

激光清洗对不同类型出土青铜文物锈蚀产物的影响

激光清洗是目前较为常见的一种针对文物的清洗方法,近年来也常用于青铜文物的表面清洗。考古出土青铜文物表面成分较为复杂,某些锈蚀对文物起保护作用,某些则可能使文物加重锈蚀。此外,某些锈蚀覆盖了原始金属表面上存有的图案,也有必要去除。相较于其他清洗方法,激光清洗对此具有较好的选择性。文中通过激光清洗方法和多种成分研究技术来评估激光清洗对不同考古青铜腐蚀产物结构可能产生的表面影响。

根据提出的激光清洗的模型,应存在适合的激光清洗阈值参数,激光能够高选择性地去除吸收激光束的腐蚀、留下具有保护效果的锈蚀,而金属表面不会受到损坏。利用 Yb:YAG 光纤激光器结合矢量图形编辑器 EzCAD 2.1 UNI 的扫描激光系统对两枚长期埋在土壤中的青铜币进行激光清洗处理,并利用光学显微镜、不同类型扫描电子显微镜、拉曼光谱仪等仪器对钱币清洗前后进行检测表征。青铜币 1 呈现 1 型腐蚀结构,结构存在两层:第一层薄的保护腐蚀层(铜绿)与金属接触,第二层较厚的多孔层重叠。在 $1\,290.94\text{ W/cm}^2$ 辐照度下进行的激光清洗能够以有效的方式减少青铜币表面腐蚀层的厚度,减少锡、铅和氧化物的量并增加不同百分比的铜和土壤元素的含量。激光清洗还证明了内层的锡铅元素富集,该区域存在一定锌元素的大量增加可能来自与激光相互作用并在处理后消失的黑色球体。当清洗至一个腐蚀腔(cradle-cavity)时,该方法减少了腐蚀层的上部厚度,但由于腐蚀层存在一定深度,清洗没有到达底部。

青铜币 2 以可反应性的危险腐蚀产物为主,呈现 1 型-2 型腐蚀结构,类型 2 的为三层结构,外层以二价铜化合物为主,例如碱式氯化铜、碱式碳酸铜等。在外层和内层之间,存在氧化亚铜中间层。内层为可能会导致青铜病的活性氯化亚铜。在 $1\,290.94\text{ W/cm}^2$ 的辐照度下,青铜币上部腐蚀层的厚度减少更加明显,土壤元素的含量减少,使中间一价铜层中氯含量减少,铜含量增加。事实上,清洗过程中二价铜化合物的外部蓝绿色/绿色腐蚀产物层几乎完全被烧蚀,留下下面的一价铜化合物中间层。在存在腐蚀腔的情况下,激光部分烧蚀外部腐蚀层的上部,没有到达腐蚀腔的底部。

在这项研究中,使用扫描激光系统非常重要,可以以相同的可重复的方式对两种不同类型的青铜腐蚀进行激光清洗处理,以研究激光对不同真实腐蚀产物的影响。对青铜币激光清洗前后的系统研究表明,激光清洗在控制清洗参数的情况下能够完全去除两种硬币典型结构上的外部腐蚀产物层,激光清洗表面留存的是氧化亚铜层。激光清洗能够减少腐蚀层外层厚度,但无法到达腐蚀腔凹坑底部,因此无法到达一价铜层。激光清洗似乎不会改变原始腐蚀产物的成分,过程中未检测到新化合物的产生。

这种激光清洗方法在正确执行和逐层操作下,可以被认为是针对考古出土青铜文物的安全和低侵入性清洗程序,同时可以用于表征各种类型的腐蚀产物。

高 宇 参考文献 *Applied Surface Science*, 2021, **573**:150884.