

魏家庄遗址出土铁质文物的脱盐处理研究

张红燕,王浩天

(中国社会科学院考古研究所文化遗产保护研究中心,北京 100710)

摘要: 山东济南魏家庄遗址出土铁质文物中含有大量有害氯离子,严重威胁着文物的安全。因此,脱盐就成为该批铁器保护的重点,是阻止铁器继续腐蚀的重要保证。在经一系列实验工作后,该批铁器的脱盐溶液采用 0.005mol/L NaOH 溶液,对于仅为铁质的容器类铁器采用直接浸泡法,同时结合冷热交替和超声波法;对于带有鞘的兵器类铁器采用 2% Primal AC33 加固后再进行脱盐;对于带有漆皮痕迹的铁器也试用了纸浆脱盐法。铁器经脱盐后氯离子含量大大降低,脱盐取得了很好的效果。

关键词: 铁质文物;脱盐;氯离子

中图分类号: K876.42 **文献标识码:** A

0 引言

2009~2010 年,济南市魏家庄片区的 160 余座墓葬出土铁器近 40 件,其分布时代主要为西汉中晚期。这些铁器文物的出土数量之多和密度之大为国内所罕见,是研究山东汉代历史及铸铁技术的宝贵资料^[1]。然而,该批铁器的整体保存状况非常差,有害氯离子含量非常高,铁质基体不断劣化,点腐蚀和裂隙病害正在不断加剧。该批铁器濒临全部毁损。

由于含有氯离子的可溶盐在该批铁器中大量存在,是使铁器进一步腐蚀劣化的重要因素。因此,脱盐就成为该批铁器保护的重点,是阻止铁器继续腐蚀的重要保证。本次脱盐保护工作,根据铁器的具体情况,采用直接浸泡或加固后再浸泡等方法,并在脱盐过程中进行了动态跟踪监测。结果显示,铁器经脱盐后有害氯离子含量大大降低,脱盐取得了很好的效果。

1 有害盐存在状况

该批铁器大致可分为两类:容器类铁器和兵器类铁器。容器类铁器包括铁鼎、铁釜、铁釜斗、铁炉等,其基体材质仅为铁质(个别铁器表面附着有来自埋藏环境中的漆皮、席纹痕迹)。兵器类铁器包括铁剑、铁销,其铁质基体的表面都附着有鞘,鞘的材质多为木质,并有漆皮、纺织品、皮革等痕迹。

多数铁器腐蚀矿化严重,常有裂隙及层状剥离现象,部分器物已处于极其严重的破碎状态。兵器类铁器全部的鞘都糟朽严重,极其疏松脆弱,开裂、

分层、脱落、掉渣现象十分严重。绝大部分铁器都已出现了明显的点腐蚀现象。点腐蚀处伴有黄褐色或深褐色水珠状液体渗出,空气湿度增加时,点腐蚀处液滴增大并不断向外流淌。空气湿度较小时,点腐蚀处液滴干燥,呈黄褐色或深褐色水泡状。锈蚀严重的器物在表面、断裂面、裂隙处、孔隙中遍布这种水珠或水泡状物,病害非常严重,图 1。^[2]



图 1 点腐蚀遍布

Fig. 1 Pitting corrosion throughout

根据文献^[2]分析检测的结果,89% 的铁器都含有 Cl^- ,且大部分含量都非常高。 Cl^- 正在不断侵蚀着铁器,点腐蚀还在进一步发展。结果^[2]还显示:该批铁器可溶盐中除了含量非常高的 Cl^- 之外,侵蚀性的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 也较高;可溶盐阳离子主要有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ;腐蚀产物中主要元素为 P、S、Fe、Cl,在点腐蚀、瘤状物和正在析出棕黄色液滴的

病灶处均检测出氯元素,含量高达 14%,侵蚀性离子含量如此之高,在出土文物中较为罕见;铁器腐蚀产物有针铁矿、纤铁矿、磁铁矿、赤铁矿和四方纤铁矿,点腐蚀水珠(泡)状物的成分就是四方纤铁矿。四方纤铁矿是出水铁器中较为常见的腐蚀产物,对铁器的危害极大,在出土的铁器中较为少见,由此可见济南魏家庄遗址出土这批铁器腐蚀十分严重。

