

# 铁质文物预防性保护研究进展之一：含氯化物的铁质文物保存环境研究

## Research Progress on Preventive Conservation of Iron Artifacts. Part I: Study on the Environment of Chloride-Contaminated Iron Artifacts

张然 柳敏

[中国国家博物馆, 北京 100079]

**摘要** 综述了近年来含氯化物铁质文物保存环境方面的研究进展。学者们针对氯化物作用下铁质文物的腐蚀劣化过程, 通过模拟样品实验、文物样品实验和文物状况调研等方式开展了相对湿度、氧气、温度等环境因素影响方面的大量研究, 确立了相对湿度与铁质文物风险的关联模型, 提出了新的铁质文物保存环境要求。本文综述了近年来含氯化物铁质文物保存环境方面的研究进展。

**关键词** 预防性保护; 铁质文物; 氯化物; 相对湿度; 氧气

ZHANG Ran, LIU Min

**ABSTRACT** Based on the corrosion and deterioration process of iron artifacts, especially induced by chlorides, many research were carried out on the influence of environmental factors such as relative humidity, oxygen and temperature, established the correlation model between the risk of iron artifacts and relative humidity, proposed new environmental requirements for the preservation of iron artifacts. This review summarized recent research progress of preventive conservation of iron artifacts.

**KEY WORDS** preventive conservation; iron artifacts; chlorides; relative humidity; oxygen

张然 (1983—), 男。毕业于北京科技大学, 硕士学位。现为中国国家博物馆副研究馆员。主要研究方向为金属文物保护。

柳敏 (1985—), 女。毕业于兰州大学, 硕士学位, 现为中国国家博物馆馆员。主要研究方向为博物馆环境监测。

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFC1522100)、国家文物局重点科研基地自筹经费科研项目 (2020ZCK111)。

预防性保护 (Preventive Conservation) 是当代文物保护的重要理念。1930年召开的关于艺术品保护国际研讨会首次提出了预防性保护的概念, 即对博物馆藏品的保存环境实施有效监控。中国文物保护行业标准《馆藏文物预防性保护方案编写规范》(WW/T 0016—2015) 中定义预防性保护理念是通过有效的管理、监测、评估、调控, 抑制各种环境因素对文物的危害作用, 使文物处于一个“洁净、稳定”的安全保存环境, 达到延缓文物劣化的目的, 主要包括环境监测、环境调控、日常养护、健康评测等内容。<sup>[1]</sup>1992年美国盖蒂研究所对预防性保护提出的定义为: 为避免或尽可能减缓文物的劣化或损失而采取的一切措施和行动, 重在针对一组文物而不是单件文物。<sup>[2]</sup>2008年国际博物馆协会藏品保护委员会 (ICOM-CC) 第15届大会通过了关于保护术语的决议, 采纳了这一定义, 并指出预防性保护措施和行动是间接的, 不去干扰文物的材质和结构, 也不去改变外观。它包括文物登记、保存、拿取、包装和运输、安全、环境管理 (包括光照、湿度、污染物和虫害控制)、应急计划、工作人员培训、公众意识、法律法规等各个环节和方面的合理措施和行动。和最初的概念相比, 当今的预防性保护内涵更广, 涉及文物保护利用的各个环节, 同时包含技术和管理层面, 但文物保存或展览环境的监控依然是预防性保护的核心内容。

铁质文物在埋藏环境中很容易被腐蚀, 出土后如果不进行适当的保护处理或者保存环境不当还会进一步加剧劣化, 影响较大的环境因素包括温度、湿度、氧气、污染物等。研究这些因素对铁质文物劣化的影响并进行有效控制, 对铁质文物的预防性保护尤为关键。表 1 列出了一些著作中对铁质文物保存环境的要求。

表 1 部分文献中对铁质文物保存环境的要求

文献	温度要求	相对湿度要求
博物馆环境 <sup>[3]</sup>	/	不稳定铁器：40%~50%以下 高品质铁器：55%以下
博物馆藏品保护与展览 <sup>[4]</sup>	15~20°C	15%~40%
博物馆铁质文物保护技术手册 <sup>[5]</sup>	15~20°C	0~40%

