

# 鎏金青铜文物的凝胶清洗技术

顾来沅 叶琳 贾一鸣

(重庆市文化遗产研究院, 重庆, 400013)

**摘要** 鎏金青铜器由于内因及外部环境长期腐蚀作用的影响, 腐蚀状况较为复杂, 表面大多存在各种类型的锈蚀产物。对鎏金青铜文物自身及腐蚀产物进行科学分析, 可以全面了解器物病害状况, 从而制定出适宜的保护处理措施。本文以重庆三峡出土的一件鎏金青铜文物为保护案例, 运用超景深视频显微镜、扫描电镜能谱仪、红外光谱仪及X射线衍射仪等对其表面形貌和腐蚀产物成分进行分析, 发现鎏金青铜器主要锈蚀产物有孔雀石  $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 、蓝铜矿  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ 、赤铜矿  $(\text{Cu}_2\text{O})$  等。并采用凝胶清洗法对锈蚀产物进行去除实验, 考察浓度、反应时间对清洗效果的影响, 且对有效清洗组分进行对比研究, 结果表明以1.0%聚乙烯醇和4.0%聚丙烯酸树脂作为复合凝胶载体时, 选择0.02%甲酸作为清洗组分能有效地去除鎏金层表面铜锈。本研究结果为鎏金青铜文物铜锈的去除提供参考和借鉴。

**关键词** 鎏金青铜器 腐蚀 化学清洗 凝胶除锈

## 引言

鎏金工艺是中国2000多年来代代相传的传统工艺。根据报道, 我国的鎏金工艺开始于春秋末年, 战国时期鎏金铜饰开始流行, 到秦汉时期鎏金工艺趋近成熟<sup>[1, 2]</sup>, 以后的各个时代也都有出土, 大量出土的鎏金文物成为有力的历史证据。作者在三峡从事文物保护工作十余年, 发掘了数以千计战国至六朝时期的墓葬, 峡江腹心地带出土了数量不少、有地域文化特色的鎏金青铜器, 为开展此地鎏金青铜器的研究提供了珍贵资料与广阔的学术空间<sup>[3-5]</sup>。由于金自身具有很好的化学稳定性, 不易被介质腐蚀, 所以过去常常认为鎏金青铜器表面的鎏金层会阻止外界各种腐蚀因素对青铜基体的腐蚀。然而, 通过显微观察发现鎏金层表面存在大量的气孔, 环境中的氧气、水分等会通过微孔与青铜基体发生化学反应, 产生锈蚀<sup>[6]</sup>。经过漫长的岁月, 鎏金青铜器表面会出现各种复杂的锈蚀产物。因此发掘出土的鎏金青铜器, 由于常年埋藏于地下, 受土壤及地下水中的可溶性盐、微生物、有机酸、温湿度变化等诸多腐蚀因素的影响, 当它被送进实验室时, 周身绝大部分都被泥土和各种锈蚀物包裹着, 只有极少处隐约可见鎏金层。

为了更好地展示鎏金青铜器的艺术价值且便于欣赏, 目前对于鎏金青铜器表面的锈蚀产物, 不论是有害锈还是无害锈, 多数文物保护工作者均主张完全去除。从鎏金青铜器表面鎏金层的微

观结构以及其锈蚀结构的特征来看,无论是机械清理法还是化学清理法都会对器物造成一定的损伤<sup>[7]</sup>。机械清理法最常见的有手工除锈、超声波清洗和激光清洗等,其中手工除锈操作简单,方便灵活,使用范围广,但对粘连非常牢固的硬结物难以直接去除,且会留下明显划痕;超声波清洗除锈效率高,会使器物表面产生微小针孔,或造成鎏金层剥落;激光清洗则控性好、精确度高、对环境影响小,但效率低、成本高,对操作人员的眼睛有潜在危害,控制不当时会导致鎏金层局部过热释放出汞蒸气,造成鎏金层颜色偏红,改变其组成结构。化学清理法则泛指使用各种化学试剂来完成清除工作,当使用物理方法清除困难时,可以使用化学清理法,这种方法不会伤害鎏金图案,但清洗剂有可能透过表层渗入青铜基体,若清洗不完全将为青铜基体的再次腐蚀留下隐患。为了克服现有鎏金层清洗方法存在的缺陷,我们课题组开展了鎏金青铜器铜锈的凝胶清洗研究<sup>[8]</sup>,创新性地运用高分子复合凝胶作为载体,极大程度地改善了化学清洗剂的溶解性能、挥发速度和可操作性,不伤害鎏金层的同时提高了清洗效率。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 试剂和仪器