2 分析方法与仪器

本批铁器的脱盐主要采用了传统的碱液浸泡法,依文物自身性质又分为直接浸泡脱盐和加固后浸泡脱盐。一般对于容器类铁器大多数都采用了直接浸泡脱盐,而兵器类铁器的鞘都很脆弱,容易脱落,故采用加固后浸泡脱盐。另外,对个别沾有漆皮等埋藏环境信息的容器类铁器也试用了纸浆法脱盐。

分析过程中应用了硝酸银定性分析方法。取待测液 2mL,加入 5 滴 6mol/L HNO₃ 酸化后加入 3 滴 0.1mol/L AgNO₃ 观察现象。空白样:待测液为 0.005mol/L NaOH 溶液,滴定方法同前。

分析过程中离子色谱分析采用 ICS-2100 型离子色谱仪;电导率分析采用雷磁 DDS-11A 数显电导率仪;酸碱度分析采用雷磁 pHSJ-4F 实验室 pH 计;氯离子电极分析采用雷磁 pHSJ-4F 实验室 pH 计、雷磁 pCl-1(01)氯离子电极、雷磁 217 型参比电极(双盐桥饱和甘汞电极)、CJJ78-1 型磁力搅拌器,分析方法参考文献[3]。

3 脱盐溶液

铁器脱盐的方法有多种。其中碱液浸泡清洗是最常用且操作方便的一种,已有相当多文献对其进行了深入的研究^[4-8]。本批铁器大都含有非常多的氯离子,考虑到该批铁器实际脱盐技术的可行性,拟选用传统的碱液浸泡法脱盐。

根据铁在水溶液中腐蚀行为的电位-pH 图判断,在 pH = 9 ~ 13 的碱性水溶液中铁的腐蚀较小^[7]。碱性溶液浸泡可以更快地去除 Cl⁻、SO₄²⁻ 等盐类。研究表明,当清洗液 pH 值在 8.3 ~ 14 范围内,pH 对氯化物的析出没有明显影响。NaOH 溶液比其他碱液有效地多,其速率高并不是因为 pH,而是由于 NaOH 易于迁移,使得 OH⁻ 能够迅速渗入到腐蚀产物中去,促使 Cl⁻ 释放^[5,8]。经测试,0.005mol/L NaOH 溶液 pH 值约为 11,可满足脱盐要求。

NaOH 溶液本身对铸铁基体的腐蚀速率很低且稳定,而在添加缓蚀剂之后并未降低对铸铁试样的腐蚀速率,甚至在初期会起到相反作用,因此在使用 NaOH 溶液脱盐时,没有必要添加缓蚀剂^[5]。经实验,氢氧化钠溶液浸泡并结合加热、超声波法已能达到很好的脱盐效果,故也可不添加表面活性剂。

因此,本批器物的脱盐溶液采用不加缓蚀剂和表面活性剂的单一 0.005mol/L 的 NaOH 溶液。

4 直接浸泡脱盐

4.1 脱盐方法

将除锈后的铁器放入碱液中浸泡,在浸泡过程中对碱液进行搅拌,并辅以冷热交替和超声波法促进可溶盐溶出。冷热交替法:采用加热棒加热溶液,水温达 60 ~ 70℃ 时停止加热,自然冷却,每日循环 1 ~ 2 次。超声波法:将浸泡铁器的容器放入大型超声波清洗器内,每日采用 28、75、100kHz 三频循环约 1h。铁器浸泡一段时间后(一般为几天)捞出,用纯净水洗刷干净,更换新碱液,用同样方法继续脱盐。每次脱盐结束后,用硝酸银定性分析法检测浸泡液,若不再出现白色混浊,说明器物中氯离子已很少,脱盐可结束。由于每件器物的含盐量不同,故所需脱盐的次数也不同,该批器物需经过 2 ~ 12 次更换浸泡液,脱盐方可结束。



图 2 加热
Fig.2 Heating



图 3 超声波
Fig.3 Ultrasonic wave processing

4.2 脱盐过程动态监测

以氯离子含量非常高的 19 号铁炉为例。铁炉共经过 12 次换水脱盐。第 1 ~ 3 次，辅以冷热交替法；第 4 ~ 12 次，辅以冷热交替和超声波

法。脱盐过程中，对其浸泡液定时采样，用硝酸银定性、氯离子电极、离子色谱法检测溶液中氯离子含量的变化，进行动态跟踪监测，结果见表 1。

表 1 脱盐溶液中阴离子含量
Table 1 Determination of anions content in solution (mg/L)

