

文章编号:1005-1538(2024)06-0001-10  
DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20240103159

· 研究报告 ·

## 青铜器“粉状锈”倍半碳酸钠脱氯转化过程监测及脱氯效果评价研究

成小林<sup>1,2</sup>, 李沫<sup>1,2</sup>, 王京<sup>3</sup>, 杨琴<sup>1,2</sup>, 张然<sup>1,2</sup>

(1. 中国国家博物馆, 北京 100006; 2. 金属文物保护国家文物局重点科研基地(中国国家博物馆), 北京 100006;  
3. 清华大学科学博物馆, 北京 100084)

**摘要:** 倍半碳酸钠法是一种常见的青铜“粉状锈”转化(脱氯)处理方法。本研究以一件早商时期青铜爵的倍半碳酸钠脱氯保护为例,结合拉曼光谱和离子色谱等分析手段,重新审视并评估该方法的适用范围、应用效果和脱氯规律等。研究表明,在无恒温恒湿控制的环境下,对于大面积爆发的“粉状锈”,倍半碳酸钠法依然是保持器物稳定性的有效方法,对脱氯溶液进行跟踪监测对判断溶液更换及脱氯终点判断非常重要。一般情况下,可将脱氯过程分为三个阶段,第一阶段脱氯速度较快,约脱除总氯的73%,第二和第三阶段脱氯速度较慢,分别占脱除总氯的19%和8%,浸泡至第三阶段时,溶液中的氯离子浓度下降至50 mg/L以下,日平均脱氯浓度维持在3 mg/L左右,脱除总氯变化很小则表明脱氯可以结束了。此外,研究表明脱氯溶液更换频次较高时不易有新的物相生成,且内层的“粉状锈”较表层更难转化。本研究为金属文物倍半碳酸钠浸泡处理终点判断提供重要依据。

**关键词:** 粉状锈;倍半碳酸钠;拉曼光谱;纳米晶 SnO<sub>2</sub>;脱氯终点

**中图分类号:** K876.41 **文献标识码:** A

### 0 引言

粉状锈的处理分为物理方法和化学方法。相较靠机械作用的物理方法,化学方法对去除或转化粉状锈具有明显优势。研究表明,在染有粉状锈的器物上,包含有多层锈蚀物,其中最外层由多种色泽的铜的化合物组成,中间层为氧化亚铜层,氧化亚铜层之下,在基体与腐蚀交界处氯(Cl)和锡(Sn)含量显著增加。物理方法往往只能清除器物表面的粉状锈,且容易有疏漏,特别是难以涉及锈层深处的氯元素,而适当的化学方法则可以较为完全的清除或转化粉状锈<sup>[1-2]</sup>。

自20世纪20年代开始,文物保护工作者通过具体实践将一些传统的化学清洗剂应用到青铜器粉状锈脱氯处理中,逐渐总结出一系列清除、封闭或转化粉状锈的化学方法,常见的包括有倍半碳酸钠法、过氧化氢法、氧化银、锌粉局部封闭法、硫脲-柠檬酸溶液法、碱性连二亚硫酸钠法等。20世纪80年代以来,MacLeod, Uminski 和 Guidetti, Thickett 和

Enderly 团队先后评估了各种去除青铜器氯化物方法的效率和适用范围<sup>[3-5]</sup>。21世纪初,一些中国学者在前人研究的基础上对粉状锈转化、清洗方法和工艺条件进行改进,研制出简单、高效、快速、价廉并对环境友好的新型方法,并应用于实际的文物保护中,取得了良好的使用效果<sup>[6-8]</sup>。

5%的倍半碳酸钠溶液最初应用于铁器的脱氯处理,之后应用到青铜器的粉状锈转化处理中。倍半碳酸钠法是一种较为安全的有害锈转化方法,适用于“粉状锈”大面积爆发的青铜器保护<sup>[9]</sup>。自20世纪70年代以来,使用倍半碳酸钠法进行青铜器粉状锈转化的文献报道大多停留在方法应用的简单介绍,少有对整个浸泡过程中氯离子浓度监测、脱氯转化程度和效果评估的研究报道。此外,有研究者认为倍半碳酸钠浸泡时间长会使器物颜色向绿、蓝色改变,过量的倍半碳酸钠若不及时去除,可能与锈蚀产物碱式碳酸铜反应生成蓝铜钠石<sup>[10-11]</sup>。因此,开展对清洗剂使用效果的全面评估研究对于选择适宜的深层有害