试剂:聚乙烯醇(1799型)、聚丙烯酸树脂(卡波姆940)、硼砂、三乙醇胺、甲酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、蒸馏水等。

仪器:超景深视频显微镜、扫描电镜能谱仪(SEM-EDX)、红外光谱仪及X射线衍射仪(XRD)等。

### 1.2 样品和实验分析

为了保护器物的完整性,尽可能在器物不重要、不明显的地方取样,避开在花纹、铭文等重要位置取样。选取覆盖在鎏金层表面具有代表性的蓝色、绿色、褐色的部分,用手术刀轻轻刮取。尽可能多取几个部位,然后研磨成粉末,开展以下检测分析,以确定其物相及化学成分。

扫描电镜能谱分析:采用FEI公司的Quanta 200型环境扫描电镜,配备EDAX公司X射线能谱仪。测试条件:高真空(真空度为 $5 \times 10^{-3}$ Pa),加速电压20kV,分辨率3.5nm。

X射线衍射分析:采用全自动D/Max-3c X射线衍射仪,衍射角扫描范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ,工作电压和电流分别为40kV和30mA,扫描速度为 $9.23^{\circ}/\text{min}$ ,步宽 $0.02^{\circ}$ ,连续扫描。

红外光谱分析:德国布鲁克生产的Tensor27傅里叶变换红外光谱仪,采用了KBr压片法,分辨率 $4\text{cm}^{-1}$ ,光谱范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ ,叠加次数16次。

### 1.3 凝胶清洗剂的制备

采用聚丙烯酸交联树脂和聚乙烯醇作为复合凝胶载体,三乙醇胺作为调节凝胶黏度的中和剂,分别添加甲酸、柠檬酸、EDTA-2Na等作为有效清洗组分,制备具有无色透明、低流变性、缓释性好的鎏金层铜锈凝胶清洗剂。制备过程为:准确称取一定量的聚乙烯醇加入装有蒸馏水的烧杯中,在磁力搅拌下加热到 $85^{\circ}\text{C}$ ,当聚乙烯醇完全溶解停止加热;将溶液冷却到 $55^{\circ}\text{C}$ 左右,在电动搅拌下缓慢加入提前称量好的聚丙烯酸交联树脂,充分搅拌均匀;当溶液呈透明状无结块时,依次加入一

定比例的三乙醇胺、硼砂；最后分别加入相同质量分数的甲酸、柠檬酸或EDTA-2Na，搅拌均匀后停止加热，冷却至室温即得鎏金层铜锈凝胶清洗剂。

### 1.4 凝胶清洗鎏金青铜器表面锈层

将凝胶清洗剂在鎏金层铜锈上涂上薄薄的一层，待其软化0.5~1h后，观察颜色由无色透明变成蓝绿色，用脱脂棉将其轻轻擦拭掉，然后用无水乙醇将残余凝胶清洗剂去除，通过观察相同条件下不同凝胶清洗剂对锈蚀产物的反应现象，来判断清洗除锈效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器分析结果

#### 2.1.1 样品显微照片与能谱元素分析

图1和图2分别为鎏金-1号、2号样品的超景深显微镜照片，鎏金1号样品以绿色为主，其中夹杂了蓝色、白色及褐色土锈颗粒；鎏金2号样品以蓝色为主，其中夹杂了绿色、白色及褐色土锈颗粒。