样品编号	样品说明	氯离子电极分析	离子色谱分析		
		Cl ⁻ 浓度	Cl ⁻ 浓度	NO ₃ ⁻ 浓度	SO ₄ ²⁻ 浓度
0	0.005mol/L NaOH 水溶液	<0.2			
19 炉 - 1 - 1	一次浸泡 1h	30.24	32.5120	0.7924	2.1480
19 炉 - 1 - 2	一次浸泡 2h	52.52	58.3379	0.9766	2.7489
19 炉 - 1 - 3	一次浸泡 3h	70.77	76.4654	0.9642	3.1429
19 炉 - 1 - 4	一次浸泡 4h	86.89	94.2906	1.0815	3.7011
19 炉 - 1 - 5	一次浸泡 5h	92.03	102.5235	1.0832	4.3708
19 炉 - 1 - 6	一次浸泡 6h	102.65	112.0665	1.1604	4.1172
19 炉 - 1 - 7	一次浸泡 7h	115.81	123.5078	1.1744	4.5586
19 炉 - 1 - 8	一次浸泡 8h	128.42	136.7250	1.2480	4.4703
19 炉 - 1 - 9	一次浸泡 24h	190.90	204.2683	1.5099	5.8441
19 炉 - 2 - 1	二次浸泡 1h	3.23			
19 炉 - 2 - 2	二次浸泡 2h	5.82			
19 炉 - 2 - 3	二次浸泡 3h	9.05			
19 炉 - 2 - 4	二次浸泡 4h	9.95			
19 炉 - 2 - 5	二次浸泡 5h	13.43			
19 炉 - 2 - 6	二次浸泡 6h	17.15			
19 炉 - 2 - 7	二次浸泡 23h	44.91			
19 炉 - 2 - 8	二次浸泡 25h	51.36			
19 炉 - 2 - 9	二次浸泡 27h	54.11			
19 炉 - 2 - 10	二次浸泡 29h	58.30			
19 炉 - 2 - 11	二次浸泡 48h	84.43	85.5919	0.1533	3.7680
19 炉 - 3 - 1	三次浸泡 2h	0.73			
19 炉 - 3 - 2	三次浸泡 3h	1.00			
19 炉 - 3 - 3	三次浸泡 4h	3.38			
19 炉 - 3 - 4	三次浸泡 5h	5.32			
19 炉 - 3 - 5	三次浸泡 6h	8.56			
19 炉 - 3 - 6	三次浸泡 23h	28.40			
19 炉 - 3 - 7	三次浸泡 25h	31.87			
19 炉 - 3 - 8	三次浸泡 27h	37.55			
19 炉 - 3 - 9	三次浸泡 29h	41.37			
19 炉 - 3 - 10	三次浸泡 31h	42.94			
19 炉 - 3 - 11	三次浸泡 48h	55.33			
19 炉 - 3 - 12	三次浸泡 52h	59.62	61.7380	N/A	3.1417
19 炉 - 4 - 1	四次浸泡 3h	8.88			
19 炉 - 4 - 2	四次浸泡 6h	17.80			
19 炉 - 4 - 3	四次浸泡 22h	38.40			
19 炉 - 4 - 4	四次浸泡 24h	40.15			
19 炉 - 4 - 5	四次浸泡 30h	44.91			
19 炉 - 4 - 6	四次浸泡 47h	52.13			
19 炉 - 4 - 7	四次浸泡 54h	55.75			

(续表 1)

样品编号	样品说明	氯离子电极分析	离子色谱分析		
		Cl ⁻ 浓度	Cl ⁻ 浓度	NO ₃ ⁻ 浓度	SO ₄ ²⁻ 浓度
19 炉 - 4 - 8	四次浸泡 119h	84.43	94.4779	0.0157	3.8949
19 炉 - 5 - 1	五次浸泡 7h	1.00			
19 炉 - 5 - 2	五次浸泡 24h	5.56			
19 炉 - 5 - 3	五次浸泡 79h	22.78			
19 炉 - 5 - 4	五次浸泡 103h	24.77			
19 炉 - 5 - 5	五次浸泡 173h	77.40	104.2480	3.8227	17.4475
19 炉 - 6 - 1	六次浸泡 48h	8.72			
19 炉 - 6 - 2	六次浸泡 96h	16.52			
19 炉 - 6 - 3	六次浸泡 156h	25.03	1.5295	N/A	0.2107
19 炉 - 7 - 1	七次浸泡 2 天	12.46	9.7195	N/A	1.8842
19 炉 - 8 - 1	八次浸泡 5 天	10.92			
19 炉 - 8 - 2	八次浸泡 8 天	16.69	16.5856	N/A	2.4907
19 炉 - 9 - 1	九次浸泡 5 天	16.38	12.1050	N/A	2.7197
19 炉 - 10 - 1	十次浸泡 7 天	13.59	9.5443	0.0551	2.7320
19 炉 - 11 - 1	十一次浸泡 5 天	10.47	8.0755	0.0348	2.5351
19 炉 - 12 - 1	十二次浸泡 5 天	6.76	4.1948	N/A	1.6448