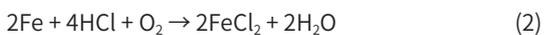
上述文献对铁质文物保存的相对湿度 (RH) 要求一般是 40% 以下, 但并没有考虑氯化物的影响, 而氯化物是引发铁质文物腐蚀劣化, 导致铁质文物不稳定的重要原因之一。含氯铁质文物在出土出水之后与氧气、水汽接触, 会发生持续的活性腐蚀劣化, 使文物迅速损坏。<sup>[6]</sup> 对于含氯铁质文物, 目前国内主要采用的是主动性保护的方式, 即进行脱氯处理。但一方面, 铁质文物出土后现场往往难有条件能够及时进行脱氯处理, 要经历一段时间的临时存放、运输过程;<sup>[7]</sup> 另一方面, 现有的脱氯处理方法通常不能保证将氯化物完全脱除, 确保铁质文物在处理后的状态稳定。<sup>[8]</sup> 例如 Memorial 的一批铁质文物经过至少 6 次 NaOH (氢氧化钠) 浸泡脱氯, 但部分铁质文物的孔洞中仍有残余氯离子, 一定环境下仍会导致文物劣化。<sup>[9]</sup> 因此, 在脱氯处理前后都应当采取有效的预防性保护措施, 对保存环境进行控制, 特别是对新出土的铁质文物, 在临时保存、运输过程中更应控制环境以防止活性腐蚀发生, 而氯化物的存在也对环境提出了更为严格的要求。

## 一、含氯化物的铁质文物腐蚀劣化过程和影响因素

根据 Turgoose<sup>[10, 11]</sup> 的腐蚀模型。铁质文物在埋藏环境中的主要含氯腐蚀产物是 FeCl<sub>2</sub> (氯化铁), 以酸性溶液的形式集中在铁基体与锈层中间以及锈层的孔洞、缝隙之中。当铁质文物出土后, FeCl<sub>2</sub> 在空气中发生氧化和水解, 生成 β-FeOOH (其化学组成为 FeO<sub>0.833</sub>(OH)<sub>1.167</sub>Cl<sub>0.167</sub><sup>[12]</sup>), 反应式为



这一反应对铁质文物危害巨大。一方面, 反应产物之一为 β-FeOOH。1 摩尔 β-FeOOH 的体积为 25 立方厘米, 这大约是 1 摩尔金属铁体积的三倍。<sup>[13]</sup> 因此该反应是体积剧烈膨胀的过程。β-FeOOH 在锈层孔洞、缝隙中的生成和膨胀会给锈层造成压力, 造成层状剥离、裂缝甚至断裂。<sup>[11, 14]</sup> 另一方面, 反应另一产物 HCl (盐酸) 为强酸, 会造成锈层的局部溶解, 以及铁基体的进一步腐蚀, 反应式为:



(1)(2) 式相加, 得



由反应 (3) 可以看出, Cl<sup>-</sup> (氯离子) 在这一过程中实际是起到催化剂的作用, HCl 不断消耗又不断重新生成, 因此这一过程被称为是“酸的再生循环”<sup>[15]</sup> 过程, 是出土后铁质文物腐蚀劣化的主要过程, 如果不加以控制, 会持续发生直至文物损毁。

这一过程有两种典型的腐蚀现象。一种为“渗出”, 在英文文献中多被描述为“weeping”或“sweating”, 是指铁质文物表面出现黄色至褐色的液滴, 液滴干燥后表面形成壳状的 FeOOH; 另一种则是细长的晶体 β-FeOOH 的生长。<sup>[6]</sup>

从上述反应式可以看出, 铁的腐蚀和 FeCl<sub>2</sub> 的氧化都需要水和氧气的参与, 因此环境湿度、氧气浓度等因素对铁质文物的腐蚀劣化过程具有决定性作用, 且会影响腐蚀现象, 而其他环境因素如空气污染物、温度等也会对该过程产生影响。

## 二、相对湿度 (RH) 对含氯化物铁质文物的影响

为研究 RH 对含氯化物的铁质文物的影响, 学者们使用模拟样品实验、文物样品实验和文物状况调研等多种方法开展了相关研究, 根据实验和调研结果提出了铁质文物保存的环境要求。

### (一) 模拟样品实验

含氯化物的铁质文物出土后的腐蚀劣化过程主要是  $\text{FeCl}_2$  的氧化水解以及由此产生的吸附在  $\beta\text{-FeOOH}$  表面的  $\text{HCl}$  对铁基体的进一步腐蚀。因此学者们使用铁粉 / 铁片 and  $\text{FeCl}_2/\beta\text{-FeOOH}$  的混合物在不同 RH 的模拟环境中进行实验, 研究 RH 对该过程的影响。铁粉具有很大的比表面积, 且与氯化物充分混合, 在同样环境中比实际铁质文物腐蚀速率快得多, 用于模拟“最坏”的情况。<sup>[16]</sup>

