



## 馆藏银器的保护研究

高晓阳

(淄博市博物馆, 山东淄博, 255020)

**摘要** 本文主要通过对淄博市博物馆馆藏银器的变色病因分析, 力求利用目前适宜保护馆藏银器的保护方法(主要是西北大学研制的可逆防银保护剂及防变色工艺和祝鸿等以PMTA、MBO和MBI为主的复配防银变色缓蚀剂及工艺), 为馆藏银器发晦暗变黑等病变现象提供科学的治理措施, 以及在保存环境改善等方面做一些有益探索。

**关键词** 银器 缓蚀剂

银是一种白色有光泽的“金属贵族”, 因其质地软、可铸性强等优点, 自古就成为人们制作各种精美银饰品、实用器物、货币等物品的理想材质。但因银较难炼取, 故发现和利用的时间较金、铜都晚<sup>[1]</sup>。在我国, 发现最早的银器是新石器时代晚期甘肃玉门火烧沟遗址出土的银鼻环、银耳杯<sup>[2]</sup>。而最早的齐国银器见于战国晚期临淄商王墓地出土的银盘、银匣、银勺等<sup>[3]</sup>。这些制作工艺精湛的银器文物是研究我国金属细工艺的重要实物资料, 具有极高的考古价值、艺术价值和科研价值。

现淄博市博物馆馆藏有齐国贵族墓葬出土的一批珍贵银器, 有临淄商王墓出土的战国晚期银盘、银匣、银耳杯和银匕<sup>[3]</sup>; 西汉齐王墓随葬器物抗出土的大鎏金龙凤纹大银盘(现存中国国家博物馆)、鎏金小银盘等<sup>[4]</sup>, 这些银器制作精致, 装饰讲究, 部分器物带有铭文和纹饰, 对研究当时齐国文字、官职制度、度量衡以及与诸国的关系等问题是难得的珍贵资料, 同时也是研究齐国金属细工艺水平的重要实物。这批银器因其自身内因、保存环境不佳等因素的影响, 器物表面不同程度地出现了发晦暗、变黑、铜绿锈等病害, 甚至有的已经变脆。为了延长其寿命, 阻止或延缓其自然损坏过程, 亟须找到病害产生的原因, 提供科学的治理措施以及在保存环境方面做一些有益探讨。

银虽是不活泼金属, 但当其表面受到侵蚀形成化合物时, 就会发生变色现象, 其变色程度由其本身的物化特征及外部环境介质的影响而定。目前的研究成果表明, 在潮湿环境中, 银的本身物理结构特征及合金成分之间会在其表面形成微电池腐蚀作用<sup>[5]</sup>; 空气中的氧对受潮的银的变色反应起着加速作用<sup>[6]</sup>; 在光照条件下, 某些有机硫化物对于日光及灯光中所含有的紫外线具有敏感的光化学效应, 会加速银表面的硫化腐蚀变色反应<sup>[5-7]</sup>;  $O_3$ 、 $SO_2$ 和 $NO_2$ 等不同污染物会对银造成不同程度的腐蚀, 并且随着污染物浓度的增大, 腐蚀加重<sup>[8, 9]</sup>。因此, 银器的腐蚀变色过程多数是两种或两种以上的“腐蚀因子”共同作用的结果, 而外部环境介质的腐蚀作用是其变色的主要

因素。

根据对馆藏银器文物库房和陈列展厅的环境监测与评价分析,库房和陈列展厅内空气中有机挥发性污染物(甲醛、甲酸、乙酸等)以及含硫化物浓度明显偏高,这可能是引起银器文物腐蚀发晦暗、变黑的主要原因,而季节性的温湿度变化是其腐蚀变色的次要原因。为此,对馆藏银器文物的病变现象,主要应采取以下几方面的治理措施,以达到保护的目:

(1)对于已经发晦暗变黑的银器文物,采用擦光剂(如白垩粉、碳酸钙粉、瓷土粉)之类的细粉,用少量乙醇加上几滴氨水调成糊状,用软布蘸取轻轻擦亮已发黑的银器,浅刻花纹和铭文处仔细小心处理,以免伤器;对于铜绿锈等锈污物,考虑采用5%~10%氢氧化钠溶液将锌粉调成糊状物促进较坚硬的锈蚀物软化除去,方法同上。

(2)除锈处理过的银器文物,必须采用防银变色缓蚀剂再处理,以防再次被腐蚀等病害的发生。防银变色的保护机理主要是在银器表面形成一种致密的透明保护膜,从而抑制或延长银的变色过程。目前,对于防银变色缓蚀剂的研究成果丰硕<sup>[6-12]</sup>,取得了较为理想的保护效果。西北大学的科研人员研制了一种可逆银器保护剂(代号为XD-1)及防变色工艺<sup>[13]</sup>,其作用机理是该保护剂是一种带有极性基的有机化合物,能在银器表面形成一层薄而均匀的保护薄膜,隔离外界大气中有害气体( $H_2S$ 、 $HCl$ 等)对银器的侵蚀,从而达到抗银变色的目的,再将保护处理过的银器放到装有乙酸铅防晦纸的双层聚乙烯袋密封保存。这种方法局限于库房银器文物的保护,难以满足展厅展览的需求。为此,在以PMTA(1-苯基-5-巯基四氮唑)和BTA(苯并三氮唑)两种防银变色缓蚀剂溶液研究的基础上,通过不断改进溶剂组分和工艺,祝鸿范等研究出以PMTA、MBO(2-巯基苯并噻唑)和MBI(2-巯基苯并咪唑)为主的复配防银变色缓蚀剂及工艺<sup>[14]</sup>,经实验证明,取得了较明显的保护效果。这种复配防银变色缓蚀剂的作用机理在于:PMTA能在银表面上与其结合生成有全配位体结构的致密膜,有效地抑制腐蚀介质与银表面的反应,且这种膜含有的苯基具有憎水性,能阻止这种膜与亲水的腐蚀介质反应,而MBO和MBI在弱酸性条件下,能促进PMTA在银表面的沉积,使复合缓蚀剂组分之间有较好的防变色协同作用。此方法虽满足了文物保护的“最小干预,不改变文物原状”的原则,但采用的缓蚀剂具有不可逆性,其与金属基体表面的原子结合而成膜,从而改变了金属文物表面的成分及结构,是否对文物所蕴含的隐含信息造成破坏,以及是否对文物造成不良影响,还难以在短时间内证实<sup>[15]</sup>。因此,在选取银器文物保护方法时要慎重酌定。