收稿日期:2024-01-23;修回日期:2024-05-22

作者简介:成小林(1975—),女,研究馆员,研究方向为金属文物科学分析与保护,激光拉曼光谱研究,E-mail:1246249247@qq.com

锈转化试剂具有一定的指导意义。2014 年,吴玉清就专门针对青铜器清洗剂构建了一套综合评价体系,论文从不改变文物原状、保护效果、副作用及可再处理性、环境友好型等多方面综合考量清洗剂的适用性,其中就对倍半碳酸钠在不同基体成分及不同锈蚀产物的青铜器中的使用效果做出量化评估<sup>[12]</sup>。

出土于河南郑州白家庄商前期青铜爵一直在展厅内展出,2017 年夏天工作人员在展厅巡检时发现该器物口沿及内壁等多处有淡绿色的疑似粉状锈,经取样检测,确定为三羟基氯化铜的多种同分异构体。之后,将青铜爵提取到实验室开展粉状锈转化保护处理。这件商前期青铜爵大约于 1953 ~ 1955 年出土<sup>[13]</sup>,爵总高约 14 cm,重约 295.5 g,器型相对较小,器壁较薄,表面粗糙,扁体平底,狭槽流,在流与杯口之间设有钉形柱,为尖棱的锥足,其形制延续二里头晚期爵的特点。

本研究即以该件青铜爵保护为例,采用倍半碳酸钠溶液进行浸泡除氯处理。在已有文献基础上,重新审视倍半碳酸钠粉状锈转化处理的适用范围、溶液更换周期及脱氯处理结束时间、粉状锈转化程度、溶液中氯离子的检测及浸泡过程中是否出现新的物相问题,以期全面了解 and 评估这一传统的粉状锈转化方法提供参考依据。

## 1 青铜爵保存状况评估

### 1.1 分析仪器和参数

为详细了解青铜爵锈蚀及保存情况,采用 X 光探伤仪、扫描电镜 - 能谱仪 (SEM - EDS) 和激光拉曼光谱仪 (Raman) 分别对器物本体、锈蚀产物及其附着物进行科学分析。

X 光探伤分析采用 YXLON 公司的 Y TU/450 - D10 型 X 光探伤机,配合美国 VMI 公司 X 射线电子底片系统。扫描电镜能谱分析采用荷兰 Phenom 公司的 XL 型台式扫描电镜, CeB<sub>6</sub> 灯丝,测试时先在光学显微镜下初步找到样品位置,再切换至背散射图像,在低真空下直接观察样品并采集能谱结果。

拉曼光谱分析采用 Renishaw inVia 型共焦显微拉曼光谱仪,激光器波长为 532 nm,光栅刻线 1 800 l/mm,样品表面激光功率约 2.5 mW,扫描累计次数 1 ~ 2,曝光时间 10 s。

### 1.2 分析检测结果

X 光探伤分析结果见图 1,青铜爵整体无明显物理损伤,三锥足中与鏊平行的一足有一明显的界面线,分为两部分,结合 SEM - EDS 分析结果,确认

锥足采用锡铅合金补配而成。

同时对青铜爵多处浅绿色和棕红(褐)色等锈蚀产物及附着物进行取样,共采集 10 处样品,采集部位如图 2 所示,参考仪器自带数据库和相关文献<sup>[14]</sup>,样品的拉曼光谱分析结果见表 1。由表 1 可知,10 个样品中 7 个含有氯铜矿或斜氯铜矿(图 3),3 个棕红(褐)色锈蚀产物主要为赤铜矿(图 4),爵内底部明黄色物质为铬黄(图 5),推测为后期修复时使用的作色颜料。需要特别注意的是,A - 1 和 B - 2 的拉曼谱图中,除氯铜矿或斜氯铜矿谱峰外,同时含有 2 872, 2 931 cm<sup>-1</sup>等宽且弱的峰(图 3)。结合扫描电镜和相关文献分析,这些峰的存在可能与非晶或纳米晶 SnO<sub>2</sub> 腐蚀产物表面吸附水分子及氢氧基团有关<sup>[15-16]</sup>。研究表明,锡腐蚀后沉积在锈蚀内层,而铜和铅的腐蚀速率快,腐蚀后迁移到外层,因此在对表面锈蚀分析时,常以铜和铅的腐蚀产物为主,而少见锡腐蚀产物。锡腐蚀产物一般情况下是以非晶到低结晶度形式存在的,因此拉曼光谱、红外光谱和 X 射线衍射只能采集到弥散的谱峰或甚至采集不到相关信号<sup>[17-18]</sup>。而 B - 2 为蚀坑内的锈蚀物,含有一定量的非晶或纳米晶的 SnO<sub>2</sub>,拉曼谱图中信号相对较为宽弱和弥散。

