

浅谈文物的腐蚀与保护

甘霖

上海电力大学

漫长的历史长河中，人类在社会活动中留下了许多遗物和遗迹，即我们在生活所说的“文物”。各类文物从侧面反映出不同历史时期人类的社会活动、社会关系、意识形态以及利用、改造自然和生态环境的状况，是人类宝贵的历史文化遗产。了解各个历史时期文物的保护管理和科学研究，对于人们认识自己的历史，揭示人类社会发展的客观规律，促进当代和未来社会的发展具有重要的意义。

文物的材质是多种多样的。从金属的角度来看，夏王朝的青铜器冶炼技术标志着中国古代冶金技术的开端，于商周时期青铜器冶炼达到鼎盛。春秋时期人们发明了生铁、白银冶炼技术，战国中期后，铁器成为了主要的生产工具。西汉时期，在锻打块炼铁实践中，逐步兴起了“百炼钢”技术。从非金属的角度来看，新石器时期的彩陶黑陶，东汉时期成熟的瓷器制造，以及历朝历代众多琳琅满目的木质、石质工艺品，对文化的传承影响深远。

然而，无论是金属文物还是非金属文物，都有一个“天敌”，或多或少的受其影响，这个“天敌”，就是我们常说的——腐蚀。不同材质的文物受到的腐蚀一样吗？有什么保护措施呢？

一. 金属文物

金属文物的腐蚀主要是受到环境介质的化学作用或电化学作用影响。若文物长期处于海洋的环境状态，则与海洋环境发生着物理化学作用，如：器物空隙填充、钙质沉积、泥沙侵蚀等。

化学腐蚀是指金属表面与非金属介质直接发生纯化学反应而引起的破坏。在反应的过程中没有电流产生。电化学腐蚀是指金属表面与电解质溶液发生电化学反应而引起的破坏，其特点是在腐蚀中有电流产生。电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀形式。例如金属在湿气、淡水、海水、土壤中的腐蚀，微生物腐蚀也属