三种分析方法均显示:在每次的脱盐过程中,随脱盐时间增加,浸泡液中的氯离子含量越来越高;每次脱盐的最终浸泡液,随浸泡次数的增加,氯离子含量减少;加入超声波法后的脱盐速率大大提高;脱盐 6 次后,氯离子含量已大大减少;最后一次的浸泡液中,氯离子含量已非常少。

离子色谱分析结果,除个别数据有所偏差外,数据的变化趋势仍有一定规律,与氯离子电极分析的结果基本吻合。离子色谱分析浸泡液中的阴离子,除 Cl⁻ 外,还有 NO₃⁻、SO₄²⁻,且浸泡液中的 NO₃⁻、SO₄²⁻ 含量,整体趋势也是在一次脱盐过程中随时间增加而增加,和整体随脱盐次数增加而减少。

4.3 脱盐效果

0.005mol/L 的 NaOH 溶液浸泡脱盐取得了很好的效果,结合加热和超声波法能将铁器中的有害氯离子更快地去除。铁器上的点腐蚀痕迹完全消失(图 4)。铁炉经过 12 次脱盐后,浸泡液中氯离子的含量已非常低,硝酸银定性检测溶液清澈,含氯量很少,氯离子电极测试其含量为 6.76mg/L,离子色谱测试为 4.19mg/L。该批其它铁器的最后一次浸泡液,经硝酸银定性分析也都基本很清澈,见图 5(图中“0”为空白样,其他标号为铁器序号),离子色谱分析其中几个样品的氯离子含量也都非常低,最高才 5.38mg/L,见表 2。硝酸银定性法很灵敏,其检测限约 4mg/L 左右,即目测清澈时,每升溶液中氯离子含量仅为几毫克,离子色谱和氯离子电极分析

也证实了这一点。全部铁器的脱盐也都在硝酸银定性法检测最后浸泡液基本很清澈时结束,可知其氯离子含量都是每升中仅几毫克。有文献[9-10]提及在氯离子浓度小于 50 mg/L 结束脱盐,也有文献[11]以氯离子浓度 6~10mg/L 为脱盐结束的标准。而此次脱盐,不仅全部达到了脱盐要求,还取得了更好的效果。

表 2 铁器最后一次浸泡液中氯离子含量

Table 2 Chloride ion concentration in the last time soaking liquid (mg/L)

铁器序号	3 号	4 号	7 号	11 号	19 号	20 号	26 号	34 号
Cl ⁻	0.51	1.72	2.63	2.30	4.19	4.54	5.38	3.40