#### 1、RH 对纯 $\text{FeCl}_2$ 的影响

$\text{FeCl}_2$  溶解度高, 吸湿性强, 在埋藏环境中通常以溶液形式存在。当铁质文物出土后如果环境变化剧烈, 水分迅速蒸发, 则可能形成  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (四氯化亚铁, 浅绿色) 晶体<sup>[14]</sup>。在中国蒲津渡铁人<sup>[17]</sup>、英国铁车轮框<sup>[18]</sup> 等铁质文物上均有这种晶体发现, 验证了 Turgoose 模型, 因此研究它在不同 RH 中的变化具有重要意义。

Turgoose<sup>[11]</sup>、Watkinson 等<sup>[16]</sup>、Wang<sup>[19]</sup> 等分别研究了  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  晶体在不同 RH 中的变化。结果表明: 当  $\text{RH} < 20\%$  时,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  会脱水生成  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 不会发生氧化; 当  $20\% \leq \text{RH} < 54\%$  时,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  会缓慢发生氧化, RH 越高氧化越迅速, 生成  $\beta\text{-FeOOH}$ ; 当  $\text{RH} \geq 54\%$  时, 则会迅速发生潮解和氧化, 生成棕色的  $\beta\text{-FeOOH}$  固体和黄色溶液。

#### 2、RH 对铁粉 + $\text{FeCl}_2$ 混合物的影响

当  $\text{FeCl}_2$  与铁粉混合后, 其发生氧化的速率显著加快。Turgoose<sup>[11]</sup>、Watkinson 和 Lewis<sup>[16,20]</sup>、Thickett<sup>[21]</sup> 等人都使用质量比 1:1 的铁粉和  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  混合物进行实验, 研究 RH 对反应的影响。其中 Thickett 的研究最为细致, 通过 RH 15%~80% 范围内的实验结果确定了 RH 对反应的影响:

RH < 18.1%: 无  $\beta\text{-FeOOH}$  生成, 铁粉不受腐蚀, 混合物失重, 主要是因为失水。

RH  $\geq 20\%$ : 发生反应 (1), 混合物增重, 体积膨胀, 有  $\beta\text{-FeOOH}$  生成, 反应 (2) 也会发生, 铁粉受到腐蚀。随着 RH 上升,  $\beta\text{-FeOOH}$  的生成量和混合物体积膨胀持续增加。

RH 约 30%~35%:  $\beta\text{-FeOOH}$  的生成量突然增加, 混合物体积膨胀也突然增加。

RH  $\geq 50\%$ :  $\beta\text{-FeOOH}$  的生成量再次突然增加, 体积膨胀稍微增加。铁粉的消耗显著加速。

Thickett 等还研究了土壤腐殖酸、 $\text{CuCl}$  (氯化铜)、 $\alpha\text{-FeOOH}$  等因素对混合物的影响。发现  $\text{CuCl}$  能使反应发生的临界 RH 降至 15%, 同时反应速率增大;  $\alpha\text{-FeOOH}$  和腐殖酸不改变反应发生的临界 RH, 但腐殖酸能使反应速率增大而  $\alpha\text{-FeOOH}$  则能减缓反应速率。<sup>[22]</sup>

#### 3、RH 对铁粉 + $\beta\text{-FeOOH}$ 混合物的影响

$\beta\text{-FeOOH}$  是铁质文物上最常见的含氯锈蚀产物。它既是铁质文物在 (局部) 高含量氯化物作用下的结果, 又是造成铁质文物进一步持续腐蚀的原因。<sup>[23]</sup> 大多数含氯铁质文物在出土出水时已有  $\beta\text{-FeOOH}$  生成, 而出土出水后如果不注意控制环境或不及时进行脱氯处理, 则会有更多的  $\beta\text{-FeOOH}$  产生, 产生过程主要为反应式 (1)。  $\beta\text{-FeOOH}$  的生成伴随着  $\text{HCl}$  的生成,  $\text{HCl}$  部分进入  $\beta\text{-FeOOH}$  的隧道结构, 当隧道中的  $\text{HCl}$  饱和后, 其余的  $\text{HCl}$  吸附在  $\beta\text{-FeOOH}$  晶体表面。<sup>[24]</sup>

