

三种铁质文物脱盐处理对表面锈层影响的对比研究

邵安定^{1,2}

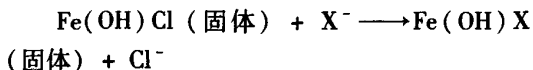
(1. 北京科技大学冶金与材料史研究所, 北京市 100083; 2. 陕西省考古研究院, 陕西 西安市 710054)

关键词: 铁器 脱盐 效率 侵犯性

KEY WORDS: Iron Objects Chloride Extraction Efficiency Aggressive

ABSTRACT: With the help of SEM-EDS, the effects of three aqueous chloride extraction treatments from archaeological irons-alkaline sulphite, sodium hydroxide and soxhlet have been studied, with comparison of visual appearance, surface morphology and composition changes of corrosion layers. The results indicate that the more efficient in chloride extraction are the more aggressive to the corrosion layers.

铁质文物在长期埋藏期间,随着腐蚀的进行,土壤中的可溶性盐类就会被结合在表面的锈层中。研究证明,这些盐类,尤其是氯离子(Cl^-),对于铁质文物出土后的腐蚀有促进作用^{[1][2]}。因此,在铁质文物保护工作中,脱盐处理是一个很重要的环节。在过去的30多年中,很多处理方法被用于清除考古出土铁质文物锈层中结合的盐类,例如碱性溶液浸泡脱盐、碱性亚硫酸还原脱盐、蒸馏水清洗法、煮沸法、蒸气浴法、复配碱性清洗液浸泡法、热处理法等,但从脱盐机理上看,大多数脱盐处理都不外乎浸泡置换脱盐 and 高温还原脱盐两种^[3]。浸泡置换脱盐就是将铁质文物浸泡在某种中性或碱性溶液中,从而使锈层中的氯离子扩散或被置换出来。高温还原脱盐是利用在高温环境下氯容易挥发的特性去除铁质文物锈层中的氯离子,加热温度一般在400℃以上。由于高温还原处理容易对铁质文物造成新的损伤,所以溶液浸泡脱盐处理在当前铁质文物保护工作中被广泛使用。浸泡脱盐整个清洗置换反应过程可象征性的表示为:



其中 X^- 一般为 OH^- 、 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} ^[4]。

对于各种溶液浸泡脱盐方法的对比研究从上世纪90年代就已陆续报道,但这些研究主要集中在

在对各种脱盐处理的效率对比上^{[5][6][7]}。但是,文物保护的本质在于保护文物价值即文物所蕴含的信息^[8],铁质文物表面锈层中往往会残存一些迹象,如纺织品或木材的印痕,且这些信息对文物的研究有重要意义,故一种理想的脱盐方法不仅需要有较高的脱盐效率,还应对表面锈层产生较低的影响。本文将通过实验,就三种常用的浸泡清洗脱盐方法对铁质文物表面锈层产生的影响进行比较研究,并结合其它学者的相关研究,对这几种处理方法进行综合对比评估。

1. 实验方法

1.1 脱盐处理方法的选择

在本次实验中,碱性亚硫酸钠还原法、氢氧化钠浸泡法和索格利特(Soxhlet)萃取清洗法被选为评估对象,因为这三种处理方法脱盐效率相对较高,在目前铁质文物保护工作中被广泛使用。另外,从实际操作角度而言,这三种方法操作简便、安全。

1.2 试验样品的选择

两个相同地点出土腐蚀程度相似的铁钉被选为试验标本。铁钉长约12厘米,用线锯将其其中一个锯成三部分,分别编号为样品1、2、3。3个样品分别用以上三种脱盐方法进行脱盐处理。另一个铁钉(样品4),被保存在相对湿度低于30%的干燥环境中待用(表一)。

表一 样品编号和处理方法

样品编号	处理方法
1	碱性亚硫酸钠还原处理
2	氢氧化钠浸泡处理
3	索格利特萃取清洗
4	未处理

1.3 实验过程

实验中所用的三种脱盐处理均为标准配比:

碱性亚硫酸钠还原处理:将样品固定在一个聚乙烯塑料网架上,浸泡在温度为 60℃,浓度为 0.5 mol/L 亚硫酸钠和 0.5 mol/L 氢氧化钠的水溶液中。浸泡液的温度是由磁性电炉控制的。在浸泡液中置放处理样品的网架下面放入一个磁性搅拌棒,从而由于电炉的磁性作用,搅拌棒将不停的搅动浸泡液,使浸泡液一直处于流动状态。浸泡时间为四周,浸泡液每周更换一次。然后用去离子水对处理后样品进行清洗,直到最后清洗液中没有离子检测出为止。最后将样品烘干待用。