图 4 点腐蚀痕迹消失

Fig. 4 Pitting corrosion marks disappear

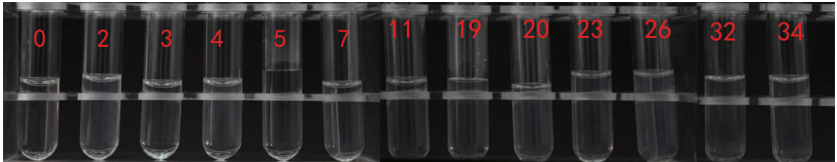


图 5 最后一次浸泡液硝酸银定性

Fig. 5 Phenomenon of the last time soaking liquid

5 加固后脱盐

5.1 加固剂的选择

加固剂需满足以下要求:能够起到足够的加固效果,使松散的鞘不再容易脱落;易渗入鞘内部;加固后不妨碍可溶盐的脱出;pH 值接近中性,不腐蚀铁质和鞘。

在此拟选用文物保护常用的水溶性加固剂 Primal AC33 和 BA-154 进行实验。

取鞘脱落的木屑,分别用 3% AC33 和 3% BA-154 溶液加固。加固剂干燥后可见木屑的强度大大提高,不再像未加固时那样容易松散、脱落。AC33

和 BA-154 均能起到非常好的加固效果。

鞘的材质以疏松糟朽的木质为主,故选用同样疏松的木块做平行实验,对加固剂进一步分析。将木块裁成等大的 1cm³ 的小木块,浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 65h 后取出晾干。木块干燥后分别浸泡在 20mL 的 1%、2%、3% 的 AC33 溶液和 BA-154 溶液中进行加固,之后取出阴干。将加固后的木块,以及另外一个浸过盐溶液但未加固的木块和一个未做任何处理的原始木块,分别浸泡在 40mL 纯净水中。每隔一段时间取等量的各样品浸泡液进行电导率测试和硝酸银定性分析。以此跟踪检测手段,定性评估各加固剂加固后木块内盐分的脱除情况(表 3)。

表 3 各样品木块的电导率值

Table 3 The conductivity value of wood blocks (μs/cm)

浸泡时间	不同处理方法的木块在不同时间段浸泡液的电导率值							
	1% AC33	2% AC33	3% AC33	1% BA-154	2% BA-154	3% BA-154	浸盐木块	
浸泡 3h	22.4	22.2	37.4	35.9	35.4	43.0	655.0	13.2
浸泡 24h	32.7	32.1	52.8	43.8	42.7	52.5	754.0	16.9
浸泡 47h	34.8	34.1	57.4	45.7	44.9	55.2	812.0	19.2
浸泡 144h	38.5	38.5	62.9	47.5	48.0	56.7	832.0	21.4

分析结果显示:

1) 经 AC33 和 BA-154 加固后,木块中的可溶盐脱出速率降低,但可溶盐仍然可以脱出,即 AC33 和 BA-154 起到加固保护的同时仍然可以让可溶盐脱出。

2) 相同浓度下,AC33 抑制可溶盐脱出的能力强于 BA-154。

3) 1% 和 2% AC33 抑制可溶盐脱出的能力强于 3% 的 AC33,1% 和 2% 的 AC33 抑制可溶盐脱出的能力相差不大,一般 2% 的抑制能力强于 1%。同样,1% 和 2% BA-154 抑制可溶盐脱出的能力强于 3% 的 BA-154,1% 和 2% 的 BA-154 抑制可溶盐脱出的能力相差不大,一般 2% 的抑制能力强于 1%。

4) 1% 和 2% 加固剂渗透能力强于 3% 加固剂,木块内外都得到了加固,而 3% 加固剂渗透力弱于前者,木块内部加固不完全,故可溶盐渗出的也多。

5) 2% 加固剂浓度较高,对木块的加固能力也强于 1% 的,故抑制可溶盐脱出的能力更强,可溶盐脱出较慢,但相差不大。

2% 加固剂相对于 1% 和 3% 加固剂,即有一定浓度,能起到很好的加固能力,又有很好的渗透能力,故采用 2% 加固剂最佳。又经测试,2% AC33 的 pH 值为 6.86,2% BA-154 的 pH 值为 4.81,2% AC33 更接近于中性,故选用 2% AC33 做为鞘的加固剂。

5.2 加固脱盐方法

将兵器各残段进行编号,分别浸入 2% AC33 水溶液中进行加固,图 6。待完全浸透后捞出晾干。

含有氯离子的铁剑和铁削加固后,浸泡入 0.005mol/L NaOH 溶液中浸泡脱盐,图 7。几天后取出用纯净水清洗,并更换新的碱液再次浸泡。每次脱盐结束时的浸泡液用硝酸银定性法检测,直至溶液清澈时,脱盐结束。



图 6 2% AC33 浸泡加固
Fig. 6 2% AC33 reinforcement



图 7 碱液浸泡脱盐
Fig. 7 Desalination by NaOH solution

5.3 加固脱盐效果检验与动态观测

在脱盐过程中选一件铁剑的两残段,一段用 2% AC33 加固后脱盐,一段不加固脱盐,检测加固和脱盐效果。脱盐时加入等比例的碱液,隔几天后取样并更换碱液继续浸泡,直至用硝酸银定性法检测溶液清澈为止。未加固的剑段共经过 15 次脱盐,加固的剑段共经过 16 次脱盐。用氯离子电极法对浸泡液进行检测。结果见表 4。