(3)经过保护处理过的银器文物,还应将其放置在空气洁净,相对湿度40%~45%,不含紫外线光源的库房或展柜里。要把馆藏银器文物的库房和展柜里的有机挥发性污染物及硫化物通过置换空气的方法,将有害气体排出,置入新鲜干净的空气;通过机械性和非机械性两种方法调节湿度的季节性和昼夜变化,使其满足银器文物保护的湿度范围;更换钨丝灯为冷光源。除此之外,对于珍贵的银器文物还要制作特殊的文物囊匣和展柜。制作文物囊匣和展柜所选取的材料和银器文物近距离接触,如果这些材料含有氯、硫或酸性成分,以及材料在自身老化过程中释放出有害气体,势必会对文物造成损害。因此,只有通过金属挂片重量法、碘-叠氮化钠法、碘化钾-碘酸钾等方法<sup>[16,17]</sup>测试或检测过的材料和展柜才可用于银器文物的存放。展柜的设计除了密封性好外,还可在展柜留有一个管状的滤气口,经过滤脱硫之后(用乙酸铜或乙酸铅和甘油处理过的浮石粉粒过滤,即可吸去 $H_2S$ 等含硫杂质)的空气输送进去,以替换展柜内的污染气体。

总之,对于馆藏银器的科学保护,坚持以“以防为主,防治结合”的方针,最大限度地阻止或延缓其腐蚀变色的过程,从而达到延长其寿命的目的。在现有防银变色保护工艺的基础上,找到一

种可逆性的防银变色缓蚀剂仍是我们努力的科研方向。

### 参考文献

- [ 1 ] 黄盛璋. 论中国早期(铜铁以外)的金属工艺. 考古学报, 1996, (2): 143-164.
- [ 2 ] 甘肃博物馆. 甘肃省文物考古工作三十年(1949~1979). 北京: 文物出版社, 1979.
- [ 3 ] 山东省淄博市博物馆, 齐故城博物馆. 临淄商王墓地. 济南: 齐鲁书社, 1997.
- [ 4 ] 山东省淄博市博物馆. 西汉齐王墓随葬器物坑. 考古学报, 1985, (2): 223-266.
- [ 5 ] 吴裁昌, 崔昌关, 翁元浩. 银镀层的变色与防护研究. 腐蚀与防护, 1980, (3): 20.
- [ 6 ] 方景礼, 余耀华. 镀银层表面变色机理的电子能谱研究(II)光照和 $\text{Na}_2\text{S}$ 处理致变色的机理. 化工学报, 1985, (2): 171-178.
- [ 7 ] 方景礼, 蔡孜. 镀银层的变色与防护——机理与方法. 中国科学(B)辑, 1988, 18(5): 473-480.
- [ 8 ] 武琼. 银质金属文物的大气腐蚀影响因素研究. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [ 9 ] 祝鸿范. 银器处理的一种新方法. 文物保护与考古科学, 1990, (2): 7-12.
- [ 10 ] 赵西晨, 汪渊, 杨忙忙. 银防污剂缓蚀机理的研究. 考古与文物, 2001, (1): 88-91.
- [ 11 ] 祝鸿范, 周浩, 蔡兰坤, 张东曙. 复配银缓蚀剂及其电化学性能的比较研究. 文物保护与考古科学, 2002, (S1): 1-12.
- [ 12 ] 王菊琳, 栾莉, 李沫, 张治国, 马清林. 月桂基咪啉对银的缓蚀性能研究. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(5): 32-36.
- [ 13 ] 王丽琴编著. 文物保护技术(无机质文物部分). 西安: 西北大学文博学院, 2001.
- [ 14 ] 祝鸿范, 周浩, 蔡兰坤, 张东曙. 银器文物防变色缓蚀作用机理的研究. 文物保护与考古科学, 2002, (S1): 13-28.
- [ 15 ] 郭宏, 赵静. 氧气( $\text{O}_2$ )对文物材料的劣化作用. 文物保护与考古科学, 2006, (4): 55-60.
- [ 16 ] 潘晓通. 博物馆室内建筑、装饰、展柜材料的检测方法. 文物保护与考古科学, 2006, (3): 45-46.
- [ 17 ] Zhang T P. Two tests for detection of volatile organic acids and formadehyde. Annual of American Conservation Institute, 1994, 33(1): 47-53.