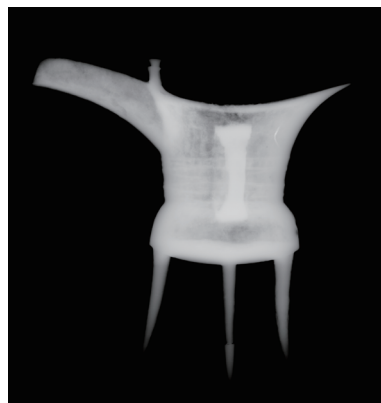
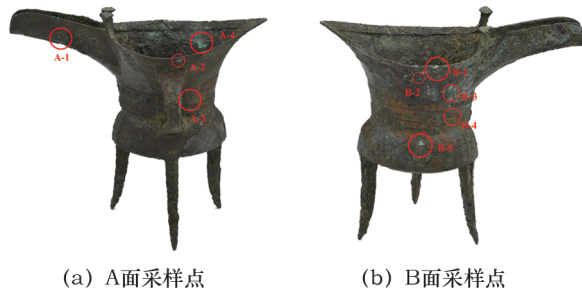


图 1 青铜爵 X 光探伤图

Fig. 1 X - radiograph of the bronze Jue



(a) A面采样点

(b) B面采样点

图 2 青铜爵锈蚀采样点位置图

Fig. 2 Corrosion product sampling locations of the bronze Jue

表1 青铜爵锈蚀产物的拉曼光谱分析结果

Table 1 Raman spectrometric results of the corrosion products found in the bronze *Jue*

| 样品编号 | 取样部位      | 颜色      | 拉曼光谱分析结果  |
|------|-----------|---------|---|
| A-1  | A面流外侧     | 棕红色+浅绿色 | 赤铜矿、氯铜矿 [Cu <sub>2</sub> O, Cu(OH) <sub>3</sub> Cl] |
| A-2  | A面口沿下     | 浅绿色     | 氯铜矿 [Cu(OH) <sub>3</sub> Cl]                        |
| A-3  | A面鬃部内     | 棕褐色     | 赤铜矿 (Cu <sub>2</sub> O)                             |
| A-4  | 爵内口沿下     | 浅绿色     | 氯铜矿、斜氯铜矿 [Cu(OH) <sub>3</sub> Cl]                   |
| B-1  | B面口沿处     | 浅绿色     | 氯铜矿 [Cu(OH) <sub>3</sub> Cl]                        |
| B-2  | B面口沿下蚀坑处  | 浅绿色     | 氯铜矿 [Cu(OH) <sub>3</sub> Cl]                        |
| B-3  | B面束腰上部蚀坑处 | 浅绿色     | 氯铜矿 [Cu(OH) <sub>3</sub> Cl]                        |
| B-4  | B面腹部棕红色部位 | 棕红色     | 赤铜矿 (Cu <sub>2</sub> O)                             |
| B-5  | B面腹部点状锈蚀  | 浅绿色     | 氯铜矿 [Cu(OH) <sub>3</sub> Cl]                        |
| C-1  | 爵内底部      | 明黄色     | 铬黄 (PbCrO <sub>4</sub> )                            |

