

# 云阳李家坝遗址出土青铜器的保护修复

赵雄伟<sup>1</sup> 凡小盼<sup>1</sup> 温小华<sup>2</sup> 赵卓<sup>1</sup>

(1. 重庆中国三峡博物馆, 重庆, 400015; 2. 云阳县博物馆, 重庆, 404500)

**摘要** 利用X射线荧光和X射线衍射等技术对云阳李家坝遗址出土50件青铜器的锈蚀产物进行分析, 结果表明锈蚀产物以孔雀石、赤铜矿、锡石、白铅矿为主, 另外还有磷铜矿、氯铜矿和蓝铜矿等。针对这批青铜器的保存现状, 遵循文物保护基本原则, 对其实施了清洗、除锈、矫形、黏接、补配等保护修复技术措施, 使其文物病害得以消除或控制, 文物价值得以揭示, 取得了较好的保护修复效果。

**关键词** 青铜器 李家坝 保护修复

## 引言

李家坝遗址位于重庆市云阳县高阳镇青树村, 处在长江北侧支流彭溪河畔一东西狭长的台地上, 北侧依山, 南侧临河, 是三峡库区一处多年连续发掘的重要古文化遗址。该遗址内涵丰富, 时段长, 规模大, 且保存完好, 尤其是战国墓葬的发掘, 具有重要的学术价值, 曾被评为1998年度全国十大考古新发现<sup>[1]</sup>。

该遗址出土了大批精美的战国时期巴蜀文化青铜器, 种类有礼器、生活用具、兵器, 如鼎、釜、敦、壶、勺、剑、矛、戈、钺等。其中, 以大量青铜兵器为主要特征, 其上常铸有虎、人头、人形、云雷纹等图案纹饰<sup>[1]</sup>。这些青铜器文化面貌丰富多彩, 显示出多种文化交流融合的独特文化特征和时代特征, 为研究巴文化的发展、繁荣、融合、消失提供了新的极具价值的资料<sup>[2]</sup>。

2013年, 受云阳县文物保护管理所委托, 重庆中国三峡博物馆对该遗址出土的50件青铜器进行了保护修复。

## 1 保存现状

该批青铜器出土后, 存放于云阳县文物保护管理所文物库房(无温度、湿度控制设备), 2013年后存放于新建成的云阳县博物馆文物库房(温度、湿度可控)。存在的主要病害有:

- (1) 器物表面存在泥土等附着物和硬结物;
- (2) 器物表面普遍存在绿色锈蚀, 个别器物局部出现绿色粉末状锈蚀;

(3) 器物表面普遍存在点蚀状或片蚀状灰白色粉末状锈蚀(图1、图2),个别器物表面存在瘤状锈蚀;

(4) 部分器物矿化严重,个别已完全矿化,表面趋于酥粉(图3、图4);

