

一件商代青铜鼎的保护与修复

赵秀玉

文物的保护与修复在博物馆事业中是一项不可或缺的工作，其目的在于使破碎、变形、腐蚀的文物通过修补、整形、去除有害锈恢复其原貌，以便进行科学的研究与陈列展览。从一九九六年首都博物馆成立化学保护实验室，我开始对青铜器进行化学保护的研究，略有收获，现将商代青铜鼎的化学保护与修复过程作以述略，以求同仁斧正。

一、文物保护与修复前的状况

商代青铜鼎圆体、三足、带耳高 16.1 厘米，直径 14.7 厘米，重 866 克，属馆藏三级文物，周生长满大小面积不等的有害锈蚀十多处，器物内层还有很多数不清的小锈点和穿孔，这些锈蚀以浅灰绿色为主，还有深绿色、蓝绿色、铁红色以及黄色的土垢。器物的双耳被有害锈腐蚀得糟不可击，用双手提起双耳便掉下来，由于有害锈腐蚀和机械损伤的原因，整个器物糠酥糟朽，从器物断裂残留的焊锡判断，该器物曾经进行过焊接修复的处理，从焊口锈蚀取样分析，焊接时使用了大量的盐酸，很多浅灰绿色的锈蚀都是在焊口的周围长出来的。有害锈的腐蚀、焊口的开裂和机械的损伤，使这件器物残散破碎，清除有害锈修复这件器物乃当务之急。

二、文物的化学分析与修复

根据观察，铜鼎的损伤不仅有机械性的破坏，有害锈腐蚀破坏更为严重，因此该器物的除锈保护尤为重要，必须先将青铜器物上的有害锈彻底清除后才能对该器物进行

黏结修复,最后再在做器物表面的化学缓蚀封护处理。

1. 器物表面锈蚀物的分析

对该器物表面存在的土垢和各种锈蚀结构进行取样分析,以便选择适当的清洗方法,并确定文物表面的清洗标准,目的是分辨铜质清除有害锈蚀,这是文物保护与修复工作中一个重要的环节。

(1) 取样分析:首先取青铜器物上的各色锈蚀。深绿色、蓝绿色、铁红色、浅灰绿色和黄色的土垢,将它们分别装入试管内,加入少许蒸馏水用0.1N HNO₃溶液使之酸化,再滴入同等量的AgNO₃来检测分析是否有氯化物的存在,根据取样滴定的结果分析,深绿色、蓝绿色、铁红色和黄色的土垢均没有发现氯化物的存在,只有在浅灰绿色粉状锈的试管中,有白色沉淀物质生成,这种白色沉淀物质就是危害极大的氯离子,也就是被人们称为青铜病的有害锈,青铜器一旦染上这种有害物质,就像患上了癌症很难治愈,遇到潮湿的环境它就会泛滥成灾。这种危害极大的粉状锈内部结构疏松空隙很大,容易吸收水分,水分对青铜器带来潜在的危害,它不仅损伤青铜器自身还会传染给其它的青铜器,这种有害锈蚀通常是粉末状,因其含有大量的氯离子,所以它就是青铜器最致命的危害,必须彻底干净的清除。

(2) 鉴别锈蚀:深绿色、兰绿色和铁红色的锈蚀没有发现白色沉淀物质,也就是说没有氯离子的存在,这些锈蚀可以作保留性的处理,它是青铜器物的铜体矿化而来,可以说属于青铜器物的一部分,同时也是历史久远的象征。这些锈蚀结构致密,对青铜器的质地无害而且它还隔离了青铜器与空气和水分等物质的直接接触,对文物起到一定的保护作用。深绿色、兰绿色和铁红色锈蚀色泽斑斓沉稳,使青铜器具有浑厚的历史美感。

