

# 利用铜氨络合原理处理局部粉状锈方法探讨

王春蕾 王 方 白志平

**摘要:** 青铜器上的绿色粉状锈, 在一定的温湿度条件下, 会使青铜器的腐蚀不断深入、漫延, 严重的还会造成青铜器的穿孔。青铜器上的氯化物, 特别是氯化亚铜是产生“青铜病”的根源。如果能够去掉氯化亚铜, 就能抑制“青铜病”的产生。通过实验证明, 利用铜氨络合原理, 可以用氨水处理青铜器的局部粉状锈。

**关键词:** 绿色粉状锈 氯化亚铜 铜氨络合 氨水 局部

## 一、前 言

中国是文明古国, 历史悠久, 文化遗产丰富, 古代青铜器在其中占有重要地位。古代青铜器以其精良的制作, 奇特生动的造型, 精美的纹饰受到世人的喜爱。青铜器多是出土的, 也有少部分传世品。出土的青铜器由于在地下埋藏多年, 其表面或多或少存在着一些锈蚀物, 锈蚀物中有一些被人们称为“青铜病”的绿色粉状锈, 在一定的温湿度条件下, 会使青铜器的腐蚀不断深入、漫延, 严重的还会造成青铜器的穿孔。目前, 多采用倍半碳酸钠法、苯并三氮唑法、AMT 法等对腐蚀青铜器进行保护处理。我们利用铜盐与氨发生络合反应的原理, 对一件馆藏的商代青铜簋的局部粉状锈进行了保护处理。

## 二、“青铜病”的产生及锈层结构

根据前人的工作成果, 可以知道, “青铜病”的锈层结构为: 内层为青铜金属本体, 往外依次为灰白色蜡状物、绿色矿物层、红色、棕色矿物层 (有时夹有铜红色亮点)、绿色矿物层, 最外面一层是亮绿色粉状物。经仪器分析得知它们的成分分别为: 灰白色蜡状物是氯化亚铜; 绿色矿物层是碱式氯化铜、碱式碳酸铜; 红色、棕色矿物层是 (有时夹有铜红色亮点) 氧化亚铜 (夹杂铜); 亮绿色粉状物是碱式氯化铜。

“青铜病”的产生机理还不是很清楚, 目前普遍认为是青铜器上的氯化物, 特别是氯化亚铜是产生“青铜病”的根源。古代青铜器埋在地下接触到地下氯化物, 形成了氯化亚铜; 氯化亚铜遇到土壤中的水分形成氧化亚铜和盐酸; 氧化亚铜在遇有二氧化碳的水时可能形成碱式碳酸铜; 一价铜盐发生歧化反应而形成铜。青铜器出土后受到空气中的水、二氧化碳、氧气的侵蚀, 氯化亚铜转变成碱式氯化铜而放出盐酸, 盐酸又进一步作用于铜、氧化亚铜、碱式碳酸铜, 产生碱式氯化铜。因

此,如果能够去掉氯化亚铜,就能抑制“青铜病”的产生。

### 三、氨对青铜器主要腐蚀产物的络合能力

青铜器的腐蚀产物主要有:氯化亚铜、碱式氯化铜、碱式碳酸铜、氧化亚铜等,过量氨与它们都能发生络合反应,生成深蓝色溶液,但是络合能力不一样。

分别取分析纯的氯化亚铜、氯化铜、碱式碳酸铜、氧化亚铜少许,加入过量氨水,可以发现,氯化铜、碱式碳酸铜很快完全溶解,氯化亚铜需放置一段时间才能完全溶解,氧化亚铜即使放置一段时间也只是部分溶解。因此,氨对氯化铜、碱式碳酸铜的络合能力最强。而碱式碳酸铜在青铜器上形成的绿色锈斑,是青铜器年代久远的象征,得到人们的喜爱,是不能去掉的。

鉴于上述试验结果,我们决定做青铜器局部粉状锈的去除试验。

### 四、青铜器局部粉状锈的去除试验

选取一件馆藏的生有“青铜病”的商代青铜簋作为试验样品。

#### (一) 检测试验

##### 1. X 射线检测

利用 X 射线探伤机对商代青铜簋进行了检测,没有发现断裂、焊接、腐蚀穿孔的痕迹,整个器物比较完整。

##### 2. 氯离子检测

将商代青铜簋放在室温、湿度为 70% 的干燥器中,24 小时后发现有新生的绿色粉状锈出现。分别刮下少许新生绿色粉状锈、器物原有的绿色锈放在试管中,加入 0.1 mol/L 酸性硝酸银溶液,新生绿色粉状锈有白色沉淀产生,说明有氯离子存在。器物原有的绿色锈没有白色沉淀产生,说明没有氯离子。