(5) 普遍存在断裂、变形、残缺等。

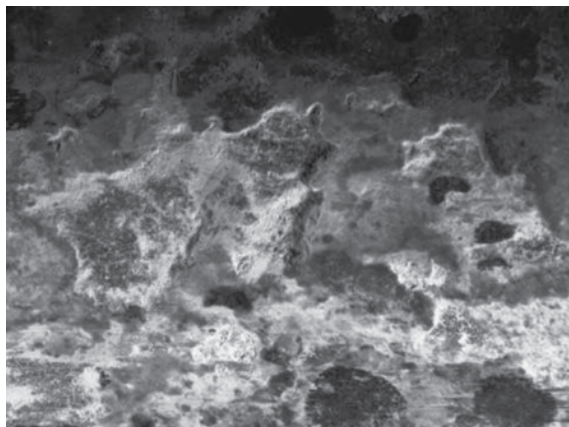


图1 片状存在的白色粉末锈蚀

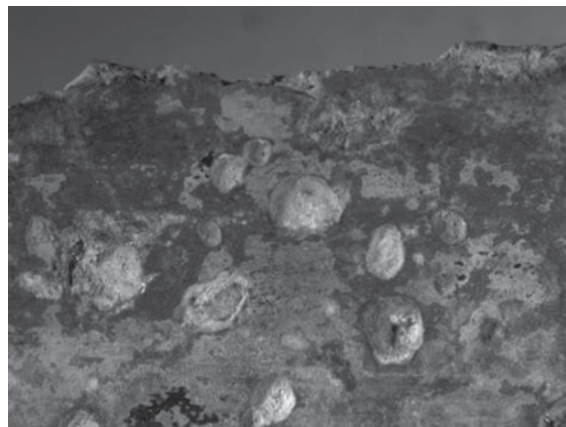


图2 点状白色粉末锈蚀

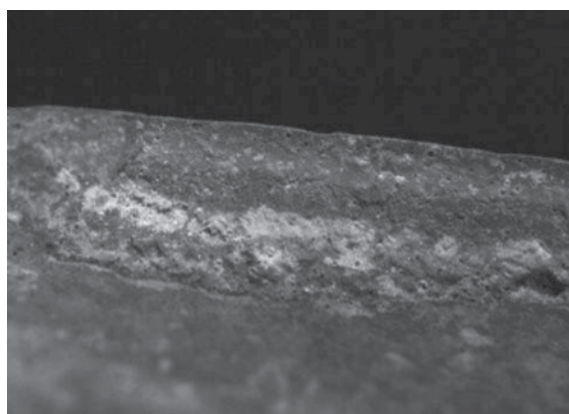


图3 矿化较严重的器物断面

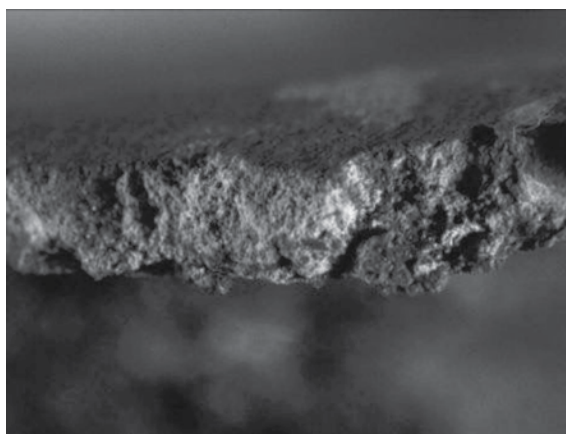


图4 完全矿化的器物断面

## 2 检测分析

分别选择器物表面绿色锈蚀、暗红色锈蚀、白色粉末状锈蚀、瘤状锈蚀等典型锈蚀进行X射线荧光和X射线衍射分析。

仪器型号及测试条件为:①日本岛津公司生产的XRF-1800型波长色散X射线荧光光谱仪。实验条件为:侧窗铑〔Rh〕靶、4kW大功率、铍窗厚度为75 $\mu$ m的X光管;管压-管流为40kV-95mA;真空光路;Estimated FP软件系统进行定性、定量分析,在完成定性扫描分析后自动地用基本参数法程序(Standard FP)进行定量分析。②日本理学电机公司(RIGAKU Corp., Japan)生产的D/MAX-RA型旋转阳极X射线衍射仪。实验条件:CuK $\alpha$ 射线,电压、电流分别为40kV、200mA,步长0.02°,衍射计量范围是10°~70°。

表1为典型锈蚀X射线荧光和X射线衍射分析结果。可知：①表面硬结物，土黄色，在器物表面形成一层较坚硬的壳，衍射分析其主要物相为石英（图5），含铜、硅、铅、铝、铁、钙、钾和磷等元素，铜和铅元素来自于青铜器，其他元素应来自于土壤；②绿色锈蚀，酥松多孔，其主要物质为孔雀石（图6），个别样品含石英、磷铜矿（图7）；③完全矿化的青铜器表面酥粉的锈蚀，呈灰白色粉末，其主要物质为锡石（图8）；④绿色锈蚀与白色锈蚀夹杂在一起的疏松锈蚀，其主要物相为白铅矿；⑤瘤状锈蚀，表面为疏松的绿色锈蚀，内层为暗红色锈蚀，主要为孔雀石、赤铜矿，个别样品含氯铜矿；⑥暗红色锈蚀，片状分布，衍射结果显示其主要为赤铜矿；⑦蓝、绿夹杂的锈蚀，疏松多孔，其主要物质为蓝铜矿、孔雀石；⑧灰绿色锈蚀，刃部锈蚀，已剥落，其主要物质为白铅矿、孔雀石。

表1 青铜锈蚀检测分析结果

(单位：%)