实验表明, 表面吸附  $\text{Cl}^-$  的  $\beta\text{-FeOOH}$  有明显的吸湿性, 在湿度较高时会迅速吸水, 从而促进铁器的腐蚀。Watkinson 和 Lewis<sup>[16,20]</sup>、Thickett<sup>[21]</sup> 等都使用 1:1 的铁粉和  $\beta\text{-FeOOH}$  混合物进行实验。其中 Thickett 使用了不同 RH 下生成的  $\beta\text{-FeOOH}$  进行

了实验。结果表明：与  $\text{FeCl}_2$  相比，表面吸附  $\text{Cl}^-$  的  $\beta\text{-FeOOH}$  可以在更低的 RH 下对铁粉造成腐蚀。且  $\beta\text{-FeOOH}$  生成的 RH 越高，对铁粉造成腐蚀的 RH 就越低。例如，80%RH 下生成的  $\beta\text{-FeOOH}$  在 15%RH 时就会使铁粉发生腐蚀，而 40%RH 下生成的  $\beta\text{-FeOOH}$  在 18%RH 时也会使铁粉发生腐蚀。且同等湿度下， $\beta\text{-FeOOH}$  比  $\text{FeCl}_2$  对铁粉的腐蚀更快。RH 变化造成的腐蚀速率变化也更明显。

铁质文物的脱氯处理通常能够脱除  $\beta\text{-FeOOH}$  表面吸附的  $\text{Cl}^-$ ，而难以脱除晶体隧道结构中的  $\text{Cl}^-$ ，也难以使  $\beta\text{-FeOOH}$  发生物相转变，因此经过脱氯处理后的铁质文物，往往仍然含有  $\beta\text{-FeOOH}$ ，但其表面吸附的  $\text{Cl}^-$  已经脱除。此时的  $\beta\text{-FeOOH}$  吸湿性显著降低，对铁粉的腐蚀也显著降低。即使在 80%RH 下，也仅造成铁粉轻微的腐蚀，但腐蚀无法完全停止。<sup>[25]</sup>

#### 4、RH 对铁粉 + $\text{FeCl}_2$ + $\beta\text{-FeOOH}$ 混合物的影响

当铁粉、 $\text{FeCl}_2$  和  $\beta\text{-FeOOH}$  同时存在时， $\text{FeCl}_2$  发生氧化的 RH 进一步降低，氧化速率进一步增大。如果  $\beta\text{-FeOOH}$  是在 80%RH 下生成的，则在 13%RH 下就会发生  $\text{FeCl}_2$  的氧化。<sup>[26]</sup>

#### 5、RH 变化对混合物的影响

Watkinson 和 Lewis<sup>[27]</sup> 研究了 RH 变化对铁粉 +  $\text{FeCl}_2$  或铁粉 +  $\beta\text{-FeOOH}$  混合物反应的影响，旨在探讨当一个原本有控制措施的环境因某种原因短期失控时是否会引发铁质文物腐蚀劣化。他们设计了三种场景，每种场景的 RH 首先在设计 RH 维持 48 小时，随后上升到失控 RH 并维持 6 小时，降低到设计 RH，循环变化多次。实验结果见表 2。

表 2 RH 变化对混合物的影响<sup>[27]</sup>

场景	混合物	设计RH(%)	失控RH(%)	实验结果
1	铁粉+ $\text{FeCl}_2$	15	22	铁粉不发生腐蚀
1	铁粉 + $\beta\text{-FeOOH}$	15	22	铁粉发生明显腐蚀
2	铁粉+ $\text{FeCl}_2$	15	30	铁粉发生可探测到的腐蚀
2	铁粉 + $\beta\text{-FeOOH}$	15	30	铁粉发生快速腐蚀
3	铁粉+ $\text{FeCl}_2$	22	65	铁粉发生快速、显著的腐蚀

由表 2 可以看出，失控 RH 稍高即会引起混合物中铁粉的腐蚀。而  $\beta\text{-FeOOH}$  比  $\text{FeCl}_2$  对铁的威胁更大，短期轻度失控即可引发铁粉的腐蚀。