氢氧化钠浸泡处理:将样品固定在一个聚乙烯塑料网架上,浸泡在温度为 60℃,浓度为 0.5 mol/L 的氢氧化钠水溶液中。其它具体检验过程和操作与碱性亚硫酸钠还原处理相同。

索格利特萃取清洗处理:将样品置放于通有氮气的密闭索格利特萃取器中,用去离子水对样品进行自动清洗,直到清洗液的电导率保持恒定为止。处理时间为 3 周,处理完后将样品烘干待用。

本次实验通过对经过三种脱盐方法处理过的三个样品和没有处理的铁钉样品从外观颜色、锈层形貌以及锈层成分等几个方面进行对比研究,从而评估各种脱盐处理方法对样品表面锈蚀层所产生的影响。锈层外观颜色的变化将以肉眼观察,并对照蒙赛尔(Munsell)色卡进行标识和记录。样品锈层形貌和锈层成分的变化将利用扫描电子显微镜及能谱分析仪进行观察和分析。

2. 实验结果与讨论

2.1 外观颜色变化

所有的脱盐处理都在一定程度上改变了样品表面锈层的外观颜色(表二)。其中样品 1 表面锈层颜色的变化最大,由红黄色变为深棕色,

其次是样品 2,样品 3 表面锈层颜色变化最小,几乎与未处理的样品相同。锈层外观颜色的变化可能是由于受到各种脱盐处理的影响,锈层的形貌以及成分发生了变化而致(详见后文)。

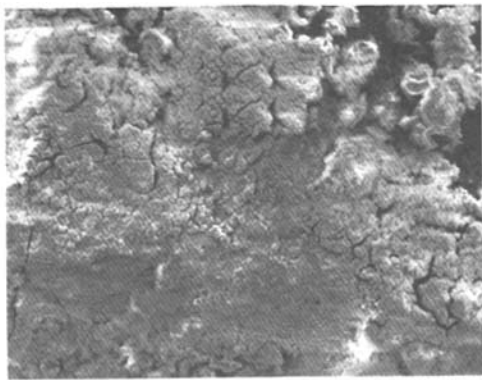
表二 处理后样品颜色变化

样品编号	颜色
1	深棕色 7.5 YR 3/4
2	红黄色 7.5 YR 6/6
3	红黄色 7.5 YR 7/6
4	红黄色 7.5 YR 8/6

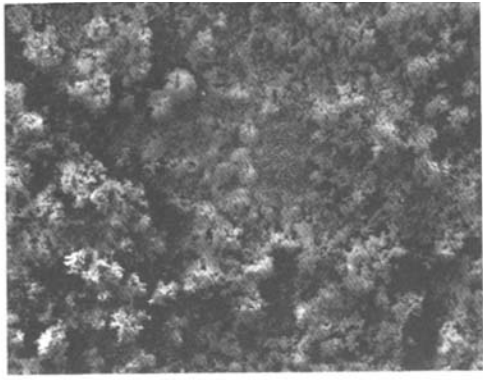
处理后所有处理溶液的颜色均变为深棕色,表明三种脱盐处理均引起了样品表面锈蚀物的损失。从处理后的样品来看,样品 2 和样品 3 有少量的锈蚀物损失,这可能是由于样品表面锈层中的一些可溶性成分溶解或浸泡液的流动致使一些松散的锈蚀物脱落而造成的。相对而言,样品 1 表面的锈蚀物缺失较多,可能是由于碱性亚硫酸钠脱盐处理液中的 SO_3^{2-} 与锈层中的一些锈蚀物发生了氧化还原发应,从而使锈蚀层更加脆弱、更容易脱落。