于电化学腐蚀。

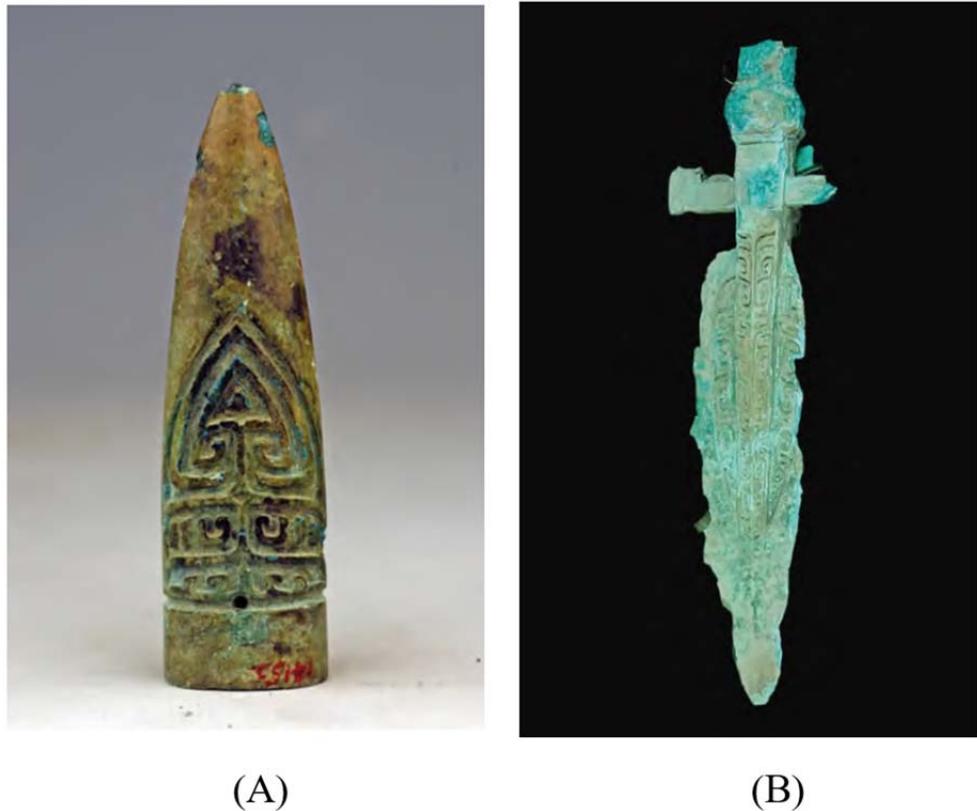


图 1. 被腐蚀的金属文物 (A) 青铜鐃 (B) 青铜短剑^[1]

针对金属文物的保护方法，主要是除掉金属表面加速腐蚀的产物，并采取相应腐蚀抑制的措施：

(1) 除锈

对于青铜器而言，控制腐蚀需要清除病原，对于氯化亚铜、碱式氯化铜采取剔除、转化、抑制的技术措施，随后再加固、封护、整修、复原，使青铜器得以妥善保护。通常会采用物理方法和化学方法来去除^[2]。物理法有机械法、超声法等。机械法使用范围广，对设施要求小，但需要操作人员技艺熟练。超声法是通过超声波将表面锈迹震掉，不会在文物上留下痕迹；化学法是用除锈液将带有害锈的铜器与除锈液接触，使之发生化学反应。其结果是将青铜器有害锈的“祸根”氯化亚铜，完全转化为不含氯离子的稳定产物，如氧化铜、碱式碳酸铜等。

(2) 使用缓蚀剂

缓蚀剂是一类经济高效的防止金属腐蚀的有效手段。在以青铜器为代表的铜质文物和铁质文物保护中，苯丙三氮唑(BTA)被认为是最普遍使用的缓蚀剂^[3]。

有研究人员认为该缓蚀剂可以吸附在金属表面，形成一层“雨衣”，即保护层，从而达到对金属的保护目的。但是其真实的缓蚀机理目前还存在争议。此外，金属文物保护的缓蚀剂通常不是单独使用，而是和表面封护剂结合使用，通过预防手段尽量减少外界环境因素对文物的侵蚀和破坏，尽可能延长金属文物的寿命。

随着人们环境保护意识的日趋加强，开发对环境对人体无危害的绿色环保型缓蚀剂将一直是缓蚀剂研究和发展的方向。因此，探索天然提取物作为缓蚀剂或通过合成无毒聚合物缓蚀剂的改性，渐渐成了一个大的趋势。

二. 木质文物

我国的木质文物主要为古建筑群以及木雕。木质文物主要经受的是微生物腐蚀。木材的主要成分有纤维素、半纤维素和木质素及盐类、可溶性多糖、苯酚、蛋白质和其他化合物，这些多是霉腐细菌、昆虫的养料；在一定适宜的温、湿度环境条件下，细菌孢子附着于木材上产生菌丝，菌丝进一步分泌酵素，在酵素的作用下木材中的纤维素、半纤维素等成分被分解，造成木材腐烂^[4,5]。