#### (二) 除锈试验

用棉签蘸取少量 25% 的氨水,擦拭新生绿色粉状锈处,棉签变蓝,锈迹去掉。再用蒸馏水、无水乙醇擦拭该处,去掉多余的氨水和铜氨络合物。

用蒸馏水冲洗上述变蓝的棉签,得到蓝色水溶液。在此溶液中加入 0.1 N 硝酸银溶液,没有沉淀产生。由于此溶液中含有氨,而氯化银沉淀也可以与氨发生络合反应,因此,此时用硝酸银法无法检测出氯离子。

将处理后的青铜器放回室温、湿度为 70% 的干燥器中,24 小时后发现又有新生的绿色粉状锈出现,说明还有氯离子存在。再次用氨水处理新生的绿色粉状锈处,然后将器物放回室温、湿度为 70% 的干燥器中,几天后没有新锈产生。该器物在室温环境下放置 2 个多月,没有新锈产生。

上述处理过程前后均用视频放大镜进行了拍照(图 1~图 7),放大倍数均为 200 倍。

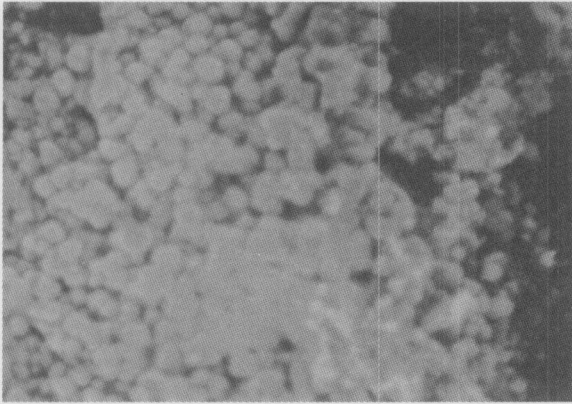


图1 新生绿色粉状锈

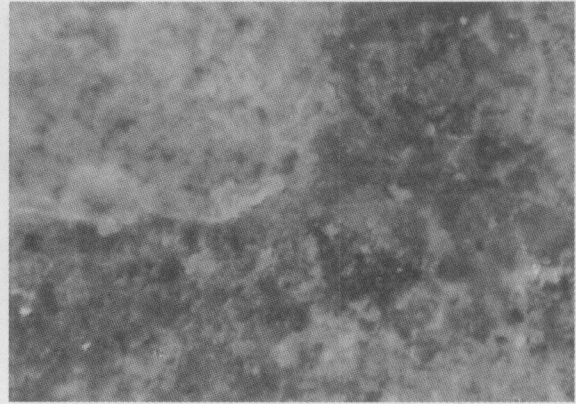


图2 氨水处理后

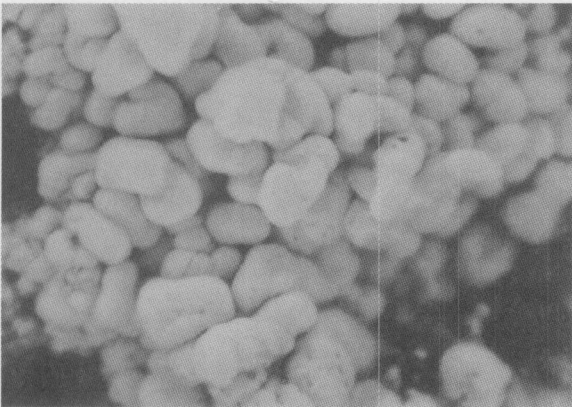


图3 氨水处理后再次长出的绿色粉状锈 (1天)

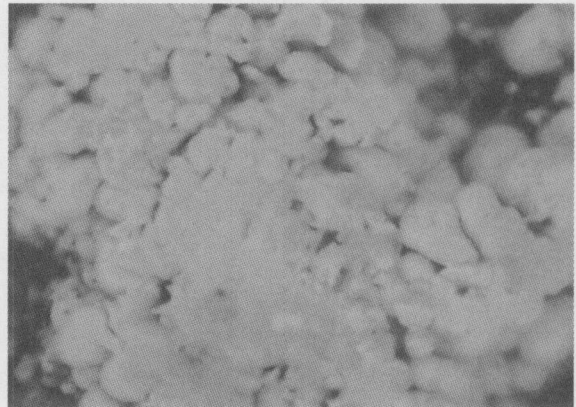


图4 氨水处理后再次长出的绿色粉状锈 (2天)