#### 6、RH 对铁片 + $\text{FeCl}_2$ 混合物的影响

Wang<sup>[19]</sup> 将  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  放置于铁片上，研究铁片在不同湿度下的腐蚀行为，结果表明在 RH 为 75% 和 54% 的环境中， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  迅速氧化生成  $\beta\text{-FeOOH}$ ，铁片分别在 1 周和 6 个月内发生肉眼可见的点腐蚀。而在 RH 为 44%、33%、23% 的环境中，虽然  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  也会发生氧化，但在一年内铁片并未发生肉眼可见的点腐蚀。

#### (二) 文物样品实验和文物状况调研

Thickett 等<sup>[25]</sup> 从 15 个不同出土地点出土的铁器上取了 66 个  $\beta\text{-FeOOH}$  样品，与铁粉混合在不同 RH 下进行实验，发现其中 64 个样品在 RH 19% 时有反应发生，而另外 2 个样品则在 RH 16% 时即有反应发生，这与模拟样品实验的结果一致。Thickett 等<sup>[18]</sup> 还对 4 个位置的 10 个展柜<sup>①</sup>中的铁质文物状况进行了调研，结果表明当 RH 在 15% 以上时铁质文物就有腐蚀劣化的风险，但 30%RH 以下时风险不大。

Wang<sup>[28]</sup> 对大英博物馆的一批铁质文物状况进行了调研。这批铁质文物放置于无温湿度控制的环境中，并采取了不同的保护处理措施。结果表明：当 RH 在 50% ~ 60% 时，表面有点蚀，细长条状的  $\beta\text{-FeOOH}$  生成；当  $\text{RH} \geq 50\%$  且氯化物与铁基体接触时，

① 4 个位置分别在海边和内陆，建筑均为历史建筑，包括古城堡、旧库房和博物馆，对外通风，建筑内环境受自然环境影响较大，部分房间使用除湿机来降低湿度。展柜具有不同尺寸和空气交换率，柜内使用不同重量的硅胶控制湿度，每 6 个月更换一次。柜内平均 RH 为 15.3%~29.4%，最高 RH 为 18%~44%。<sup>[18]</sup>

会发生渗出现象；而当 RH 更高（例如 75%）时，即使氯化物不与铁基体接触也会有渗出现象发生，伴有层状剥离。糟糕的保存环境是铁质文物迅速损坏的主要原因，而将铁质文物放置于相对干燥（RH 34%）的密闭环境中则大部分铁质文物状态稳定。

Watkinson 等对两个区域出土的大批铁质文物<sup>[29]</sup>以及海洋出水经不同方法处理后的铁炮弹<sup>[30]</sup>分别在不同 RH 下检测其腐蚀劣化速率，以寻找最适宜的保存环境 RH，结果表明：20% 以下是铁质文物保存最理想的 RH，几乎没有腐蚀；40% 是腐蚀劣化速率可以接受的 RH 上限，而更高的 RH 则腐蚀劣化速率显著上升。

### （三）铁质文物腐蚀劣化风险与 RH 的关系

RH 是对铁质文物的腐蚀劣化具有决定性作用的因素之一，也是预防性保护中需要控制的主要环境指标之一。近年来国外学者通过大量的实验研究和文物调研总结出了铁质文物腐蚀劣化风险与相对湿度的关系<sup>[31]</sup>。如图 1 所示，铁质文物腐蚀劣化风险随湿度上升而升高。RH 20% 就开始有风险，但 RH 20%~30% 间风险不大，RH 40%~50% 间风险逐渐升高，而 RH 60% 以上则风险显著升高。

