

Implications of Mössbauer spectroscopy in archaeological studies

LIANG Ming-liang^{1,2}, ZHENG Guo-dong^{1*}, LIANG Shou-yun^{1,3}, WANG Xu-dong^{3,4}

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Civil Engineering and Mechanics, Lanzhou University, Lanzhou 73000, China;

4. Dunhuang Academy, Dunhuang 736200, China)

Abstract: Mössbauer spectroscopy is an effective method for studying the hyperfine interactions of solid materials. It is a non-destructive, high-resolution method with high-sensitivity and strong interference-resistance. Mössbauer spectroscopy has been used extensively in archaeological studies. This research briefly introduces the applications of Mössbauer spectroscopy to the study of ancient pottery, porcelains, glazes, copper and other metal objects and mural paintings. Further potential applications of Mössbauer spectroscopy in this field are also discussed.

Key words: Archaeology research; Mössbauer spectroscopy

· 科技信息 ·

FTIR 分析 FeCl₃ 和 CuCl₂ 涂布的纤维素纸张的自然老化

近几年,金属在纤维素降解过程中的作用愈来愈引起了纸张保护领域的关注。特别是铁离子和铜离子,不仅引起纸张的腐蚀,而且引起特殊的问题如墨水锈迹和狐斑。1988年,制备了 FeCl₃ 和 CuCl₂ 涂布的纤维素样品,欲通过加速老化、DP(聚合体平均黏度)和 FTIR 研究这些离子对纸张降解的影响。研究表明 DP 在加速老化后的几天降低到非常低的值,而当时这个现象通过 FTIR 图谱很难解释,因此,当时的研究没有完成。

近年来,Bicchieri 和 Pepa 研究分析了在氧化基团还原前后的聚合程度差异,并证明在 pH 值 6 左右的酸性环境下三价铁离子加速纤维素的水解而二价铜离子则不会。Calvini 和 Gorassini 利用重叠技术分析了 FeCl₃ 和 CuCl₂ 涂布的纤维素 FTIR 图谱,发现加速老化(90℃,密闭容器)后离子通过不同的机制加速了纤维素的氧化。FTIR 图谱表明三价铁离子主要氧化了 C6 基团,而二价铜离子氧化了 C2-C3 间的吡喃糖环。本研究将 1988 年制备的纸张和其对照样品进行了 FTIR 分析,以确认涂布三价铁离子和二价铜离子纤维素在低氧、避光环境下的降解情况。

FTIR 分析了 1988 年涂布 0.1mol/L、1mol/L 的 FeCl₃ 和 0.1M、1M 的 CuCl₂ 纤维素纸张。这些纸张一直装在避光的聚丙烯袋子里。铁离子处理过的样品如今呈现高度水解和氧化。特别是高浓度的铁离子(经 1M 溶液处理的)引起了草酸亚铁的形成,经 FTIR 测试显示其波段在 1620⁻¹, 1358⁻¹, 1313⁻¹, 814cm⁻¹。清洗和酸化处理清除低分子量氧化碎片、草酸亚铁,测得氧化纤维素的图谱。经过铜离子处理的样品如今呈现部分的水解和轻微的氧化。高浓度铜离子(经 1mol/L 溶液处理的)未完全被纤维素吸收并在表面出现氯化铜沉淀物。但是,在 FTIR 图谱中显示出有草酸铜痕迹。

FTIR 分析显示自然老化的经 FeCl₃ 和 CuCl₂ 涂布的纤维素纸张表明,氯化铁剂在低氧,避光的环境下也会造成纸张降解,而氯化铜反应速率较低,可能存在不同的机制。水解和氧化以协作方式发生,初始状态的 pH 值差异可能是导致不同铁、铜盐引起降解的关键因素。这需要进一步的深入分析,特别是对因含金属离子墨水引起降解的古籍,因为本研究表明草酸盐的形成可能在十几年间形成的而非通常认为的百年。尽管如此铜离子降解纤维素的速率降低,这些离子在酸性环境和缺氧条件下催化亚铁离子氧化成三价铁离子,它们的存在可能加速由含金属离子墨水混合引起的降解。

研究表明最终的产物是低分子量氧化碎片,相对高分子量的部分氧化纤维素和草酸盐。尽管在降解的纸张中通常存在氧化现象,据我们所知,潮湿气候下的展柜或密封容器都不能模拟草酸盐的形成。这些老化模式似乎在耗氧的同时加强水解机制。光照、干燥对样品的水解和氧化有一定影响,需作进一步深入研究。

谢 燕 参考文献《e-PERSERVATION Science》,2008,5,1-8