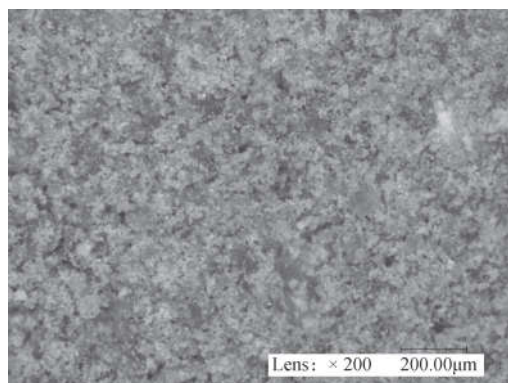


图1 鎏金-1号样品的超景深显微照片

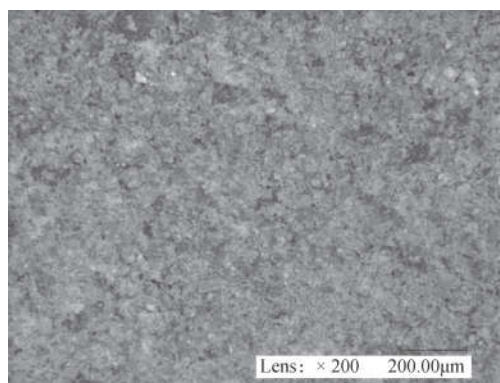


图2 鎏金-2号样品的超景深显微照片

图3是鎏金-1号样品元素分析区域及能谱图，表1是样品能谱仪检测元素含量数据，显示样品含有5.55% C, 35.09% O, 0.64% Mg, 6% Al, 16.49% Si, 1.65% Pb, 1.19% K, 4.33% Fe, 0.36% Co, 28.7% Cu。

表1 鎏金-1号样品元素能谱检测数据

元素	C	O	Mg	Al	Si	Pb	K	Fe	Co	Cu
质量分数/%	5.55	35.09	0.64	6	16.49	1.65	1.19	4.33	0.36	28.7
原子百分含量/%	11.37	53.95	0.65	5.48	14.44	0.2	0.75	1.91	0.15	11.11

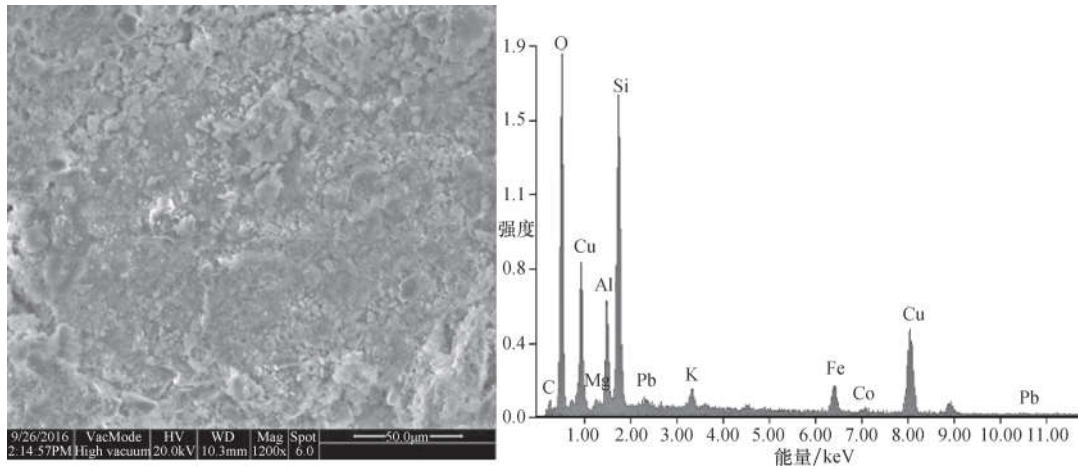


图3 鎏金-1号样品元素分析区域及能谱图

图4是鎏金-2号样品元素分析区域及能谱图，表2是样品能谱仪检测元素含量数据，显示样品含有7.08% C，32% O，0.65% Mg，4.55% Al，10.49% Si，1.37% Pb，0.69% K，0.38% Ca，2.97% Fe，39.81% Cu。