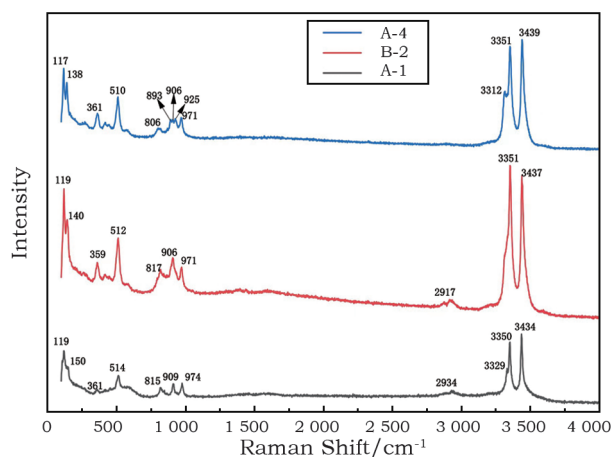


图3 A-1、A-4和B-2表面浅绿色锈蚀物拉曼谱图  
Fig. 3 Raman spectra of light green corrosion products (A-1, A-4, B-2)

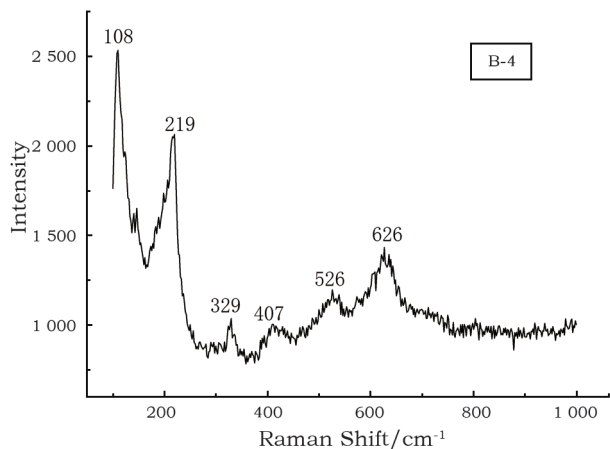


图4 B-4棕褐色锈蚀物拉曼谱图  
Fig. 4 Raman spectrum of a brown corrosion product (B-4)

### 1.3 保存状况评估

青铜爵整体保存状况良好,三足中的一足为后期补配而成,器身上部有很多铸造时形成的气孔,部分些孔洞因后期腐蚀作用而进一步增大,形成明

显的蚀坑。爵流外侧、口沿处、口沿外侧、口沿内侧下部、腹部及底部等多处出现粉状的淡绿色氯铜矿或斜氯铜矿锈蚀物,器物腹部处呈一片棕红色的赤铜矿锈蚀物,鬃内侧、底部及器物内部等多处不均匀分布有一些明黄色的后期修复时采用的铬黄颜料。

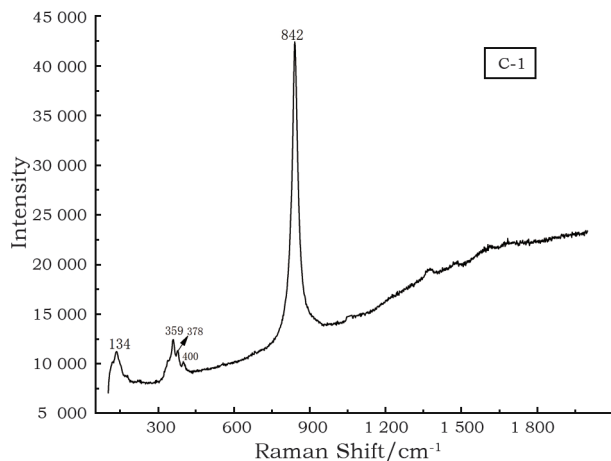


图5 C-1明黄色物拉曼谱图  
Fig. 5 Raman spectrum of a yellow pigment (C-1)

## 2 “粉状锈”转化处理

### 2.1 简单除锈后青铜爵在高湿度下“粉状锈”大面积爆发

粉状锈转化处理(也称脱氯处理)是青铜器保护最重要也是最关键的一步。最初采用手术刀等机械工具将青铜爵多处粉状锈进行剔除,之后在实验室放置约1个月。此时正值北京秋冬季节,室内湿度较低,约为15%~40%,经观察,1个月内青铜爵无明显的粉状锈再次出现。因粉状锈一般在夏季湿度较高的时期爆发,为此,将机械除锈后的青铜爵置于温度22℃,相对湿度80%的恒温恒湿箱内5h左