对青铜器表面黄色的土垢,在检测滴定分析中虽没有出现白色沉淀物质,但它不是青铜器自身的物质,结构松散的土垢具有一定的吸水能力,水分中含有大量的有害物质与氯离子,它给青铜器带来后患,另外黄色的土垢遮住了青铜器表面的颜色,影响了它的审美,我认为影响美观的土垢应该去除。黄色土垢的去除则采用机械方法与化学方法相互配合,交替使用的手段进行。无论是采用机械手段还是化学方法,要根据清洗过程的具体情况而定。

2. 文物清洗除锈与修复的过程

做完上述滴定分析后清洗除锈修复工作分两个步骤进行。

(1) 清洗除锈:清除青铜器物上的有害物质,将整个器物 and 所有残片用蒸馏水浸泡清洗,用毛刷子去除器物表面的污垢和比较疏松的黄色土垢,遇到坚硬的土垢就用医用手术刀和洁牙机慢慢地清除,实在无法清除的硬土垢就用5% HNO₃滴定在硬土垢上做软化处理,待硬土垢起泡疏松后再用手术刀轻取下来。

土垢清除干净后换上清洁的蒸馏水,浸泡数日做除锈处理,在浸泡过程中做超声波清洗。由于超声波震动所产生的能量,使清洗过程中的化学反应加快速度和加速清洗的效果,近年来超声波越来越多的用于科学研究领域,上世纪九十年代初文物清洗应用得

也很少,我馆于九二年购置带有转换探头的超声波清洗器,从九六年开始使用到2000年,虽然使用的时间不长,但它确实在文物保护工作中发挥了不小的作用。带有转换探头的超声波清洗器,不仅可以清洗较大型的器物同时还可以清洗多件小器物。既省时间节约药品又可提高工作效率,直至今日带有转换探头的超声波清洗器在博物馆文物保护工作中还是为数不多的工具之一并继续发挥它的作用。

超声波的作用从宏观上讲有两点,一是改变了质点的运动速度;二是使溶液产生了“空穴”。由于良好的空化作用,使得溶液中质点的扩散速度加快,反应进行的更为彻底。就我个人的工作经验而言,超声波清洗对于结构造型复杂金属质地镂空文物最为适用。

青铜鼎的超声波除锈清洗,笔者采用每天上、下午各二次分小、中、大震动频率,速度逐渐加大的程序进行,每次震动二十分钟,每次清洗过的水倒掉后更换新鲜的蒸馏水,与此同时进行水中氯离子含量的检测,主要方法是取等量蒸馏水和清洗文物的水;加入0.1N的 HNO_3 和等量 AgNO_3 ,观察白色沉淀物含量的变化,记录每天的数值进行比较,当数值稳定并接近蒸馏水的时候就可以结束浸泡过程,每天浸泡结束后用乙醇、丙酮做脱水处理,并把器物放在远红外灯和烘干箱中烘干。

对器物内层有害锈壳斑点用最小号的钢针剔除,除不掉了的锈壳用1% BTA + 5% H_2O_2 ; 1% BTA + 2% H_2O_2 溶液浸泡过的卫生脱脂棉贴片,敷在要剔除的锈壳上二十分钟软化后就容易剔除。剔除干净后用 Ag_2O 或Zn粉转化残余的氯化亚铜和氯化铜,Zn粉转化法比 Ag_2O 法的效果更佳,它是一种很好的还原剂。操作方法很简单,用含水量10%的乙醇溶液将Zn粉调湿用美术小平刀压其上,再用上述溶液每小时滴一次,八小时后封闭层就可以变硬,Zn粉无论是在潮湿还是在干燥的情况下都能与氯化亚铜反应,生成棕色的氧化亚铜。使用上述方法最好将青铜器置于密封湿度较高的环境之中,(干燥器)那样隐蔽性的有害锈在湿度大的时候会继续发生,并出现鲜绿色的锈点,这样既可以发现隐蔽性的有害锈并对其进行剔除封闭转化,同时又可以通过此方法检测氯化物的有无。经过机械和化学除锈清洗后,在确定铜鼎没有氯离子存在下的情况下继续实施下一步骤。

(2) 补配、焊接、黏结复原:

