青铜文物的修复

青铜, 古称金或吉金, 为红铜和其他化学元素的合金, 因其铜锈呈青绿色, 故得其名。其主要成分为铜、锡、铅, 还含有极少量的铁、镍、锌、锰、硅、砷、磷等元素。为了博物馆展览及研究的需要, 文物保护工作者需对青铜文物进行保护修复研究, 即修复后的青铜文物应具有较好的观赏效果及历史真实性(原真性)。在修复过程中, 应本着尽量少干预的原则开展工作, 尽可能再现青铜文物原有的历史风貌及艺术价值^[3]。图 1 为云南省昆明市呈贡天子庙出土的战国(公元前 475 年—公元前 221 年)双钺形铜戈修复前后对比图。

收稿日期: 2012-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(30960460); 云南省自然科学基金(2007B0006Z)

通信作者: 陈 颢, 硕士, 316285334@qq.com



(a) 修复前



(b) 修复后

图1 战国双钺形铜戈修复前后对照图

1.1 青铜文物修复方案的制定

青铜文物在修复前必须要建立修复档案,详细记录青铜文物的分类号、类别、总号、名称、出土地、质地、完残情况、来源、尺寸、时代、形状、纹饰、锈蚀状况、修复方法及材料等。利用高清数码相机和X光照相技术,绘制出不同立面和局部的器物测绘图、病变图。拍摄青铜文物修复前后的对比照片,通过录像、拍照的方式来记录修复全过程。在青铜文物修复保护方案制定前,应根据初步观察结合科学分析所得的结果,了解所修复青铜文物的保存状况及制作工艺;要清楚掌握青铜文物的历史文化背景,并在此基础上制定出大致的可行性的保护修复方案^[1]。

1.2 青铜文物的修复

1.2.1 清洗

清洗的目的是为了更好地解读青铜文物所遗留下来的纹饰、铭文和各种铸造痕迹等历史信息。通过清除青铜文物表面不稳定的有害锈等腐蚀产物,可以恢复其表面和加工的原始面貌,展现其历史原真性,为文博等相关工作人员研究当时的社会政治、经济、文化提供最真实的最可靠的信息。青铜文物的清洗可分为机械清洗和化学清洗两种^[2]。

1.2.2 除锈修复保护

为了更好地控制青铜文物的腐蚀,国内外很多文物保护工作者和学者对青铜文物锈蚀机理进行了多方面的探索研究。要有效除去青铜文物的锈

蚀层,首要应做的就是准确测出锈蚀产物的成分,判断其是否为有害锈,同时根据青铜文物自身情况及腐蚀状态来制定处理方案,采用多种方法对青铜文物表面的有害锈进行处理,其主要处理方法包括物理除锈法及化学除锈保护法两种^[6]。

(1) 物理除锈修复保护 物理除锈保护法主要包括机械去锈、超声波和激光法。该法去锈很难将青铜文物深层的有害锈去除;此外,该法的工艺很难把握,很容易造成青铜文物本体的损坏,适用于除去青铜文物局部的锈蚀。机械法主要是使用锤子、刻刀、凿子等工具将暴露在青铜文物表面的粉状锈及下面掩盖的灰白色氯化亚铜除去。机械不能从根本上除去青铜表面的有害锈。超声波去锈法主要是利用其产生的单向力和空化作用除锈,该法只有当青铜文物的尺寸大小跟超声波波长接近时,才会产生共振现象,产生高压将附着在青铜文物表面的锈蚀层振动除去。激光去锈法是利用激光机发射的激光束瞬间产生的能量,使青铜文物表面温度迅速升高,通过光热效应使锈蚀层熔离青铜基体,该法还处于不成熟阶段,不适用大面积锈蚀层的清除^[7]。