右,发现粉状锈除在原先较为明显的部位进一步扩大外,在器物底部、流内、尾部等多处也都大面积爆发(图6)。笔者曾于夏季对一件带有“粉状锈”的西汉时期青铜箭簇进行保护处理时,遇到类似情况,完成保护处理后因相对湿度骤升,箭簇重新生长出大量呈流状的淡绿色锈蚀物<sup>[14]</sup>,并形成丝状腐蚀(图7)。丝状腐蚀一般发生在保护性涂层下,是一种典型的阳极破坏的电化学腐蚀现象,腐蚀一般从涂膜的边缘或局部损伤处等缺陷部位开始<sup>[19]</sup>。由此可见,“粉状锈”的治理要么严格控制环境湿度,Scott认为,当相对湿度为42%~46%,带氯青铜器的保存是安全的<sup>[20]</sup>;要么彻底进行粉状锈的转化,简单的机械除锈无法从根本上清除器物深处的粉状锈,需要采取必要的化学方法浸泡处理。



(a) 爆发前 (b) 爆发后

图6 高湿度下“粉状锈”再次爆发

Fig. 6 “Powdery rust” breaking out again under high humidity

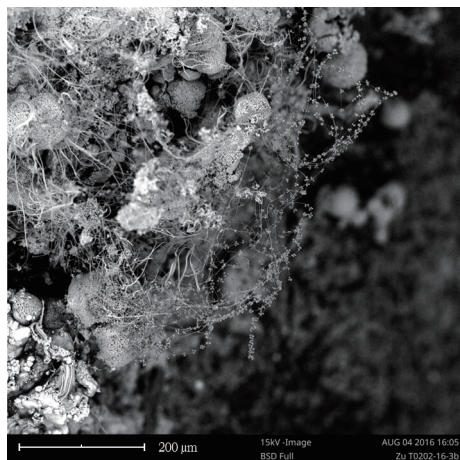


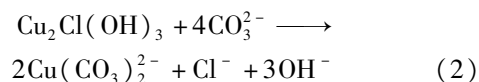
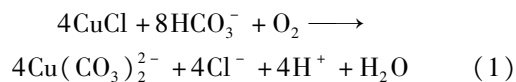
图7 新长出的呈丝状锈蚀物的扫描电镜图

Fig. 7 SEM image of newly filamentous rust

## 2.2 倍半碳酸钠浸泡处理

将青铜爵整体浸泡于2 L的5%倍半碳酸钠溶液中,最初在60℃的水浴锅中保持4 h,以加快清除速度并释放更多氯离子。开始时7~10 d更换溶液一次,几周后间隔半个月或更长时间更换溶液。

倍半碳酸钠溶液去除氯离子的原理如下式所示:



由此可知, $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 可分别置换 $\text{CuCl}$ 和 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 中活性的 $\text{Cl}^-$ ,与 $\text{Cu}^{2+}$ 进一步结合生成无害的碳酸铜,从而起到去除氯元素使器物稳定化的作用<sup>[20]</sup>。在每个周期的浸泡过程中,观察发现溶液颜色最初为浅蓝绿色,随着时间的延长,颜色逐渐加深,这是碳酸根与铜离子形成的络合离子浓度逐渐增高造成的。络合离子的浓度和蓝铜钠石的生成有一定的关系,过高则易生成蓝铜钠石,因此浸泡处理也不能是无限期地进行下去,需要适时更换脱氯溶液。

## 3 “粉状锈”转化过程监测和终点判断

青铜器脱氯的主要目的是去除粉状锈中的氯离子,使由氯离子引起的腐蚀循环反应效率尽可能降到最低。对于青铜器脱氯处理更换溶液时间和脱氯终点判断,具有一定的人为因素,目前没有统一的标准。青铜器若无限期地浸泡于脱氯溶液中,总会有氯离子浸出,但事实上,将青铜器无限期地浸泡于溶液中是不现实的。因此,对倍半碳酸钠溶液中氯的检测以及根据溶液中氯的浓度确定更换新的脱氯溶液并判断脱氯结束的研究,在青铜器的脱氯稳定化处理中具有重要的现实意义。