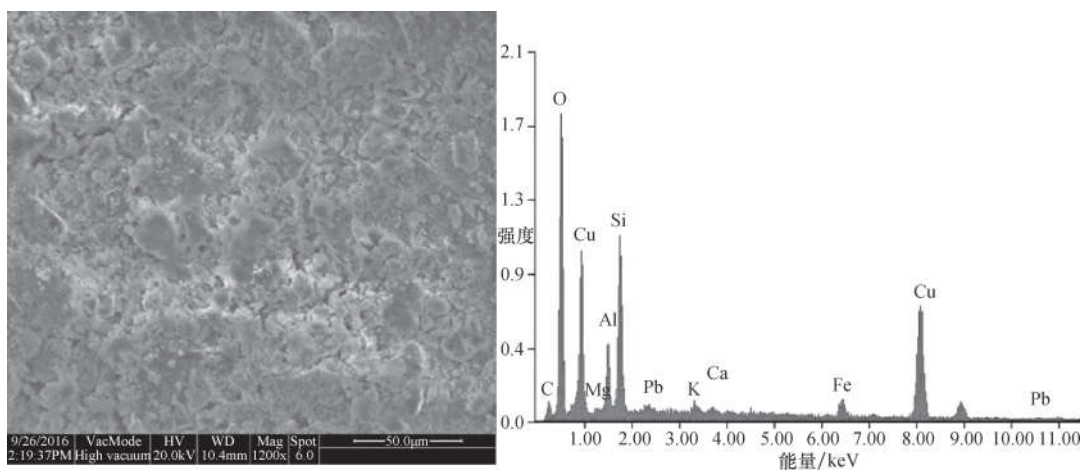


图4 鎏金-2号样品元素分析区域及能谱图

表2 鎏金-2号样品元素能谱检测数据

元素	C	O	Mg	Al	Si	Pb	K	Ca	Fe	Cu
质量分数/%	7.08	32	0.65	4.55	10.49	1.37	0.69	0.38	2.97	39.81
原子百分含量/%	15.22	51.66	0.69	4.35	9.64	0.17	0.46	0.24	1.38	16.18

### 2.1.2 样品的红外谱图分析

图5和图6分别为鎏金-1号、2号样品的FTIR图谱，由图可以看出，样品大部分红外特征吸收峰属于孔雀石，如 $3405\text{cm}^{-1}$ 和 $3320\text{cm}^{-1}$ 附近，是—OH对称伸缩振动所致； $1495\text{cm}^{-1}$ 和 $1389\text{cm}^{-1}$ 附近，

是 $\text{CO}_3^{2-}$ 非对称伸缩振动所致；在 $1048\text{cm}^{-1}$ 和 $877\text{cm}^{-1}$ 附近，是—OH弯曲振动所致； $800 \sim 600\text{cm}^{-1}$ 范围内的几个弱吸收峰，是 $\text{CO}_3^{2-}$ 弯曲振动所致，其中 $820\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是面内的 $\text{CO}_3^{2-}$ 振动所致， $750\text{cm}^{-1}$ 和 $713\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是面外的 $\text{CO}_3^{2-}$ 振动所致；在 $485\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰，是Cu—OH伸缩振动所致。这些红外吸收特征峰与孔雀石基本一致。