(2) 化学除锈修复保护 化学除锈法主要包括药物法、水洗法、电化学还原法等。该法是利用化学试剂配制除锈液,将青铜文物表面的有害锈与除锈液(即连二硫酸钠溶液、柠檬酸-硫脲复配液、碳酸氢三钠溶液等)接触发生化学反应,使青铜文物表面的有害锈 CuCl 完全转化为不含氯离子的稳定产物,如 CuO 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等。化学除锈法适用于除去青铜文物表面大面积的锈蚀层,但化学药品的处理可能会伤害青铜文物本体,从而影响青铜文物的外观。水洗法是将被锈蚀的青铜文物置于去离子水或蒸馏水中浸洗(冷热蒸馏水反复清洗数次),直到检测不出氯离子为止,目的是除去青铜文物表面的污垢和可溶性的无机盐。水洗法处理过的青铜文物应该立即进行干燥,尽可能减少水分对青铜文物的危害。药物法主要包括倍半碳酸钠法、过氧化氢法、氧化银局部封闭法等,但该法的缺点是无法根除其表面上的有害锈。电化学还原法常用的金属还原剂是锌、铝,电解液为 NaOH ,该法只适用于清除青铜文物局部锈蚀层^[8]。

1.2.3 青铜文物表面缓蚀剂

到目前为止,国内外常用的对铜及铜合金具有良好缓蚀作用的青铜文物表面缓蚀剂为苯并三氮唑(即能与铜结合形成较稳定的 BTA-Cu 化合物,从

而与外界隔离开,达到阻断各种腐蚀介质给青铜文物带来新病害的目的)。因苯并三氮唑具有较大的毒性,使用时需要在通风橱内进行,最好戴防毒面具和防护手套。为了进一步阻止苯并三氮唑的升华,还需用浓度为 1.5% 的丙烯酸树脂(paraloid B72)对青铜文物的表面进行封护^[9]。

(1) BTA 和 Na_2MoO_4 胡钢等^[10]采用动电位极化法、电化学阻抗法考察了苯并三氮唑(BTA)及钼酸钠(Na_2MoO_4)复合缓蚀剂对其电化学行为的影响,并利用 X 射线光电子能谱技术对复合缓蚀剂在青铜表面形成的表面膜组成进行了分析。结果表明,在浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中,苯并三氮唑和钼酸钠复配使用具有较好的协同缓蚀效果,对青铜阳极过程的抑制作用明显增强;在苯并三氮唑和钼酸钠复合缓蚀剂的作用下,青铜文物表面形成了一层聚合物保护膜,锡、铅、钼等金属形成的氧化物沉积在聚合物保护膜表面,表面膜的致密性得到改善,其抗 Cl^- 腐蚀性能和表面膜的保护性能相对得到提高,有效保护了青铜基体。

(2) BTA- H_2O_2 祝鸿范^[11]采用局部除锈的方法,以适当比例的 BTA- H_2O_2 溶液对青铜文物进行缓蚀研究。结果表明,青铜文物锈蚀部分与 BTA- H_2O_2 溶液接触会立即有絮状物从锈蚀层缝隙处析出,未被锈蚀部位没能观察到此现象。这主要是因为锈蚀层中的氯化亚铜会与 BTA- H_2O_2 复合液中的 H_2O_2 发生剧烈的氧化还原反应,反应得到的化合物 $\text{BTA}_2 \cdot \text{CuCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 从锈蚀层孔隙内逐渐被排除。此外,苯并三氮唑还能有效防止青铜表面因过氧化而变黑的作用。

(3) 苯并三唑 于森等人^[12]采用苯并三氮唑等缓蚀剂对丙烯酸酯聚合物乳液进行改性研究。结果表明,涂有经过苯并三氮唑改性过的封护剂,其浸泡溶液经原子吸收测定铜元素的含量很低,保护效果明显较未改性涂层好;经缓蚀剂苯并三氮唑改性的防蚀封护剂随着苯并三氮唑量的增加,其保护效果明显增强。应当注意,当苯并三氮唑达到一定浓度时其缓蚀效果增强不明显。

(4) 新型缓蚀剂 青铜文物的小孔腐蚀机理早已得到了认可,小孔底部往往是阳极反应的活性区域,阳极缓蚀剂只有渗入到小孔的底部,或在强酸性的介质中形成缓蚀膜,其缓蚀效果才能得到充分的发挥。冯绍彬等^[13]在苯并三氮唑及多种其他有机缓蚀剂中加入自行研制的多元醇类钝化促进剂。结