铜鼎在浸泡过程中已经碎成几块,上腹部还有一块 $3.7 * 4.2\text{cm}$ 的残缺,底部和鼎足的多处穿孔都需要补配和焊接,把残散的碎片重新组装起来使之恢复本来面目。修复的第一部先将残缺部位用石膏翻模,用合金材料浇铸出所需要补配的残缺部位,然后把浇铸出来 $3.7 * 4.2\text{cm}$ 的合金块与器物主体焊接在一起,复原铜鼎的圆体状后,再将腐蚀断掉的双耳焊接在主体上,整个器物经过翻模、补配浇铸、焊接整形、打磨抛光基本上恢复成原来铜鼎的面目。铜鼎焊接复原工作完成后,将铜鼎浸泡在蒸馏水中,挥发焊接时用的化学溶剂三氯化铁,它残留在清洗除锈后的器物上会造成二次污染和腐蚀,生成新的有害锈蚀,挥发时间需要1至2天,在这期间每天换水清洗。

其余被有害锈腐蚀的小穿孔和小残缺部位将用环氧树脂进行黏结补配,环氧树脂具

有较好的抗水性，固化后性能稳定，抗老化时间长，强度高具有可逆性，特别是对小面积的孔洞和小残缺的补配非常合适既美观又平整，为使环氧树脂与器物的颜色一样，在补配时一定调好颜色再灌注，待完全固化后再做表面的修整补色做旧的工作。

三、化学缓蚀与封护的处理

上述工作完成后，再将器物最后一次放回到调湿调温箱或潮湿封闭的环境之中，观察二至三天后确定没有生成新锈蚀，做化学保护缓蚀封护处理，这样有利于今后的保管与存放避免有害锈死而复生。由于文物保护的特殊性，要求尽可能的保存文物上的各种线索，保持外形不变，且保护过程应可逆，因此利用缓蚀剂、封护剂保护不稳定青铜器越来越显示出其巨大的优越性。金属缓蚀剂就是在一定条件下有防腐和阻滞腐蚀作用的一类材料，目前应用最广、效果被一致认为较好的缓蚀剂为苯三氮唑，即 BTA。

使用 5% BTA 乙醇溶液，用软毛刷子均匀涂刷清洗干净后的铜鼎内外表层，涂刷之前先将器物加热促进充分反应，二十四小时反应完成后，再用乙醇溶液将铜鼎表面析出的白色 BTA 结晶去除，苯并三氮唑是一种 Cu 及其合金的缓蚀剂在室温下有一定的蒸气压，容易升华，在器物的表面结晶出来，随着时间的延长效力下降，为防止其升华对 BTA 处理后的器物再刷一层无色、透明、折光性小的封护剂。青铜器的化学封护是指利用封护剂或缓蚀剂与封护剂相互结合对青铜器进行稳定处理，达到青铜器长期保存的一种方法。青铜鼎选择了 1:1 三甲树脂和丙酮溶液作为缓蚀后的封护剂，加固 BTA 与铜鼎表面形成膜，命其坚固持久，防腐作用更好，文物更长久的保存。采用 BTA 和三甲树脂做青铜器缓蚀和封护材料的操作应该在通风厨和室外通风的地方或戴防毒面罩及手套进行，BTA 具有较大的毒性。

通过化学保护与修复，商代青铜鼎得到妥善的保护，在整个工作中采用了机械除锈和化学清洗并重的方法，在具体操作中每个环节都是在成熟的理论方法指导下进行的，自始至终做到文物安全第一，保护修复档案齐全，计划与方案先行，从而保证了文物成功的保护与修复，从九九年文物保护归库到今天青铜鼎仍完好无损，没有发现新的有害锈蚀生成。

参考文献

- [1] 潘路、杨小林：《超声波技术在文物保护研究中的作用》。
- [2] 刘恩迪：《锌粉处理—控制文物青铜病的一种有效方法》。
- [3] 张小梅：《不稳定青铜器的处理》。
- [4] 朱鸿范等：《处理青铜器有害锈的一种新方法》。

（作者单位：首都博物馆）