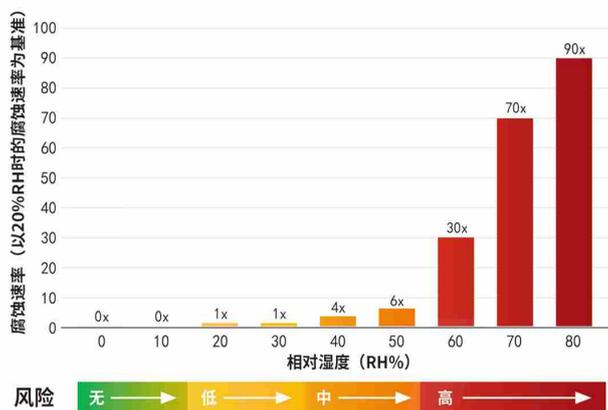


图 1 铁质文物的腐蚀劣化风险与相对湿度的关系

## 三、其他环境因素对含氯化物铁质文物的影响

### （一）空气污染物

大英博物馆的铁质文物保存状况调研发现，柜内木质材料释放的甲酸、乙酸等有机酸对铁质文物的腐蚀劣化有明显的促进作用，乙酸尤其严重，能引发带锈钢片的层状剥离。<sup>[32]</sup>Thickett 等<sup>[26]</sup>研究了常见有机污染物甲酸、乙酸、甲醛对含氯铁质文物腐蚀的影响，检测 Fe+FeCl<sub>2</sub> 粉末混合物在一定 RH 下，含有污染物的环境中的变化。结果表明，三种有机污染物对反应都有明显的促进作用。随着污染物浓度上升，反应速率加快。而在乙酸浓度和 RH 都较高时，反应产物也会发生变化，有 α-FeOOH 产生，原因可能是在低 pH 下部分 β-FeOOH 通过溶解 - 再结晶而产生 α-FeOOH。

常见的工业污染物二氧化硫、二氧化氮对铁质文物腐蚀劣化同样有促进作用，但与甲酸、乙酸、甲醛相比，作用很轻微。惰性粉尘、颗粒污染物同样对铁质文物腐蚀劣化具有促进作用，这方面的研究目前还相对较少。<sup>[33]</sup>

### （二）氧气 (O<sub>2</sub>) 浓度

Guggenheimer<sup>[34]</sup>研究了氧气浓度对含氯铁器腐蚀的影响。他在密闭的 Escal 袋子中进行实验，使用了 Fe+FeCl<sub>2</sub> 粉末混合物以及小块出土铁器样品，测试了有 RP-A 和 RP-K 两种除氧剂的密闭环境中样品的腐蚀劣化情况。其中 RP-A 既除氧又除湿，可以将袋内 RH 降至 0.5%~7.2%，RP-K 仅除氧，袋内 RH 约为 25%~40%，两种除氧剂均能使袋内氧气浓度降至无法测出。

结果表明：在除氧、除湿的环境中，Fe+FeCl<sub>2</sub> 粉末混合物基本不发生变化，没有

$\beta$ -FeOOH 产生, 铁器样品也没有明显的活性腐蚀发生; 在除氧、不除湿的环境中, Fe+FeCl<sub>2</sub> 混合物颜色稍变深, 有少量 FeCl<sub>3</sub>、 $\beta$ -FeOOH 和  $\alpha$ -FeOOH 产生, 铁器样品则没有明显的活性腐蚀发生。造成这种区别的原因在于, RP-A 可以迅速降低袋内湿度, 使反应不会发生, 而 RP-K 不改变袋内湿度, 需要 2—3 天的时间才能完全吸收袋内氧气, 在这段时间 Fe+FeCl<sub>2</sub> 混合物会与氧气反应, 生成少量氧化产物。总体而言, 除氧保存是铁质文物有效的预防性保护方法之一。

### (三) 温度

根据 Arrhenius 公式, 化学反应的速率与温度有关。简言之, 温度每上升 10°C, 反应速率提高 1 倍。Guggenheimer<sup>[34]</sup> 对比了 Fe+FeCl<sub>2</sub> 粉末混合物在室温和冰箱冷藏室 (4°C) 中的变化, 发现冷藏室中一个月内仍然有一定量的  $\beta$ -FeOOH 生成, 但比室温下要少得多。Kuhn 等<sup>[35]</sup> 进一步降低温度, 在冰箱冷冻室 (-23°C) 中进行了试验, 发现反应虽然仍在持续发生, 但速率缓慢, 在 754 天后才能检测到  $\beta$ -FeOOH 的产生。上述研究表明, 温度可以影响含氯铁器的腐蚀速率。降低温度可以有效减缓含氯铁器的腐蚀速度, 但无法使腐蚀停止。

## 四、铁质文物保存展示的理想环境

根据以上研究结果, 英格兰遗产委员会 (English Heritage) 于 2013 年发布了基于预防性保护理念的金属文物保存和展示指南<sup>[36]</sup>, 提出要完全抑制不稳定铁质文物的腐蚀劣化, 应将 RH 控制在 11% 以下, 这在展览中通常是不现实的, 而 RH30% 以下时, 腐蚀劣化速率相对较低, 可以接受。因此建议条件许可时, 应确保将 RH 控制在 30% 以下; 应尽可能地减少文物在高 RH 环境中暴露的时间; 应避免环境中有挥发性有机酸, 即避免使用含挥发性有机酸的展陈材料。