表 4 未加固和加固剑段的氯离子电极分析结果
Table 4 Determination of chloride ion content in soaking liquid of unreinforced and reinforced sword section by ISE (mg/L)

未加固		加固	
样品说明	氯离子浓度	样品说明	氯离子浓度
1 次浸泡 1 天	204.45	1 次浸泡 2 天	125.12
2 次浸泡 4 天	138.74	2 次浸泡 4 天	93.14
3 次浸泡 3 天	85.47	3 次浸泡 3 天	72.94
4 次浸泡 3 天	51.19	4 次浸泡 3 天	51.19
5 次浸泡 4 天	65.19	5 次浸泡 4 天	69.64
6 次浸泡 5 天	52.69	6 次浸泡 5 天	64.34
7 次浸泡 6 天	48.77	7 次浸泡 6 天	63.07
8 次浸泡 3 天	20.51	8 次浸泡 3 天	28.02
9 次浸泡 3 天	19.94	9 次浸泡 3 天	45.57
10 次浸泡 2 天	6.86	10 次浸泡 2 天	12.75
11 次浸泡 2 天	2.63	11 次浸泡 2 天	9.35
12 次浸泡 3 天	7.50	12 次浸泡 3 天	17.55
13 次浸泡 2 天	5.43	13 次浸泡 2 天	12.75
14 次浸泡 2 天	6.86	14 次浸泡 2 天	7.84
15 次浸泡 3 天	2.19	15 次浸泡 3 天	8.19
		16 次浸泡 2 天	2.88

结果显示:

1) 加固后剑鞘颜色、质感未有太大改变,2% AC33 加固剂不影响文物外观。

2) 未加固剑鞘在脱盐过程中很容易掉渣脱落。而加固后剑鞘的强度大大提高,很少有掉渣现象。可见,2% AC33 能起到很好的加固效果,大大提

高了剑鞘强度。

3) 加固后的剑鞘,氯离子的脱出速率明显慢于未加固的剑鞘,但氯离子最终也能脱得很干净。2% AC33 加固剂并未影响氯离子最终全部脱出。最后一次脱盐浸泡液中氯离子含量都在 3mg/L 以下,达到脱盐要求。

6 纸浆脱盐

脱盐前,先用 2% AC33 对漆皮等附着物进行加固。生宣纸撕碎后浸泡在 0.005mol/L NaOH 溶液中,搅拌使其成为均匀细腻的糊状纸浆,硝酸银定性法检测纸浆浸泡液中不含氯离子。将纸浆沥除多余水分,均匀贴敷在器物的内外壁上,保留漆皮痕迹不做贴覆以避免其脱落。纸浆干燥后,由于纸浆的毛细作用力,器物内可溶盐分被带到了纸浆表面(图 8)。待纸浆完全干燥后,将纸浆剥离,再次在器物表面糊纸浆,继续脱盐。每次剥离纸浆时,留取同一部位同样大小的纸浆样品,浸泡于纯净水中,取浸泡液用硝酸银定性法检测氯离子,进行跟踪。第 1 次



图 8 纸浆干燥后
Fig. 8 Pulp after drying

脱盐后的纸浆浸泡液检测出大量氯离子。第2次脱盐后的纸浆浸泡液的氯离子已经大量减少。经6次脱盐后,纸浆中的氯离子含量已经很少,停止脱盐。见图9(图中“1”至“6”标号为脱盐次数)。

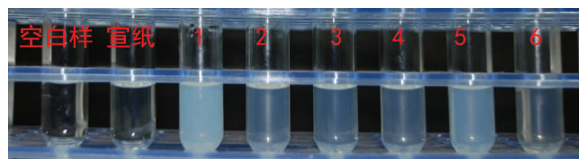


图9 硝酸银滴定现象

Fig.9 Silver nitrate titration

脱盐的过程中可见,干燥后的纸浆表面很干净,只有零星的几点黄锈斑(图9)。可知,在宣纸脱盐的过程中,铁器受到的腐蚀很少,碱性纸浆很好地抑制了铁器的氧化。硝酸银定性检测显示,经一次脱盐后的第二次纸浆浸泡液中氯离子明显减少,说明纸浆在很大程度上能够脱去铁器中的可溶盐。纸浆脱盐法效果良好,但不如直接浸泡法迅速和彻底。然而,对于不宜直接浸泡的铁器,纸浆脱盐也是一个有效的方法。