序号	锈蚀种类	样品来源		XRF										XRD
		名称	编号	Cu	Si	Sn	Pb	Al	Fe	Ca	K	P	Cl	
1	表面硬结物	铜剑	00YL II M82: 2	24.29	31.86		12.76	6.39	8.49	5.56	6.19	2.84		石英
2	绿色锈蚀	铜钺	00YL II BM21:7	84.1	5.94	3.29	1.89	1.45	1.43	0.72	0.69	0.49		孔雀石、 石英
3	绿色锈蚀	铜矛	00YL II M5:5	95.69	1.37	0.42		0.32	0.62	0.78	0.14	0.67		孔雀石
4	绿色锈蚀	铜剑	00YL II M82:2	71.10	4.80	1.27	3.82	0.89	0.82	6.81	0.61	9.87		磷铜矿、 石英
5	灰白色粉末状锈蚀	铜矛	01YL II M69:1	10.50	1.74	67.25	10.13	0.62	6.70			3.03		锡石
6	绿白色锈蚀	铜矛	00YL II M16:1	35.18	1.28	1.87	58.07	0.39	1.20	0.39	0.28			白铅矿
7	绿色瘤状锈蚀	铜矛	98YL II M25:20	59.98	1.26	35.89			1.57			1.30		孔雀石、 赤铜矿
8	绿色瘤状锈蚀	铜釜	98YL II M21:8	64.24	2.34	15.46	4.47	0.85					12.16	赤铜矿、 氯铜矿
9	暗红色瘤状锈蚀	铜剑	99YL II BM7:1	65.30	1.78	28.28	2.23	0.32		0.87		1.22		赤铜矿
10	暗红色锈蚀	铜剑	98YL II M10:1	21.51	2.25	4.57	62.29	1.35	0.46	0.68	0.36	4.95	1.44	白铅矿、 赤铜矿
11	蓝绿色锈蚀	铜剑	01YL II M76:5	83.70	1.55		13.22	0.44		0.21	0.23	0.57		蓝铜矿、 孔雀石
12	灰绿色锈蚀	铜钺	98YL II M19:2	42.56	1.99	31.90	20.05	0.52				1.92	0.52	白铅矿、 孔雀石