Oddy等曾对出土青铜器脱氯溶液进行跟踪监测,探讨氯离子在不同阶段的浸出规律和评估不同的处理方法效率。研究表明,氯离子浓度在最初急剧上升,浸泡2~3周内达到最高值,随后突降,16周后,溶液浓度下降至50~100 mg/L,之后在相当长的时间内一直在此区间波动。通常情况下,不经常更换脱氯溶液就足够了,除非溶液中铜浓度太高(即溶液颜色非常蓝)或有新的物相生成<sup>[8]</sup>。Macleod通过监测溶液中的氯浓度,将脱氯过程分为三个阶段,第一阶段脱除的氯占总量的73%,第二阶段约为21%,最后一个阶段为6%<sup>[21]</sup>。North通过建立脱盐时间的平方根与溶液中氯含量曲线图对铁器脱盐终点判断做过相关讨论,在脱盐初期,图中的曲线应是一条直线,当图开始变平缓时,表明溶液需要更换。在脱盐后期,当曲线变为水平时,脱盐溶液中的氯含量为50 mg/L以下,脱盐过程结束。理论上,此阶段腐蚀产物中的氯含量也应为50 mg/L

以下,作者将 50 mg/L 作为脱盐清洗结束的标准,是根据西澳大利亚博物馆收藏的水下铁器而制定的<sup>[22]</sup>。Watkinson 认为铁器脱盐过程是否应当结束,应以铁器在今后的保存环境中是否处于长期稳定状态为依据。将铁器在相对湿度较高的环境中保存 9 个月,若下列三种情况未发生:1) 在腐蚀层起翘或裂缝;2) 在器物表面出现新的铁/亚铁化合物的湿泡;3) 出现新的鲜橙色腐蚀产物,则认为是处于稳定状态<sup>[23]</sup>。

国内,李剑曾对出水金属器采用倍半碳酸钠脱氯处理,并使用电导率仪监测浸泡液的 TDS 值,当浸泡液与标准液的 TDS 值差等于或小于 1 g/L,即可判定脱盐终点<sup>[24]</sup>。荆海燕采用 5% 的倍半碳酸钠溶液处理馆藏铜簋上的粉状锈,并采用离子色谱检测氯含量,认为当相近两次的浸泡溶液中 Cl 含量变化在 5% 以内即可认为脱盐结束<sup>[25]</sup>。

### 3.1 脱氯总量、溶液中氯离子浓度与浸泡时间的关系

本次浸泡处理从 2018 年 2 月 28 日开始,到 8 月 9 日结束,历时 158 d,实验室室温为 15 ~ 25℃。为更好地评估该方法的脱氯效率,本次处理更换脱氯溶液的次数相对较为频繁,共换溶液 15 次,其中前 4 次更换溶液的间隔时间为 6 ~ 9 d,后 11 次间隔时间为 7 ~ 14 d,通过检测溶液中氯含量,并计算每次的累积脱氯总量和日平均脱氯量,结果见表 2。以浸泡时间为横坐标,以累积脱氯总量为纵坐标作图,见图 8,主要探讨脱氯时间与脱氯总量的关系,这是判断脱氯结束依据之一;同时以更换溶液次数为横坐标,以日平均脱氯量为纵坐标作图,见图 9,因每次更换溶液周期并不相同,主要探讨各时间段日平均脱氯量的情况,更易反映出溶液中氯离子的去除程度。

表 2 倍半碳酸钠溶液在不同浸泡时间段的氯浓度和累积脱氯值

Table 2 Chloride ion concentration and cumulative chloride release values in sesquicarbonate solutions at different soaking stages