## 五、结论

近年来大量研究聚焦于铁质文物特别是含有氯化物的不稳定铁质文物的预防性保护, 对温湿度、氧气、污染物等环境因素的影响开展了模拟实验、文物样品实验和文物状况调研, 确认了铁质文物腐蚀劣化风险与 RH 的关系并提出了新的环境要求: 将 RH 控制在 11% 以下可以完全抑制铁质文物的腐蚀劣化, 控制在 30% 以下则可以确保大部分铁质文物劣化速率保持在较低的水平; 而无氧环境也能够抑制铁质文物腐蚀劣化。因此干燥法和除氧法是铁质文物环境控制的常用方法, 近年来不断发展完善, 相关内容将另行综述。

## 参考文献

- [1] 馆藏文物预防性保护方案编写规范. WW/T 0065—2015[S]. 北京: 文物出版社, 2016.
- [2] LEVIN J. Preventive conservation [N]. the GCI Newsletter 7.1 Winter, 1992.
- [3] 加瑞·汤姆森, 博物馆环境 [M]. 国家文物局博物馆司, 甘肃省文物局, 译. 北京: 科学出版社, 2007.
- [4] NATHAN STOLOW, 博物馆藏品保护与展览 [M]. 宋燕, 卢燕玲, 黄晓宏, 等. 译. 北京: 科学出版社, 2010.
- [5] 国家文物局博物馆与社会文物司. 博物馆铁质文物保护技术手册 [M]. 北京: 文物出版社, 2011.
- [6] SELWYN L S, SIROIS P J, ARGYROPOULOS V. The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganéite [J]. Studies in Conservation, 1999, 44(4): 217-232.
- [7] BRECHBÜHL S, CHEVALLIER B. Conservation of mass archaeological metal find – The necessity to standardize conservation processes [C]// Museen der Stadt Wien – Stadtarchäologie. Proceedings of the 14th International Congress “Cultural Heritage and New Technologies” held in Vienna, Austria November 2009. Vienna: Museen der Stadt Wien – Stadtarchäologie, 2010: 109-116.
- [8] KEENE S, ORTON C. Stability of treated archaeological iron: an assessment [J]. Studies in Conservation, 1985, 30(3): 136-142.
- [9] MATHIAS C, RAMSDALE K, NIXON D. Saving archaeological iron using the Revolutionary Preservation System [C]// Ashton J, Hallam D. Metal 04: proceedings of the International Conference on Metals