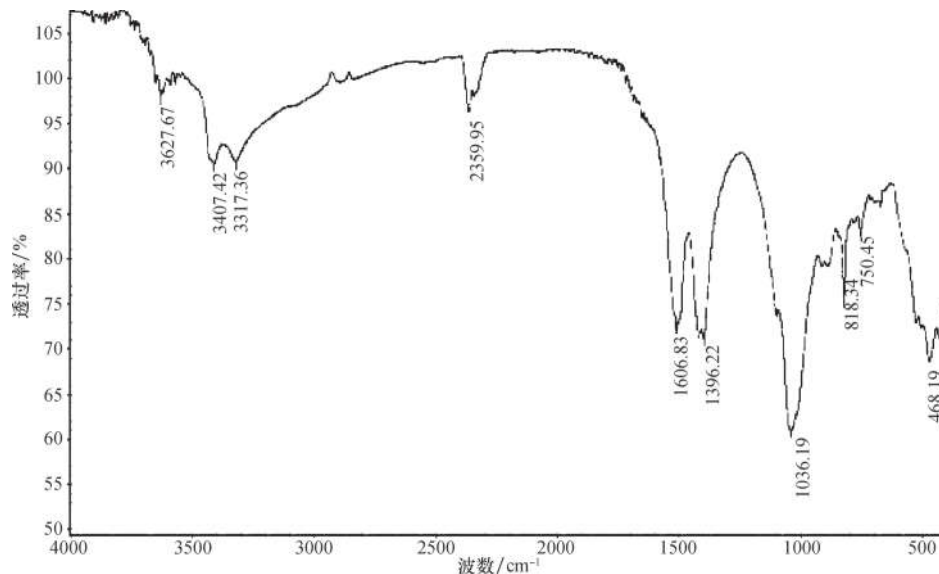


图5 鎏金-1样品的FTIR图谱

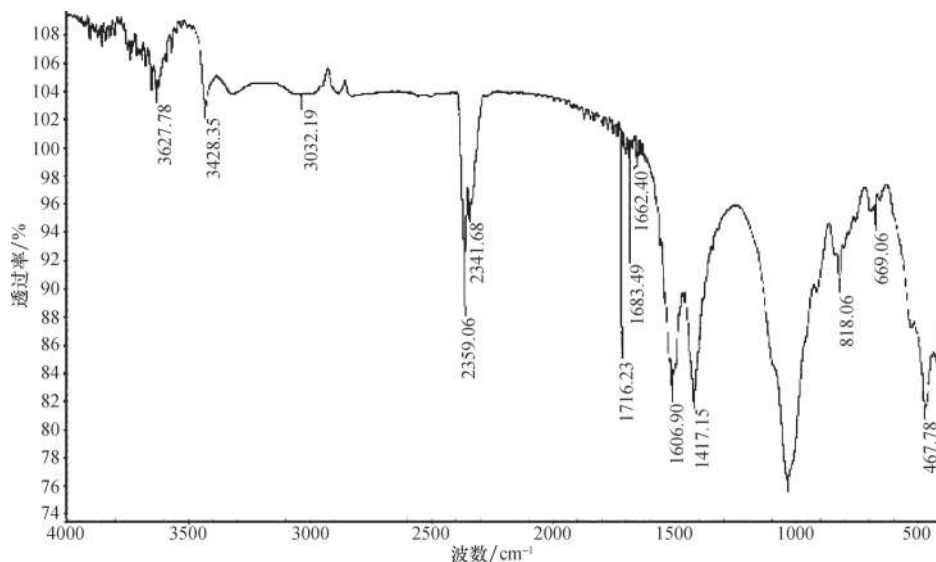


图6 鎏金-2样品的FTIR图谱

### 2.1.3 样品的X射线衍射分析

图7是鎏金-1号样品的XRD图谱，由图可以看出，在 $5.03^\circ$ 、 $5.02^\circ$ 、 $3.68^\circ$ 、 $2.85^\circ$ 、 $2.50^\circ$ 、