2.2 锈层形貌观察

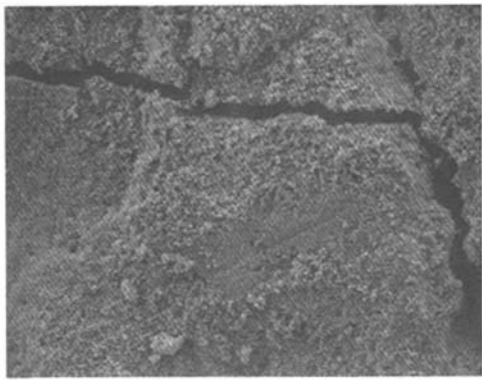
利用扫描电子显微镜对所有样品表面锈层的形貌结构进行观察研究,从而对比锈层表面形貌的变化情况。图一至图四显示了各样品表面锈层的微观形貌。从形貌照片可以明显的看出所有的脱盐处理均改变了样品表面锈层的形貌结构。样品 4 的表面的形貌看起来比较酥松而且具有多变性。相对于样品 4,样品 1 表面的锈层上可以看到很多的裂隙,但裂隙间的锈层看起来比较致密。裂隙的形成应该这是由于溶液中的 SO_3^{2-} 具有还原性,将样品表面锈层中的 FeOOH 还原成更加致密的 Fe_3O_4 ,使锈蚀物体积缩小,从而在锈层上形成了很多裂隙。据报道^[9], Fe_3O_4 的体积(14.9 厘米³/mol)小于锈层中的 $\alpha - \text{FeOOH}$ (20.9 厘米³/mol)、 $\beta - \text{FeOOH}$ (26.7 厘米³/mol)和 $\gamma - \text{FeOOH}$ (21.7 厘米³/mol)的体积。样品 2 上的锈层更加致密,而且在处理过程中锈层表面还形成了一些新的物质。这可能是由于将铁质文物浸泡在碱性溶液中,锈层中的可溶性铁离子与浸泡液中的 OH^- 发生化学反应形



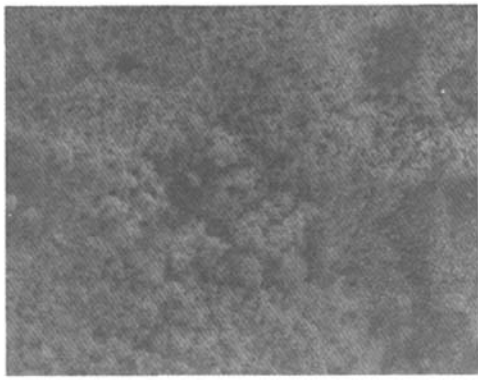
图一 样品1 处理后锈层扫描电子显微镜照片



图二 样品2 处理后锈层扫描电子显微镜照片



图三 样品3 处理后锈层扫描电子显微镜照片



图四 样品4 表面锈层扫描电子显微镜照片

成难溶性的化合物填充在锈层的空隙中或沉积在锈层表面。样品3 表面锈层的微观形貌照片看出,其表面锈蚀物颗粒较样品4 小,而且较为均匀,这可能是由于锈层中可溶性物质在处理过程中溶解而致。

2.3 锈层成分分析

利用扫描电镜能谱分析仪对各样品表面有代表性的区域进行扫描,分析测定各样品表面锈蚀物的成分。各样品表面锈蚀物元素分析结果见表三。各样品表面锈层的主要成分是Fe、C 和O,这三个元素应该是锈蚀物自身的元素。一些微量元素如Si 和Ca 等应该是来自于埋藏土壤。样品1 和样品2 的锈层中没有发现Na 元素,说明处理后样品被清洗的比较干净,几乎没有浸泡液残留。然而,在样品1 和样品2 中均出现了微量的Zn、Ti、Sr 和Zr 等元素。这些元素的存在应该这是由于脱盐处理所用的亚硫酸钠和氢氧化钠两

种盐中含有微量的Zn、Ti、Sr 和Zr 等杂质元素,在

表三 样品表面锈蚀物元素分析

成分 \ 样品编号	1	2	3	4
C (%)	5.51	2.57	1.13	3.88
Mg (%)	0.15	-	-	-
Al (%)	6.20	0.18	0.19	-
Si (%)	2.85	1.91	0.09	0.32
S (%)	-	-	-	0.46
Ca (%)	1.40	0.46	0.46	0.25
Ti (%)	0.90	0.25	-	-
Fe (%)	51.77	65.31	72.93	64.98
Zn (%)	0.21	0.11	-	-
Sr (%)	0.37	0.35	-	-
Zr (%)	1.71	0.41	-	-
O (%)	34.91	28.46	24.95	30.11
总和(%)	100	100	100	100

处理过程中污染在了样品表面。样品3和样品4表面锈蚀物成分基本相同。通过对样品表面锈层成分的分析,说明氢氧化钠处理和碱性亚硫酸钠处理均改变了表面锈蚀物的成分,而索格利特萃取清洗几乎保持了表面锈蚀物的原来成分。

2.4 关于脱盐效率

根据其他学者的研究成果,在这三种脱盐处理中,相对而言,碱性亚硫酸钠脱氯处理的脱盐效率最高,其次是氢氧化钠浸泡法,效率最低的是索格利特萃取清洗法^{[10][11][12]}。影响脱盐效率的因素是非常复杂的,一般认为有两个最基本的因素^[13]。