果表明,原缓蚀剂的性能得到显著提高,在传统缓蚀剂苯并三氮唑中添加多元醇类钝化促进剂后,其缓蚀效率提高了 29.42%(原来为 68.39%)。该类缓蚀剂符合青铜文物保护的技术要求,效果良好。

1.2.4 粘接

对青铜文物常采用环氧树脂粘接修复,这是因为采用锡焊接修复,会由于局部的加热升温造成青铜文物局部金相结构发生改变,导致青铜文物所蕴藏的历史信息丢失。使用环氧树脂粘接时,根据粘接处青铜文物表面的颜色,在环氧树脂中加入一定量的矿物颜料,使胶液的颜色接近器物颜色,将调好的胶液均匀地涂在破损文物的断口处,胶液不能涂太多,将残片对接后,立即用胶带缠住粘接处,再用橡皮泥将粘接的两部分固定,防止错位,做到保持修复青铜文物的原真性^[14]。

1.2.5 补全

补全需根据青铜文物的残缺程度而定,补全所用材料必须具有可逆性、可识别性及兼容性。补全所用材料是环氧树脂,可根据青铜文物表面的颜色,在环氧树脂中加入一定量的矿物颜料,使胶液的颜色与青铜文物的颜色基本保持一致。待胶液完全固化后,用加热过的手术刀片刮掉溢到金属表面的胶液,并将胶体表面修整光滑^[15]。

1.2.6 封护

封护剂通常质量分数为 1.5% 的 Paraloid B72 的丙酮溶液。在选择封护剂时,一要与文物保存环境相适应,除了具有可逆性外,还应该具有透明性、化学稳定性、惰性 etc 特性。青铜文物表面封护是其防腐保护过程中的最后步骤,封护就是为了隔离和减缓自然环境中的各种因素对青铜文物的不利影响,最终达到延长文物寿命的目的。张晓^[16]利用复合封护剂各组分之间的协同作用,对青铜文物进行封护保护研究,结果显示其封护效果明显得到提高。

1.2.7 作旧

作旧为青铜文物修复中一项技术性很强的工艺程序,前面工序决定青铜文物修复的好坏,但其表面效果在很大程度上则是取决于作旧这道工序。只有经过作旧这一道工序才能使修复过的部分不露痕迹,其色彩和花纹等才能和青铜文物周围衔接的部分保持协调一致,根据青铜文物待修复部位的锈色情况采用多种手法(如:涂、抹、画、点泥作锈、层层施色),最终要达到的目的是做出来的“旧”与原来青铜文物本身的“旧”保持一致,做到整旧如旧^[17]。

2 青铜文物的保护

在干燥的空气介质中,铜及铜合金一般都能形成一层氧化物或硫化物保护膜。对铜及其合金表面进行的多种化学或电化学方法进行钝化处理,可以在青铜文物的表面形成一层致密稳定的保护膜(即其成分、结构和性质在很大程度上影响着青铜文物在不同环境中的抗腐蚀能力)。对青铜文物进行保护的主要目的是防腐蚀,文物保护的要求就是要做到修旧如旧,保护材料与青铜文物应具有较好的相容性,不会造成任何物理或化学的破坏,不会改变青铜文物的原貌。对青铜文物的保护一定要遵循文物保护的基本原则,尽可能多地除去青铜文物表面的有害锈及覆盖其表铭文、花纹等的各种锈层,保持青铜文物的特征颜色基本不变,将其表面的历史及考古信息完整地保留下来。各种常见的保护方法各有优劣,用于文物保护时应根据不同的情况区分对待^[18-19]。