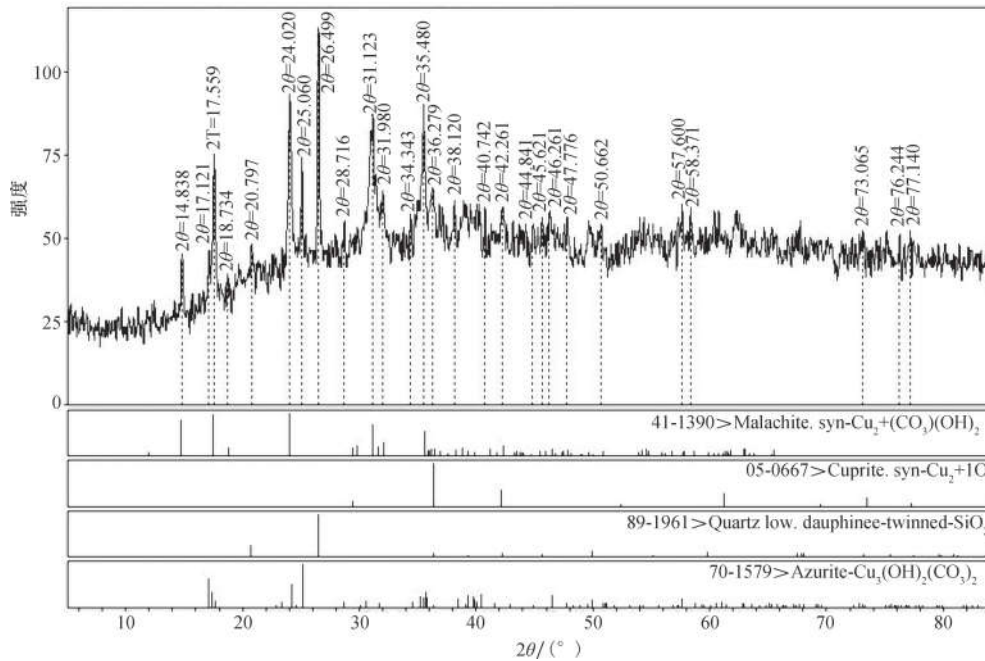


图7 鎏金-1号样品的XRD图谱

2.17°、2.12°、2.06°、1.42°、1.28°和1.25°处的衍射峰为孔雀石 [  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  ] 特征衍射峰；在 17.00°、17.33°、17.54°、24.04°、25.07°、35.68°、39.24°、40.38°、46.52°、50.71°和57.64°处为蓝铜矿 [  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  ] 特征衍射峰；4.21°和3.33°等处归属于石英 (  $\text{SiO}_2$  ) 衍射峰；2.48°、2.21°和1.51°处出现赤铜矿 (  $\text{Cu}_2\text{O}$  ) 的特征衍射峰。

图8是鎏金-2号样品的XRD图谱，显示在5.03°、5.02°、3.68°、2.85°、2.50°、2.17°、2.12°、2.06°、1.42°、1.28°和1.25°处的衍射峰为孔雀石 [  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  ] 特征衍射峰；23.53°、26.67°、27.46°、45.78°、50.16°和64.03°处衍射峰属于钠长石 [  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  ]；4.21°和3.33°等处衍射峰归属于石英 (  $\text{SiO}_2$  )；2.48°、2.21°和1.51°处出现赤铜矿 (  $\text{Cu}_2\text{O}$  ) 的特征衍射峰。

通过以上检测结果分析，该鎏金青铜器的锈蚀产物主要为孔雀石 [  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  ]、蓝铜矿 [  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  ]、赤铜矿 (  $\text{Cu}_2\text{O}$  ) 等，没有检测到Cl元素和其化合物。

## 2.2 凝胶清洗鎏金青铜器表面锈层

### 2.2.1 考察清洗组分浓度的影响

分别配制甲酸含量 (质量分数) 为0.001%、0.002%、0.004%的凝胶清洗剂，在室温下30min，观察锈蚀物清除情况。从反应现象可以观察到，甲酸作为凝胶清洗剂的主要有效成分，其浓度越低，反应越慢。选择0.001%甲酸，反应时间过长，清洗效率不高；若甲酸浓度较高，则处理鎏金青铜器的时间不能过长，不易控制。因为本实验选择甲酸的最佳浓度为0.002%。