7 结 论

1) 该批铁器中普遍存在着对铁质文物危害非常严重的有害氯离子,且大部分铁器中氯离子含量非常大。经过脱盐后,铁器中氯离子含量已非常少,最后一轮的脱盐溶液经硝酸银定性检测基本都很清澈,检测氯离子的含量每升仅为几个毫克,完全达到了脱盐要求。脱盐取得了非常好的效果

2) 碱液浸泡过程中,冷热交替法和超声波法的加入,大大加快了脱盐的速度,缩短了铁器的浸泡时间。

3) 带有脆弱鞘的兵器,经2% Primal AC33 加固后,鞘得到了很好的保护,不再容易脱落、粉碎,文物外观也没有改变。加固也并不影响氯离子的脱出,氯离子最终也能被脱得很干净。

4) 纸浆脱盐法不如直接浸泡法迅速和彻底,但对于不宜直接浸泡的器物也是一个有效的方法。

致谢: 衷心感谢国家博物馆杨小林老师对本批铁器的病害分析、实验分析、脱盐保护等整个工作过程的指导! 衷心感谢国家博物馆成小林老师在氯离子电极分析方面的指导! 衷心感谢北京师范大学郑爱华老师在离子色谱分析上的帮助! 衷心感谢中国社会科学院考古研究所文化遗产保护研究中心的全体工作人员!

参考文献:

[1] 郭俊峰,郝素梅,房 振. 济南魏家庄考古获得重大收获[M]//

济南考古. 北京:科学出版社,2013:114-117

Guo Jun-feng, Hao Su-mei, Fang Zhen. Jinan weijiazhuang archaeology major harvest[M]// Ji'nan Archaeology. Beijing: Science Press, 2013: 114-117.

[2] 张红燕. 济南魏家庄遗址出土铁器腐蚀初步分析研究[M]// 文物保护修复理论与实践——金石匠学之路. 北京:科学出版社, 2014:1-24.

ZHANG Hong-yan. The preliminary study on the corrosion of iron relics excavated from weijiazhuang site in Jinan city[M]// Theory and practice of protection and restoration of cultural relics——The road of epigraphy craftsmen. Beijing: Science Press, 2014:1-24.

[3] 成小林,陈淑英,韩 英,等. 氯离子选择性电极测定铁器碱性脱盐溶液中氯离子的含量[J]. 文物保护与考古科学,2010,22(3):10-14.

CHENG Xiao-lin, CHEN Shu-ying, HAN Ying, et al. Measuring chloride ion concentration in alkaline solutions by chloride specific ion electrode during treatment of corroded iron objects[J]. Sci Conserv Archaeol, 2010, 22(3):10-14.

[4] 杨小林,胥 谓. 铁质文物有害盐脱除技术阶段性实验研究[C]//中国文物保护技术协会第五次学术年会论文集. 北京:科学出版社,2008:186-189.

YANG Xiao-lin, Xu xu. The periodic experimental study on desalting treatment of iron relics[C]// The Fifth Symposium on China Association for Preservation Technology of Cultural Relics. Beijing: Science Press, 2008:186-189.

[5] 马清林,沈大娟,永昕群. 铁质文物保护技术[M]. 北京:科学出版社,2011:78-105.

MA Qing-lin, SHEN Da-wa, YONG Xin-qun. The iron relics protection technology[M]. Beijing: Science Press, 2011:78-105.

[6] 成小林,张 然. 碱性溶液对出水铁器中四方纤铁矿(β -FeOOH)相中氯的脱除研究[J]. 文物保护与考古科学,2016, 28(1):1-6.

CHENG Xiao-lin, ZHANG Ran. Study on the removal of chloride from Akaganeite(β -FeOOH)[J]. Sci Conserv Archaeol, 2016, 28(1):1-6.

[7] 祝鸿范,周 浩. 出土铁器文物的脱盐清洗研究[J]. 文物保护与考古科学,1995,7(1):10-14.

ZHU Hong-fan, ZHOU Hao. Study of desalting treatment of excavated iron antiquities[J]. Sci Conserv Archaeol, 1995, 7(1):10-14.

[8] North N A, Pearson C. Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts[J]. Studi Conserv, 1978, 23(4):174-186.

[9] 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,2011:39.

The Museum and Social cultural relics department of State Cultural Relics Bureau. The handbook of the museum iron relics protection technology[M]. Beijing: Cultural Relics Press, 2011:39.