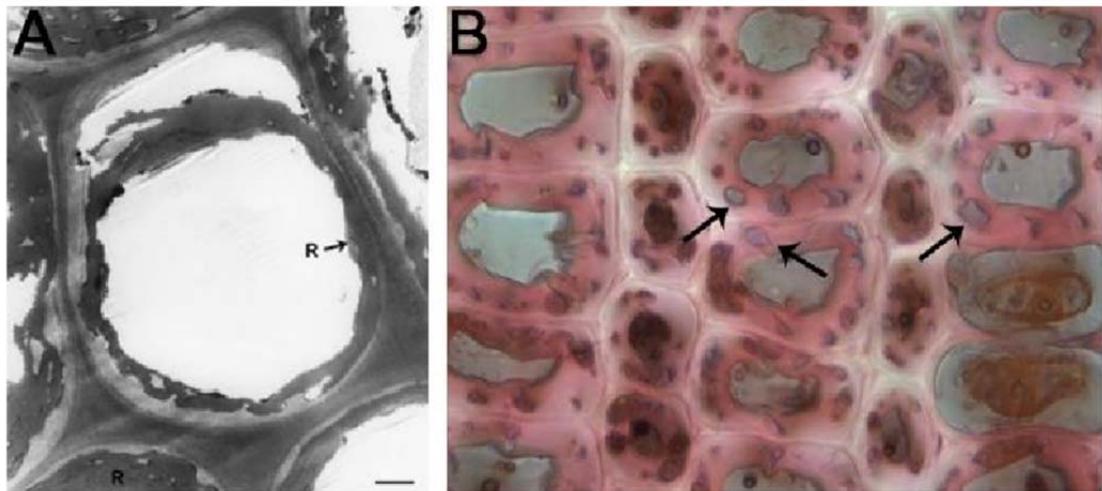


图 2. (A) 腐蚀细菌降解细胞壁 (B) 菌丝降解次生壁^[6]

针对木材防虫防腐这一问题，通常采用以下几种方法：

(1) 干燥

通过醇-醚联浸法脱水、乙二醇法、真空冷冻法^[7]等对出土的含水量较大的文物进行干燥，将木质文物中的含水率降到 20% 及以下，可以有效防止较湿环境下造成的微生物腐蚀。对于体积较大的古建筑，可以通过电热干燥、通风强制干燥和自然气干^[6]等多种方法，达到相似的效果。

(2) 化学防腐剂

早期使用氟化钠、苯酚等有毒的化学药剂作为杀菌剂，可以有效杀灭木质中的微生物，有效防止木质文物的腐蚀。随着人们环保意识的提高，如今常使用的化学防腐剂是铜铬砷(CCA-C)、季铵铜(ACQ)、烷基铵化合物(AAC)等，这些皆为水溶性防腐剂材料，无味，无污染，成本也较低。CCA 木材防腐剂能够用于经常和水接触的木材，也防止昆虫损害木材，是当今世界上公认的性能最优、使用最广、效果最佳的水溶复合防护剂之一。ACQ 木材防腐剂包含氧化铜和季铵盐两部分，是没有毒性的环保材料，使用后可以有效延长文物的寿命。N-363 是属于耐火的防腐剂，能够阻止古建筑文物被烧坏而坍塌，耐久性强而且不挥发，满足绿色环保的理念。

(3) 生物生化法

生物方法主要是基于病害生物之间的寄生或拮抗关系。细菌、昆虫或噬菌体都有可能作为控制文物生物病害的有效工具。生化方法主要是利用产自生物的一些有效成分来控制微生物病害，常用的抗生素或各种酶。

三. 石质文物

我国拥有大量珍贵文物古迹，其中有相当一部分涉及到石质文物，诸如石窟、雕件等。然而，随着时间流逝，这些珍贵的文物饱经沧桑，遭受着不同程度的腐蚀。主要可分为岩石的内部因素和外部因素。

(1) 内部因素

岩石一般分砂(砾)岩、石灰岩、花岗岩等几种类型。花岗岩坚硬、耐久，稳定性最高。砂(砾)岩相对不结实、极易分化，石灰岩的稳定性介于两者之间。除了岩石自身材质的性质外，岩石中可溶性盐分对岩石的危害也不容忽视。毛细作用使得石孔内部存在大量水分和可溶性盐。在白天，尤其是炎热的夏天，气温升高使岩石孔隙中的水分不断蒸发，盐份浓度增大，甚至会产生结晶。结晶时的体积膨胀将对周围岩石产生压力，使其变质。夜晚气温很低，空气中的水分在岩石表面凝结成水，渗入岩石，溶解内部的盐分。长此以往，温湿度发生着周期性的变化。这种效应的不断积累，对岩石产生巨大的破坏作用^[9]。盐分结晶效应也出现在水下打捞出来的石质文物上。