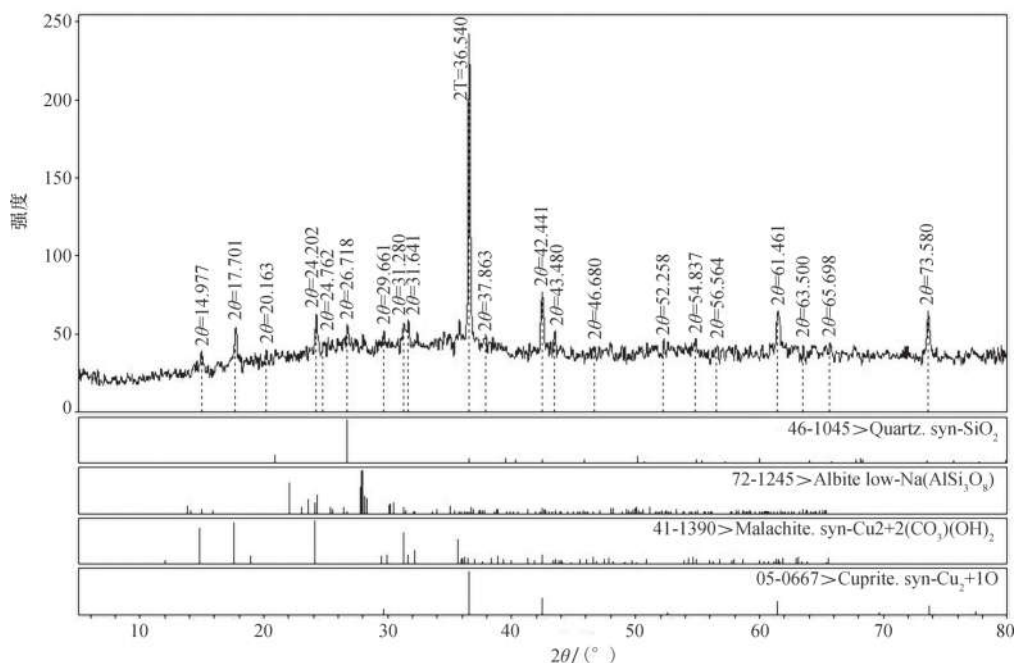


图8 鎏金-2号样品的XRD图谱

### 2.2.2 考察反应时间的影响

使用聚乙烯醇和聚丙烯酸交联树脂作为凝胶复合载体，可以在较宽的pH范围内形成具有优异三维网络结构（图9）。甲酸作为有效清洗组分，可以与铜锈发生反应从而将其去除。复合凝胶清洗剂具有黏性、保水性和缓释性等特点，能够通过控制清洗组分的释放速率实现文物绿色清洗过程。清洗组分的释放主要由控制反应时间来实现。在本实验中，选择合适浓度的凝胶清洗剂涂敷在鎏金青铜器锈层表面，分别将时间控制在15min、30min、45min、60min和90min，观察反应现象（凝胶颜色由无色透明变成蓝绿色），然后用脱脂棉将其轻轻擦拭掉，再用无水乙醇将残余凝胶清洗剂去除。实验结果表明，在15min时（图10），凝胶颜色变化不大，几乎还是原来的颜色，随着反应时间的延长，30min时（图11），凝胶中间层开始变成蓝绿色，继续延长反应时间，蓝绿色加深。当反应超过90min时（图12），凝胶开始失水，粘在锈层表面，清除比较费时费力，处理不当容易造成鎏金层剥落。因此，为了确保文物安全，且提高清洗效率，最佳的反应时间宜控制在30min左右。随着之后锈层越来越结实牢固，可以适当延长反应时间，但最好不宜超过60min。

### 2.2.3 考察不同清洗组分的影响

改变清洗剂的有效成分，选择有机酸如甲酸、柠檬酸和螯合型清洗剂EDTA-2Na作为有效清洗组分，对比三种试剂的清洗效果。选择有机酸除锈主要是因为有机酸相对无机酸作用更加缓和，对金属不易产生“过蚀”现象，但是除锈效率相对较低；选择EDTA-2Na可与铜锈发生络合反应，也可以与器物表面的沉积物如钙、镁化合物发生反应，形成较稳定的螯合物。为了对比除锈效果，配制相同浓度（0.002%）的柠檬酸、甲酸和EDTA-2Na的凝胶清洗剂，在鎏金青铜器盖子上锈层区别

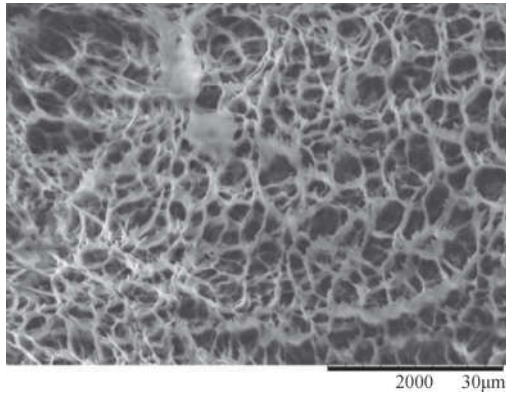
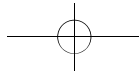