[10] North N A, Macleod I D. Conservation of metals, conservation of marine archaeological objects[M]. London: Butterworths, 1987: 214-219.

[11] Carlin W, Keith D, Rodriguez J. Less is more: measure of chloride removal rate from wrought iron artifacts during electrolysis [J]. Stud Conserv, 2001, 46:68-76.

Study on the desalination of iron relics excavated from the Weijiazhuang site

ZHANG Hong – yan , WANG Hao – tian

(The Conservation and Research Center of Cultural Heritage , The Institute of Archaeology , Chinese Academy of Social Sciences , Beijing 100710 , China)

Abstract: Iron relics excavated from the Weijiazhuang site contained high content of harmful chlorine salts , which threatened the safety of these cultural relics. After a series of experiments , 0.005 mol/L NaOH solution was select- ed for desalination. Direct immersion combined with alternating cooling and heating and ultrasonic treatment were used for container – shaped iron relics. A 2% Primal AC33 solution was used for reinforcing iron weapons with sheath before desalination , and wood pulp was also used to remove salt in iron relics having traces of paint. As a result , the chlorine content of the iron was greatly reduced after desalination. The results were very satisfactory.

Key words: Iron relics ; Desalting ; Chlorine ion

(责任编辑 潘小伦)

· 科技信息 ·

一套可用于藏品中氯化物测定的简易便携装置

本研究概述了一种便携式氯化物测定装置的设计和使用,该装置具有简单、安全、实用的特点。

所用材料包括:2 块 0.3cm × 9cm × 20cm 的黑色泡沫板;1 块 0.3cm × 6cm × 9cm 的黑色泡沫板;1 块 2.5cm × 9cm × 20cm 的乙炔泡沫 220 板;1 包 10cm × 10cm 称重纸;1 个琥珀色 29.6mL 或 30mL 的玻璃滴管瓶;若干 4mL 的带盖玻璃小瓶;1 部具有手电筒照明功能的手机;1 把热熔胶枪;1 把软刷;AgNO₃,试剂级。经过简单组装后的检测装置如图 1 所示。

测定时,在 30mL 的玻璃滴管瓶中装入 AgNO₃ 溶液,在几个 4mL 玻璃小瓶中装入经稀硝酸酸化的蒸馏水,备用。使用软刷从藏品表面收集少量粉尘样品到称量纸上,并倒入备好的玻璃小瓶中,加盖摇晃均匀,去盖滴入 1 ~ 2 滴 AgNO₃ 溶液,重新盖好瓶盖后放置于检测装置上。通过手机的照明光线,检查溶液中的白色沉淀,并记录。这是一个灵敏度极高的定性测试,极少量的白色沉淀可以忽略不计。

该便携装置仅依靠一种持续的强光源和衬于黑色背板下观测,就能保证在可变室内照明条件下测定出藏品中的氯化物含量高低;也可以通过使用商业氯化物测试条实现氯化物的定量测定。它的价值在于有助于文物保护工作者很好地评估藏品中可溶性盐所造成的危害水平,确定哪些藏品需要优先实施保护,并提供实验结果证实。

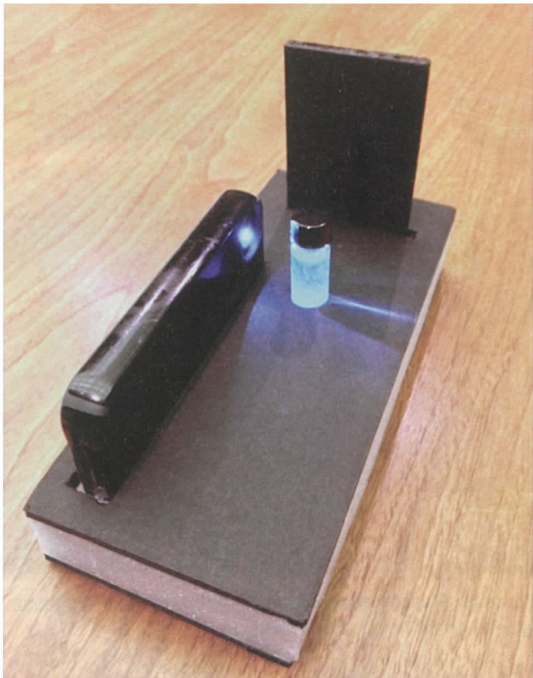


图 1 检测装置图