对青铜文物的保护研究,主要是防止青铜病,切断粉状锈 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的生成条件,使其稳定化是首要任务。由于我国文物保护工作者对青铜文物腐蚀机理的研究还不够深入,很难做到有效控制青铜文物的腐蚀^[20-21]。物理除锈及化学除锈保护法对青铜基体均易造成一定程度的损伤,甚至造成青铜文物变色,这些方法还不能做到在不损伤文物原貌的前提下,将青铜文物表面的 Cl^- 完全除去,无法达到长期防锈的目的,这对青铜文物的历史及艺术价值研究是十分不利的。有机高分子膜保护法的缺点是抗老化性能普遍较差,使用有机溶剂,成本高,污染大,不符合绿色化学要求,对环保不利。石蜡的防渗透力较差,不适用青铜文物的长期防锈。含氟聚合物附着力不好,不利于青铜文物外观的保持。苯并三氮唑用于青铜文物的缓蚀虽有近 30 a 的历史,但仅用于青铜文物的封护保护,不能从根本上清除青铜基体中的 Cl^- ,留下的 Cl^- 可能会继续破坏覆盖层,再加上苯并三氮唑的热稳定性较差、不易更换、有一定的毒性、对身体健康不利,不宜长期使用。一般而言,青铜文物总是处于被动状态,必须创造条件使青铜文物“不生病”。青铜文物预防性保护可简单分为对周围环境的治理及通过化学试剂(如丙烯酸树脂,有机硅、硅酸乙酯等)将青铜文物与外界环境隔绝,因此,应该注意青铜文物的保存条件,随时监测和控制贮藏室的温湿度,保持环境温度

在 15~25 ℃ 范围内,湿度在 40%~45% 范围内,小范围内可放置变色硅胶,青铜文物保管人员应时刻注意观察青铜文物的表面状态,在搬运和移动青铜文物时应注意轻拿轻放,避免机械损害^[19]。

3 结语

随着我国考古工作的深入开展,大量的金属文物不断被发掘,其中青铜文物是非常重要的部分。因其深埋于地下达数千年之久,腐蚀机理比较复杂,这些文物一旦被发掘出来,其原有的相对稳定的平衡关系即刻被打破,使青铜文物遭受进一步腐蚀损坏。因此,对青铜文物采取行之有效的保护措施之前,首先应该全面了解青铜文物的腐蚀机制。对青铜文物进行修复保护并不是简单的把破损的青铜文物残片粘接复原,延长青铜文物的寿命和更好地展现其历史、艺术价值才是修复保护的^[22-23]。文物保护修复是一门涉及多学科的科学体系,因此,对每一位文博工作者来说,必须更全面更深入地理解文物,使自己具有科学的保护修复理念,适应现代意义上的青铜文物保护修复实际(即对青铜文物相关历史、科学和艺术内涵的再发掘和再认识),只有这样,才能把这种极具艺术美的青铜文物展现给世人,才能使我国历史文化宝库中的瑰宝青铜文物能够妥善安全的保存、延年益寿。

参考文献:

- [1] 胡星明,毕建. 青铜文物腐蚀与保护研究[J]. 安徽大学学报:自然科学版,2007,31(4):77-80.
- [2] John Dodson, Li X Q, Ji M, et al. Early bronze in two Holocene archaeological sites in Gansu, China [J]. Quaternary Research, 2009, 72(3):309-314.
- [3] Calcagnile L, D'Elia M, Quarta G, et al. Radiocarbon dating of ancient bronze statues: Preliminary results from the Riace statues [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(7/8):1030-1033.
- [4] Jang S P, Cheol W P, Keun J L. Implication of peritectic composition in historical high-tin bronze metallurgy [J]. Materials Characterization, 2009, 60(11):1268-1275.
- [5] Javier Sarabia Herrero F, Jestis Martin Gil, Francisco J, et al. Metallography of ancient bronzes: Study of pre-roman metal technology in the iberian peninsula [J]. Materials Characterization, 1996, 36(4/5):335-