1. 抑制继续腐蚀:如果铁质文物在浸泡期间仍然继续发生腐蚀,产生 Fe^{2+} 离子,由于 Fe^{2+} 离子的存在对于 Cl^- 有一定吸引作用,从而在一定程度上阻止了 Cl^- 向浸泡液中的进一步扩散。如果在浸泡液中,铁质文物的腐蚀能够被抑制,没有更多的 Fe^{2+} 离子产生,氯离子将会更加容易的向浸泡液中扩散。2. 增大表面锈层孔隙率:锈层中 Cl^- 离子能够向浸泡液中扩散的主要原因是由于锈层中 Cl^- 在浓度高于浸泡液中 Cl^- 的浓度,从而使 Cl^- 在浓度梯度的作用下向外扩散。而锈层中的裂隙和微孔是 Cl^- 向外扩散的必经之路,所以锈层的空隙率对于脱氯的效率也至关重要。

从脱盐效率方面,由于当溶液的 PH 大于 9 时铁质文物的腐蚀速率将会减小,大于 12 时就几乎停止,所以碱性亚硫酸钠还原处理和氢氧化钠浸泡处理均是以溶液的强碱性 ($\text{PH} > 13$) 而阻止铁质文物的继续腐蚀。但是如前所述,碱性亚硫酸钠还原处理通过对锈层中的一些锈蚀物的还原而增加了铁质文物表面锈层的空隙率,所以碱性亚硫酸钠还原处理脱氯效率较氢氧化钠浸泡处理高。索格利特萃取清洗法则是利用向密闭系统中充入氮气去除氧气而达到阻止铁质文物的腐蚀,但不如强碱溶液阻止的彻底,所以其脱氯效率较氢氧化钠浸泡处理低。但是从本次实验的结果来看,无论是从处理后文物表面微观形貌和成分还是从锈层的外观颜色,碱性亚硫酸钠还原处理对文物表面锈层的影响都较另外两种方法大。

3. 结语

在此次对比研究中,就三种铁质文物的脱盐处理方法,即碱性亚硫酸钠还原处理、氢氧化钠浸泡处理和索格利特萃取清洗法,对铁质文物的影响从外观颜色、锈层形貌和锈层成分几个方面进行了对比研究。根据其他学者的研究结果,这

三种方法的脱盐效率的相互关系为:碱性亚硫酸钠还原处理 > 氢氧化钠浸泡处理 > 索格利特萃取清洗法。通过这次实验研究证明,所有的处理方法都会对铁质文物表面锈层产生不同程度的影响。总体上而言,碱性亚硫酸钠还原处理对铁质文物表面的影响最大,即侵犯性最大,而氢氧化钠浸泡处理对铁质文物的影响较索格利特萃取清洗法大,索格利特萃取清洗法对文物的影响最小。也就是说,通过本次实验证明了脱盐效率高的处理方法对铁质文物表面锈层的影响(即侵犯性)也较大,脱盐效率低的方法对铁质文物表面锈层的影响(即侵犯性)也较小。

- [1] SELWYN L S, SIROIS P J, ARGYROPOULOS V. The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganeite[J], Studies in Conservation, 1999, 44(4): 217-232.
- [2] 祝鸿范,周浩. 出土铁器文物脱盐清洗研究[J]. 文物保护与考古科学, 1995, 7(1): 1-10.
- [3] PEARSON, C. Conservation of Marine Archaeological Objects [C] // CLARKE RW, BLACKSHAW S, Conservation of Iron. Greenwich: the National Maritime Museum, 1982: 213-222.
- [4] 同[3].
- [5] RINUY A, SCHWEIZER F. Application of The Alkaline Sulphite Treatment to Archaeological Iron: A Comparative Study of Different Desalination Methods[C] // CLARKE RW, BLACKSHAW S, Conservation of Iron. Greenwich: the National Maritime Museum, 1982: 44-55.
- [6] WARKINSON D. Chloride extraction from archaeological iron: comparative treatment efficiencies [C] // ROY A, SMITH P, Archaeological Conservation and Its Consequences. International Institute for Conservation. 1996: 208-212.
- [7] KEENE S. Real-time survival rates for treatments of archaeological iron [C] // SCOTT D A, PODANY J, CONSIGINE B, Ancient & Historical Metals: Conservation and Scientific Research. The Getty Conservation Institute. 1994: 249-264.
- [8] 陆寿麟. 文物的科学研究和文物保护修复的原则 [C] // 文物科技研究(第一辑), 2004: 11-15.
- [9] SELWYN L S. Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge. Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Canberra, 4-8 October, 2004 [C]: 294-306.
- [10] 同[5].
- [11] 同[6].
- [12] 同[7].
- [13] 同[9].
- [14] SCOTT D A, SEELEY N J, The washing of fragile iron artifacts[J], Studies in Conservation, 1987, 32(1): 73-76.

(责任编辑 张鹏程)