| 次数 | 浸泡时间/d | 累积浸泡时间/d | 溶液中的 Cl <sup>-</sup> 质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> ) | 日平均脱氯 质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> ) | 脱氯量/mg | 累积脱氯 总量/mg |
|----|--------|----------|---|------------------------------------|--------|------------|
| 1  | 9      | 9        | 106.41  | 11.82                              | 212.82 | 212.82     |
| 2  | 6      | 15       | 122.34  | 20.39                              | 244.68 | 457.50     |
| 3  | 7      | 22       | 147.51  | 21.07                              | 295.02 | 752.52     |
| 4  | 7      | 29       | 104.37  | 14.91                              | 208.74 | 961.26     |
| 5  | 14     | 43       | 203.41  | 14.53                              | 406.82 | 1 368.08   |
| 6  | 7      | 50       | 121.93  | 17.42                              | 243.86 | 1 611.94   |
| 7  | 14     | 64       | 157.05  | 11.22                              | 314.10 | 1 926.04   |
| 8  | 7      | 71       | 104.07  | 14.87                              | 208.14 | 2 134.18   |
| 9  | 14     | 85       | 102.10  | 7.29                               | 204.20 | 2 338.38   |
| 10 | 7      | 92       | 43.08   | 6.15                               | 86.16  | 2 424.54   |
| 11 | 14     | 106      | 64.03   | 4.57                               | 128.06 | 2 552.60   |
| 12 | 12     | 118      | 71.47   | 5.96                               | 142.94 | 2 695.54   |
| 13 | 14     | 132      | 46.48   | 3.32                               | 92.96  | 2 788.50   |
| 14 | 15     | 147      | 41.70   | 2.78                               | 83.40  | 2 871.90   |
| 15 | 11     | 158      | 28.16   | 2.56                               | 56.32  | 2 928.22   |

采用戴安 ICS2500 型离子色谱检测脱氯溶液中氯离子,为降低溶液中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子对色谱数据的影响,将浸泡液稀释 10 倍。测试条件:S11 - HC 阴离子分离柱,淋洗液为 KOH,浓度为 30 mM,流动相流速 1.5 ml/min,进样量 20 μL,柱温 25℃。

由表 2 和图 8 可知,在 158 d 内,倍半碳酸钠浸泡累积脱氯总量为 2 928.2 mg,前 8 次(总浸泡时间 71 d),曲线处于上升趋势,脱氯量为 2 134.2 mg,占

总脱氯量的 72.9%,可见此阶段脱氯量增加较快;第 9 ~ 12 次(总浸泡时间 47 d),曲线逐渐变为平缓,在此期间脱氯量为 561.4 mg,占总脱氯量的 19.2%,第 13 ~ 15 次(总浸泡时间 40 d),脱氯量为 232.7 mg,占总脱氯量的 7.9%,可知,后两个阶段特别是最后一个阶段脱氯量增加较慢。而此三个阶段脱氯速度及脱氯量比值与 Macleod 在文中提到的三个阶段脱氯量比值基本一致<sup>[20]</sup>。

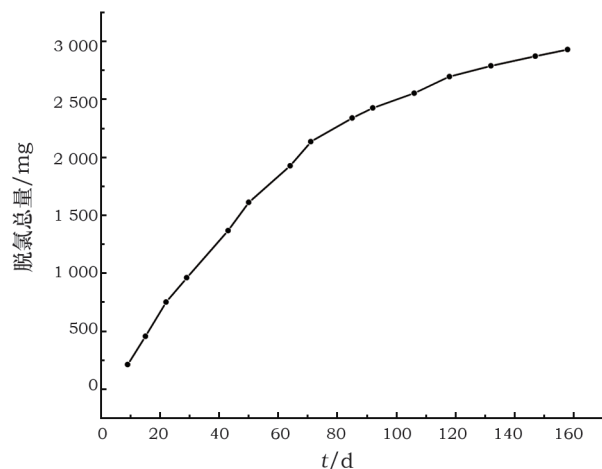


图 8 脱氯时间与累积脱氯总量

Fig. 8 Plot of cumulative chloride release values versus treatment time

表 2 和图 9 可知,日平均脱氯浓度在最初上升较快,浸泡第 3 次达到最高值,为 20~21 mg/L/天;第 4~8 次,日平均脱氯浓度在 11~17 mg/L/天之间波动,第 8 次之后逐渐降低,最终在一个较低水平上趋于稳定。

因此,对于粉状锈脱氯终点判断,应以监测溶液中氯离子浓度为基础,并建立脱氯时间与脱氯总量,脱氯次数与日平均脱氯浓度的关系图。本次脱氯处理中的第三阶段,脱氯总量仅占总脱氯量的 8% 以下,且溶液中的氯离子浓度下降至 50 mg/L 以下,日平均脱氯浓度维持在 3 mg/L 左右,为最高值的