- 347.
- [6] 毕建洪,王宏亮,张悠金. 青铜文物保护的研究现状及展望[J]. 安徽教育学院学报,2007,25(3):80-82.
- [7] Vanessa S M,Ursula T H,Emanuela G R. Injuries on a skull from the ancient bronze age (Ballabio,Lecco,Italy): a natural or an anthropic origin[J]. Journal of Archaeological Science,2012,39(11):3428-3435.
- [8] 徐群杰,潘红涛,邓先钦,等. 青铜器文物的腐蚀与防护研究进展[J]. 上海电力学院学报,2010,26(6):567-571.
- [9] Francois M,Elisabeth D,Dominique R,et al. HMTY-KM (black copper) and the Egyptian bronzes' collection of the Muse'e du Louvre[J]. Journal of Cultural Heritage,2009,10(1):63-72.
- [10] 胡钢,吕国诚,许淳淳,等. BTA 和钼酸钠对青铜的协同缓蚀作用研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,20(1):25-28.
- [11] 祝鸿范. BTA 缓蚀剂在文物保护中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,1999,11(4):255-256.
- [12] 于森,许淳淳. 苯并三唑的用量对青铜文物封护剂耐蚀性能的影响[J]. 北京化工大学学报,2004,31(3):39-42.
- [13] 冯绍彬,李振兴,冯丽婷,等. 新型青铜器缓蚀剂的研制及其应用效果[J]. 材料保护,2009,42(10):55-57.
- [14] Luc Robbiola,Richard Portier. A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system[J]. Journal of Cultural Heritage,2006,7(1):1-12.
- [15] De Ryck I,Adriaens A,Adams F. An overview of Mesopotamian bronze metallurgy during the 3rd millennium BC[J]. Journal of Cultural Heritage,2005,6(3):261-268.
- [16] 张晓. 青铜文物的复合封护剂[J]. 廊坊师范学院学报,2007,23(6):78-80.
- [17] Elisabeth D,Marie E M,Marc A. The statue of Karomama,a testimony of the skill of Egyptian metallurgists in polychrome bronze statuary[J]. Journal of Cultural Heritage,2005,6(2):99-113.
- [18] 冯绍彬,商士波,张巍,等. 应用电位活化理论研究青铜器的腐蚀与保护[J]. 文物保护与考古科学,2005,17(1):5-8.
- [19] Pedro Valério,António M,Rui J C Silva,et al. Bronze production in southwestern iberian peninsula:the late bronze age metallurgical workshop from EntreÁguas 5 (Portugal)[J]. Journal of Archaeological Science,2013,40(1):439-451.
- [20] 孙晓强. 青铜器的腐蚀与保护探讨[J]. 文物世界,2002,53(6):56-60.
- [21] 钱付德,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.
- [22] 杜安,周双林. 几件青铜器的科学分析和修复[J]. 文物保护与考古科学,2004,16(3):46-51.
- [23] 刘岗. 青铜器的化学除锈和保护方法探讨[J]. 晋城职业技术学院学报,2008,1(2):67-69.

欢迎订阅 2014 年度《压力容器》杂志(月刊)

邮局征订代号 26-10 请到当地邮局订阅

《压力容器》杂志由经国家新闻出版署批准出版的中央级技术刊物,中国科学技术协会主管、中国机械工程学会压力容器分会主办、合肥通用机械研究院承办,国内外公开发行,国内统一刊号:CN34-1058/TH,国际连续出版物编号:ISSN1001-4837。月刊,大 16 开本,每期定价 8.00 元,全年定价 96.00 元(含邮寄费)。国外发行:中国国际图书贸易总公司(北京 399 信箱),国外发行代号:1529BM。

《压力容器》杂志是中国压力容器学会会刊,自 1984 年创刊以来,一直坚持学术性与实用性相结合的办刊方针,是压力容器行业的权威杂志之一。《压力容器》杂志被评定为“中文核心期刊”,编入《中文核心期刊要目总览》(2008 年版);被科技部“中国科技论文统计源”期刊数据库确定为“中国科技核心期刊”等。杂志已加入了国内所有知名期刊数据库。

《压力容器》杂志主要报道超高压、高压、中低压压力容器和气瓶、换热器、塔器等壳体、大型高压管道、通用机械(如压缩机、制冷机等)承压辅助设备等的试验研究、结构设计、材料工程、制造技术、焊接技术、无损检测技术、技术综述、标准规范、安全分析、使用管理以及国内外压力容器研究技术进展、压力容器行业信息等及时内容。

需要订阅 2014 年度《压力容器》杂志的读者与订户,请及时到当地邮局订阅。如错过邮局征订期,可向压力容器杂志社索取 2014 年杂志订单。

通信地址:安徽省合肥市高新区天湖路 29 号,邮编:230088。

联系电话:(0551)65335515,65335456,传真:0551-65335453。

电子信箱:pvt@chinapvt.com,网址:http://www.chinapvt.com。