针对盐分结晶作用破坏岩石的现象，主要采用水洗或吸附脱盐除掉其中的可溶性盐^[10]。一般采用吸附脱盐来清除海洋出水石质文物的可溶性盐分。采用纤

维纸、纸浆、脱脂棉、纱布、膨润土等吸附物质，用水作为溶剂，使水渗入岩石微孔而溶解可溶盐类。这种脱盐方法对较小体积的文物来说效果较佳。

(2) 外部因素

外部因素也可归结为化学因素，这种因素对石质文物的风化与文物所在地区的大气污染程度有关。空气中的 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 等酸性有害气体会形成酸雨、酸雾对石质文物产生溶蚀破坏。



图 3.碳酸盐岩类石质文物典型风化特征及主要风化因素^[11]

如今多采用加固剂对受大气污染的石质文物进行保护。通过涂刷或喷枪喷涂，使其附着于石质文物表面。石质文物加固剂包括^[12]无机物（如氟硅化合物、碱性硅酸盐和碱土金属氢氧化物等）、有机聚合物（如丙烯酸聚合物及其共聚物、聚乙烯、环氧树脂、丙烯酸树脂等）、有机硅类材料（如硅酸乙酯及其低聚物、甲基三甲氧基硅烷、聚硅氧烷、硅树脂）等。

总结

腐蚀一直存在，关于文物腐蚀的防护也一直是一个值得探索的长久主题。文物古迹是人类社会历史实践中创造的具有文化价值的财富遗存，在日益物质化的今天，保护文物显得极其重要。对文物的合理利用，对其历史价值、科研价值、教育功能、形象功能的充分开发，将有助于社会的和谐发展，推动社会的进步。我相信，在文物修复工作者和相关行业内从业人员的不断探索下，会有更多有利于文物保护的技术与药剂出现在公众面前！

参考文献:

- [1] 梁宏刚. 关于金属文物腐蚀成因及其保护修复技术的理论探索[J]. 江汉考古, 2021(06):240-245+267.
- [2] 郭灵舫. 青铜文物的化学保护[J]. 海峡科学, 2010(08):5-8.
- [3] Madson H B. A preliminary note on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects[J]. Studies in Conservation. 1967, 12(4) : 163-167.
- [4] 雷思, 张兴莲. 化学防腐技术在古建筑文物保护工程中的应用[J]. 云南化工, 2020,47(04):11-13.
- [5] Mikkel C, Hartmut K, Finn H. New materials used for the consolidation of archaeological wood-past attempts, present struggles, and future requirements[J]. J Cultural Heritage, 2012,13S:183.
- [6] 刘自军. 饱水木质文物的微生物病害研究[D]. 南开大学, 2018.
- [7] 刘亮. 出土饱水木质文物的微生物腐蚀及防腐措施[J]. 中国文物科学研究, 2014(04):83-85.
- [8] 刘秀英, 陈允适, 张厚培. 超大型木质文物的保护——承德普宁寺金漆木雕大佛的防腐防虫处理[J]. 文物春秋, 2001(06):47-54+63.
- [9] 王丽琴, 党高潮, 梁国正. 露天石质文物的风化和加固保护探讨[J]. 文物保护与考古科学, 2004(04):58-63.
- [10] 包春磊, 贾世杰, 刘爱虹, 符燕, 张治国. 出水石质文物的风化腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2018,39(03):218-221+226.
- [11] 查剑锐. 山东长清灵岩寺石质文物风化过程及保护材料研究[D]. 北京科技大学, 2021.
- [12] 周文静, 潘辰, 连宾. 环境污染加剧石质文物风化:机理、过程及防护措施[J]. 地球与环境, 2013,41(04):451-459.