- Conservation. Canberra: National Museum of Australia, 2004: 28-42.
- [10] TURGOOSE S. The nature of surviving iron objects [C]//Clarke R W, Blackshaw S M. Conservation of Iron. Greenwich, London: Trustees of the National Maritime Museum, 1982: 1-7.
- [11] TURGOOSE S. Post-excavation changes in iron antiquities [J]. *Studies in Conservation*, 1982, 27(3): 97-101.
- [12] STÅHL K, NIELSEN K, JIANG J, et al. On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(11): 2563-2575.
- [13] D. WATKINSON. Degree of mineralization: its significance for the stability and the treatment of excavated iron work [J]. *Studies in Conservation*, 1983, 28(2): 85-90.
- [14] B. KNIGHT. A review of the corrosion of iron from terrestrial sites and the problem of post-excavation corrosion [J]. *The Conservator*, 1990, 14(1): 37-43.
- [15] A. ASKEY, S.B. LYON, G.E. THOMPSON, J.B. JOHNSON, G.C. WOOD, M. COOKE AND P. SAGE. The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride [J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(2): 233-247.
- [16] Watkinson D, Lewis M. Desiccated storage of chloride-contaminated archaeological iron objects [J]. *Studies in Conservation*, 2005, 50(4): 241-252.
- [17] 张然, 马燕如. 蒲津渡铁人盐柱现象分析 [C]//中国化学会应用化学委员会, 考古与文物保护化学科学委员会, 中国科学技术大学, 等. 文物保护研究成果荟萃——全国第十三届考古与文物保护化学学术研讨会论文集. 合肥: 时代出版传媒股份有限公司, 安徽科学技术出版社, 2015: 203-209.
- [18] THICKETT D, ODLYHA M. Assessment of dry storage microenvironments for archaeological iron [C]//Williams E, Peachey C. *The Conservation of Archaeological Materials: Current Trends and Future Directions*. Oxford, England: Archaeopress, 2010: 187-199.
- [19] WANG Q. Effects of relative humidity on the corrosion of iron: an experimental view [J]. *The British Museum Technical Research Bulletin*, 2007, 1: 65-73.
- [20] LEWIS M R T. The influence of atmospheric moisture on the corrosion of chloride-contaminated wrought iron [D]. Cardiff, Wales: Cardiff University, 2009: 196-206.
- [21] THICKETT D. Post excavation changes and preventive conservation of archaeological iron [D]. London: School of Biological and Chemical Sciences, Birkbeck College, University of London, 2012: 291-294.
- [22] THICKETT D. Analysis of iron corrosion products with Fourier transform infra-red and Raman spectroscopies [C]// Picollo M. Proceedings of the Sixth Infrared and Raman Users Group Conference (IRUG6). Italy: Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara" IFAC - CNR, 2004: 86-93.
- [23] 张然. 铁质文物腐蚀产物 $\beta$ -FeOOH的产生及危害 [J]. *腐蚀与防护*, 2021, 42(11): 1-11, 48.
- [24] LI S, HIHARA L H. A micro-Raman spectroscopic study of marine atmospheric corrosion of carbon steel: the effect of akaganéite [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(9): C495-C502.
- [25] WATKINSON D, LEWIS M R T. The role of  $\beta$ FeOOH in the corrosion of archaeological iron [C]//Vandiver P B, Mass J L, Murray A. *MRS Proceedings, 852 (Symposium OO- Materials Issues in Art and Archaeology VII)*. Warrendale, Pa: Materials Research Society, 2005: OO1.6.1-OO1.6.12.
- [26] Thickett D, Odlyha M. The formation and transformation of akaganéite [C]//Hyslop E, Gonzalez V, Troalen L, et al. *Metal 2013: Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, Conference Proceedings*. Edinburgh, Scotland: Historic Scotland, International Council of Museums, 2013: 107-113.
- [27] D. WATKINSON AND M. LEWIS, Desiccated storage of chloride-contaminated iron: a study of the effects of the loss of environmental control [C]// May E, Jones M, Mitchell J. *Heritage Microbiology and Science: Microbes, Monuments and Maritime Materials*. Cambridge: the Royal Society of Chemistry, 2008: 279-289.
- [28] WANG Q. An investigation of deterioration of archaeological iron [J]. *Studies in Conservation*, 2007, 52(2): 125-134.
- [29] WATKINSON D E, RIMMER M B, EMMERSON N J. The influence of relative humidity and intrinsic chloride on post-excavation corrosion rates of archaeological iron [J]. *Studies in Conservation*, 2019, 64(8): 456-471.
- [30] WATKINSON D, EMMERSON N, SEIFERT J. Matching display relative humidity to corrosion rate: quantitative evidence for marine cast iron cannon balls [C]// Menon, R, Chemello C, Pandya A. *Metal 2016: proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metals Working Group, September 26-30, 2016, New Delhi, India*. Paris: ICOM Committee for Conservation. Metals Working Group, 2016: 192-202.
- [31] THUNBERG J C, WATKINSON D E, EMMERSON N J. Desiccated microclimates for heritage metals: creation and management [J]. *Studies in Conservation*, 2021, 66(3): 127-153.
- [32] GREEN L, BRADLEY S. An investigation of strategies for the long-term storage of archaeological iron [C]// MacLeod I D, Pennec S L, Robbiola L. *Metal 95: proceedings of the International Conference on Metals Conservation: Semur en Auxois, 25-28 Sept. 1995*. London: James & James, 1997: 305-309.
- [33] THICKETT D, COSTA V. The effect of particulate pollution on the corrosion of metals in heritage locations [C]// Bridgland J. *ICOM-CC 17th triennial conference preprints, Melbourne, 15-19 September 2014*. Paris: ICOM Committee for Conservation, 2014: art 0907.
- [34] GUGGENHEIMER S. Investigation into the potential of low-oxygen and dry/cold storage for freshly excavated iron artifacts [D]. Suisse: School of the University of Applied Sciences Western Switzerland - HES-SO, 2006: 111-113.
- [35] KUHN C, EGGERT G. Keep cool? Deep-freeze storage of archaeological iron [C]// Mardikian P, Chemello C, Watters C, Hull P. *Metal 2010: proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, October 11-15, 2010, Charleston, South Carolina, USA*. Clemson: Clemson University, 2011: 32-38.
- [36] RIMMER M, THICKETT D, WATKINSON D, et al. Guidelines for the storage and display of archaeological metalwork [M]. Swindon: English Heritage, 2013.