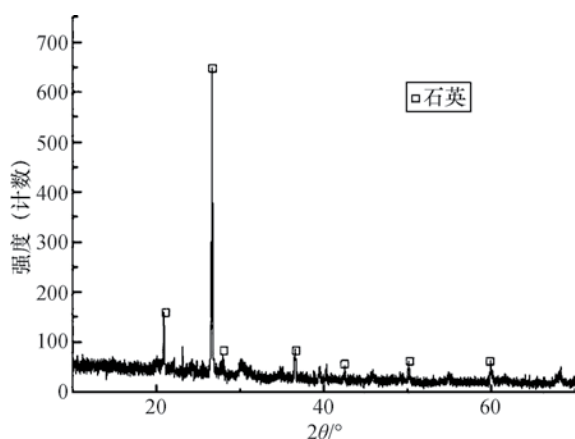


图5 00YL II M82: 2铜剑表面硬结物的XRD图谱

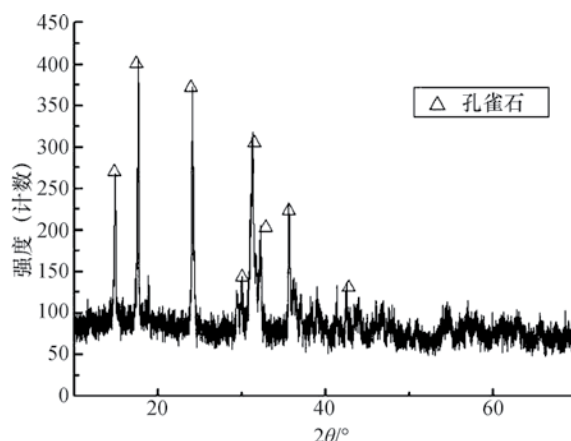


图6 00YL II M5:5铜矛绿色锈蚀的XRD图谱

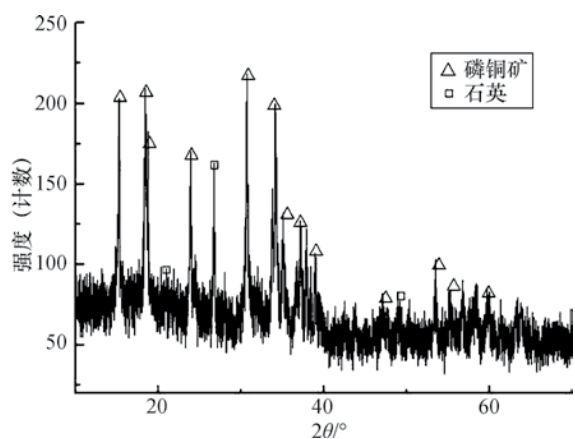


图7 00YL II M82:2铜剑绿色锈蚀的XRD图谱

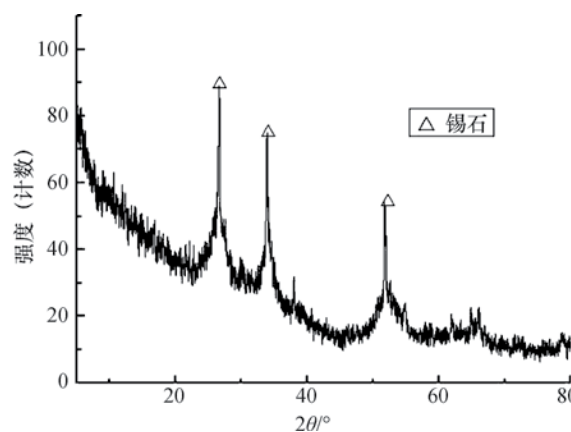


图8 01YL II M69:1铜矛灰白色锈蚀的XRD图谱

## 3 保护修复

### 3.1 清洗与除锈

方法为：用毛刷蘸取去离子水与无水乙醇（两者比例为1：1），清洗器物表面落尘、疏松的泥土和锈蚀；较坚硬的泥土和锈蚀，先用去离子水和无水乙醇软化后，再用手术刀、钢针、牙科钻等机械方法去除；对于上述方法仍不能去除，且覆盖器物铭文或严重影响器物外观的锈蚀和附着物，则采用5%的EDTA二钠盐水溶液或者10%的六偏磷酸钠水溶液贴敷去除。表面有木质或纺织品残留的器物，在清洗、除锈前先采用1%的B72乙酸乙酯溶液进行加固处理。

### 3.2 有害锈转化

将器物置于高湿环境中进行有害锈的活性检测<sup>[3]</sup>，对于活泼性较高的有害锈进行转化处理。针对该批青铜器而言，活泼性较高的有害锈集中在瘤状锈蚀区域，另有少量在点腐蚀区域。

使用锌粉对局部有害锈进行处理<sup>[4]</sup>。处理的步骤为：①用小刀或钢针剔除掉有害锈之后，将剔除部位清洗干净，然后用20%乙醇+锌粉调成糊状涂敷于该处，使其在除锈部位形成一薄层。

②将处理后的器物放入盛有一定去离子水的干燥器内，盖上盖子；约8h后，取出青铜器，用去离子水刷洗涂敷部位。③将器物置于高湿环境检验有害锈转化效果，若无新的绿色锈蚀产物，则表示有害锈转化效果良好。反之，则重复以上步骤，直至满意为止。④使用1%的B72乙酸乙酯溶液对处理部位进行封护。

### 3.3 加固封护

使用1%~3%的B72乙酸乙酯溶液对器物进行局部加固处理。矿化较严重的器物，采用阶梯式渗透加固法（浓度1%~3%）进行整体加固处理。

### 3.4 修复

#### 3.4.1 矫形

综合考虑器物的变形程度、矿化程度等因素，“因地制宜”，采用加温矫形、锤打、顶压、支撑等多种方法进行矫形。

#### 3.4.2 黏接、补配

根据青铜器残破的实际情况，选择锡焊法、胶粘法或两者相结合的方法进行黏接。对于残缺部分，在有根据的情况下进行补配。补配用材料一般为铜片。

#### 3.4.3 作旧

采用漆片胶作为黏结剂，矿物颜料作为着色剂，运用拨、点、弹等技法对补配处进行作旧处理。

## 4 结果讨论

（1）该批青铜器锈蚀产物以孔雀石、赤铜矿、锡石、白铅矿为主，另外还有磷铜矿、氯铜矿和蓝铜矿等。

（2）针对器物的病害，对器物表面的附着物进行了清理，对有害锈进行了转化，对残破的器物进行了修复，恢复了文物的价值，取得了较好效果。

（3）目前关于重庆地区出土青铜器的腐蚀原因及机理研究较少，尚有待进一步研究。

致谢：该项工作得到了重庆中国三峡博物馆王春老师的帮助和指导，同时云阳县博物馆相关老师也为相关工作提供了帮助，在此谨表谢意。

### 参考文献

- [ 1 ] 重庆市文物局，重庆市移民局编.重庆库区考古报告集1998年卷.北京：科学出版社，2003：299-388.
- [ 2 ] 1998年全国十大考古新发现揭晓.中国文物报，1999-09-26（1）.
- [ 3 ] 许淳淳，潘路.金属文物保护——全程技术方案.北京：化学工业出版社，2012：104.
- [ 4 ] 马清林，卢燕玲，黄志强.灵台青铜器保护方法述要.文物保护与考古科学，1997，9（2）：2-3.