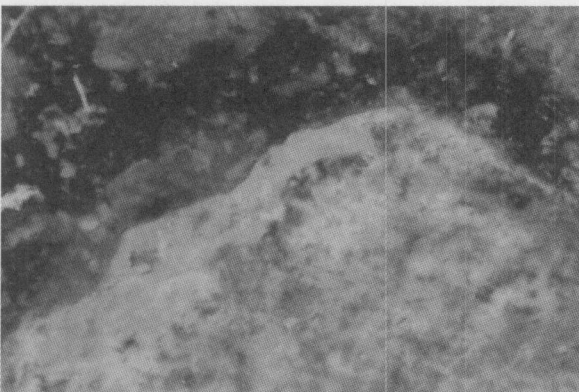


图5 再次经氨水处理后

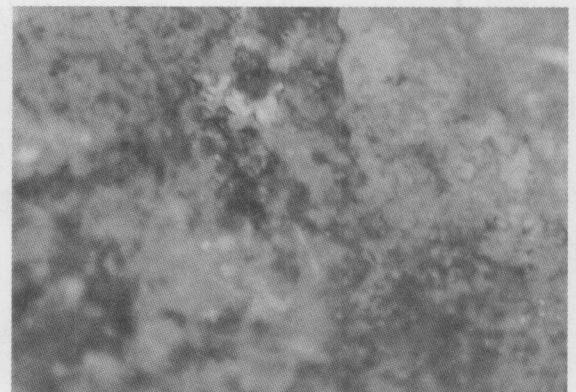


图6 放置2个月后

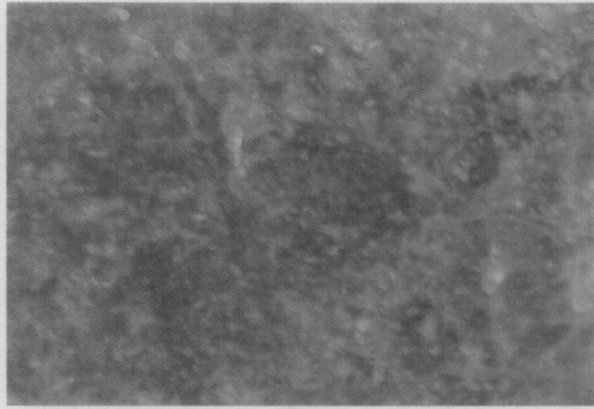


图7 一般铜锈(未处理)



图8 青铜簋全貌



图9 青铜簋全貌



图10 放置2个月后

图8、图9为处理前的青铜簋全貌。图10为处理后放置2个月的局部照片。从照片中可以看到，经氨水处理过的粉状锈的部位与一般铜锈差别不大。

湖北省文物考古研究所李玲在《考古青铜器的保护》一文中提到：“粉状锈在形成初期，其颗粒度极为微小，略近于球形的锈体颗粒径大约为0.8~1.2nm，均匀一致。此微小的粒子有两个突出特点：基本可摆脱重力场的影响而随空气的流动迁移，在适当的条件下，落在其他铜器上可进行下述反应： $2\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{Cu} + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{CuCl} + 3\text{Cu}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$ （酸性环境）， $4\text{CuCl} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$ （碱性或中性环境）这就是为什么称‘青铜病’像瘟疫一样的传染和蔓延的原因。”从照片中确实可以看到，新生粉状锈为颗粒状，但由于条件所限，我们没有测量粉状锈颗粒的大小。

## 五、结 论

根据实验结果，认为利用铜氨络合原理，可以用氨水处理青铜器的局部粉状锈，由于氨对碱式碳酸铜有很强的络合能力，而碱式碳酸铜在青铜器上形成的绿色锈斑，是青铜器年代久远的象征，是不能去掉的，因此该方法不宜用于整件器物的处理。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 中国文物保护技术协会. 亚洲地区文物保护技术讨论会论文集. 北京: 文物出版社, 1989.
- [ 2 ] 杜迺松. 中国古代青铜器简说. 北京: 书目文献出版社, 1984.
- [ 3 ] 李玲. 考古青铜器的保护//中国化学会应用化学委员会, 广东美术馆编. 文物保护与修复纪实——第八届全国考古与文物保护(化学)学术会议论文集. 广州: 岭南美术出版社, 2004.

---

作者单位: 王春蕾、王 方、白志平, 故宫博物院

联系方式: 北京市景山前街4号, 邮编 100009