图9 复合凝胶三维网络结构



图10 15min时反应现象

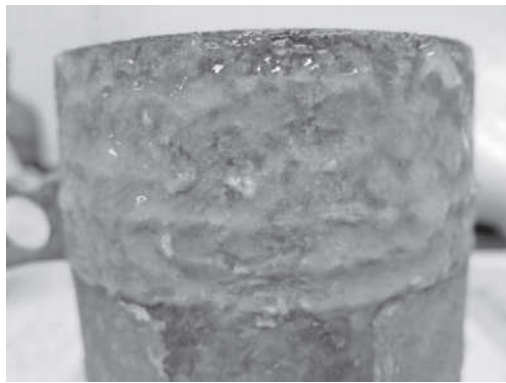


图11 30min时反应现象



图12 90min后凝胶粘黏

不大的部位进行对比实验，在相同的时间（30min）内观察反应现象，并多次试验涂敷考察清洗效果。实验结果表明，在最开始锈层较厚的情况下，三者清除效果几乎无差别，随着清洗的不断进行，开始慢慢露出鎏金层后，明显发现清洗效果为柠檬酸>甲酸>EDTA-2Na。这可能与清洗成分的酸性强度（柠檬酸酸性大于甲酸）、浓度（0.002%）有关，综合考虑文物基体安全和清洗效率，因此选择适当浓度甲酸作为清洗组分是最佳的选择。

## 结 语

（1）鎏金青铜器表面蓝色、绿色和褐色硬结物经SEM-EDS、XRD和红外光谱检测分析，基本确定锈蚀产物为孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 、蓝铜矿 $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ 、赤铜矿 $(\text{Cu}_2\text{O})$ ，含Cl元素的有害锈蚀在大部分样品中没有检测到。

（2）制备由优异三维网络结构的复合载体和有效清洗组分组成的凝胶清洗剂，具有黏滞性、保水性、缓释性和可控性等特点，同时操作简单，通过控制清洗组分的释放实现鎏金青铜器的绿色清洗，不仅能够避免单纯机械清理法处理产生的划痕，而且可以减少普通化学清理法中清洗剂的扩散对本体产生的腐蚀破坏。



(3) 通过对比柠檬酸、甲酸、EDTA-2Na等的除锈效果,三者均能有效去除鎏金青铜器表面的锈蚀物,但由于选择的浓度非常低,兼顾清洗效率,实验结果表明,每次反应时间为30min,含量为0.002%的甲酸作为有效清洗组分是最佳选择,为今后鎏金青铜器的清理提供一定的参考。

#### 参考文献

- [ 1 ] 何堂坤. 中国古代铜镜的技术研究. 北京: 紫禁城出版社, 1999: 259-262.
- [ 2 ] 刘诗中. 中国青铜时代采冶铸工艺. 南昌: 江西科学技术出版社, 1997: 156-159.
- [ 3 ] 杨小刚, 肖碧瑞, 邹后曦. 重庆峡江地区鎏金铜器发展史研究. 重庆文理学院学报, 2016, 35 ( 1 ): 63-69.
- [ 4 ] 杨小刚. 三峡地区春秋战国至汉代青铜器科技研究. 北京: 科学出版社, 2013: 93.
- [ 5 ] 重庆市文物考古所, 重庆市文化遗产保护中心. 重庆文物考古十年. 重庆: 重庆出版社, 2010: 65.
- [ 6 ] 邵安定. 关于考古出土鎏金铜器保护相关问题的探讨. 中国文物科学研究, 2012, ( 1 ): 49-52.
- [ 7 ] 叶琳. 鎏金青铜文物表面清除的新方法. 文物鉴定与鉴赏, 2010, 9: 49-52.
- [ 8 ] 金普军, 阮方红, 杨小刚, 叶琳, 刘凯强. 一种鎏金层铜锈凝胶除锈剂: 中国, 201410604449. 9. 2016-06-22.