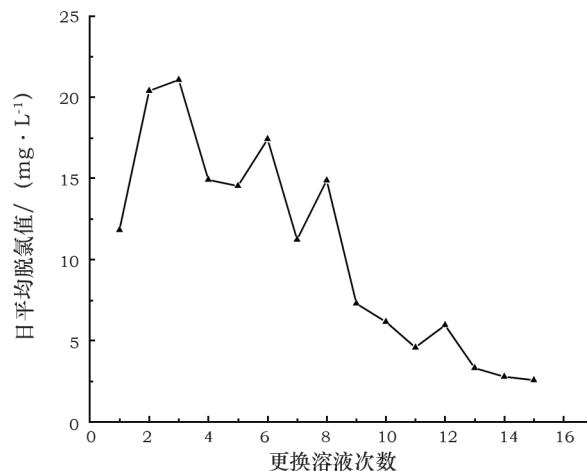


图 9 日平均脱氯浓度

Fig. 9 Plot of daily mean chloride release concentration versus number of solution changing

12%。脱除总氯变化很小,且溶液中的氯离子浓度和日平均脱氯浓度已很低,说明能脱除的氯已接近极限,后期继续浸泡无太大的意义,可认为脱氯结束。

### 3.2 脱氯处理中粉状锈的转化

在青铜爵粉状锈转化浸泡过程中,分别于浸泡 15 d、29 d、50 d 及 71 d 天后对器物上的锈蚀产物取样并进行拉曼光谱分析,以跟踪观察粉状锈的转化过程及程度。为更好地评价,选取器物表面粉状锈(A-1, A-4)和具有一定深度的含有非晶 SnO<sub>2</sub> 的粉状锈(B-2)进行取样检测,浸泡时间、取样部位及分析结果见表 3,拉曼谱图见图 10、11。

表 3 脱氯处理中粉状锈转化程度检测

Table 3 Detection of the transformation degree of powdered rust using Raman spectrometry

| 浸泡时间/d | 取样部位          | 锈蚀颜色      | 分析结果   |
|--------|---------------|-----------|--|
| 15     | A-4(爵内口沿下)    | 表面蓝绿色     | 孔雀石,少量氯铜矿  |
| 29     | A-1(A面流外侧)    | 表面蓝绿色     | 孔雀石,少量氯铜矿  |
| 29     | B-2(B面口沿下蚀坑处) | 绿色<br>乳白色 | 氯铜矿,孔雀石<br>氯铜矿,非晶或纳米晶 SnO <sub>2</sub>                   |
| 50     | B-2(B面口沿下蚀坑处) | 绿色<br>乳白色 | 氯铜矿,孔雀石<br>氯铜矿,非晶或纳米晶 SnO <sub>2</sub>                   |
| 71     | B-2(B面口沿下蚀坑处) | 绿色<br>乳白色 | 孔雀石为主<br>非晶或纳米晶 SnO <sub>2</sub> ,非晶 Sn(OH) <sub>4</sub> |

由表 3 可知,对于器物表面的粉状锈,浸泡 29 d 内大部分已转化为孔雀石,只有少量未转化。对于器物蚀坑内含有非晶或纳米晶 SnO<sub>2</sub> 的粉状锈(B-2),浸泡 29 d、50 d 时,锈蚀产物整体颜色由原来的绿色变为淡绿色,显微镜下观察淡绿色包含绿色和乳白色两种,且以乳白色为主,拉曼光谱表明绿色主要物相为氯铜矿和孔雀石(图 10),乳白色主要

物相除了氯铜矿外,2 869, 2 925 cm<sup>-1</sup>等表征非晶或纳米晶 SnO<sub>2</sub> 表面吸附水分子及氢氧基团的宽而弱的峰更加明显(图 11),说明其含量逐渐增多,相应的氯铜矿部分发生了溶解或者转化。浸泡 71 d,锈蚀物外观整体颜色较 50 d 更浅,基本呈乳白色,只有少量绿色,绿色和乳白色谱峰较浸泡 29 d 和 50 d 发生明显变化,其中绿色拉曼谱图中未出现氯

铜矿的峰值,基本为孔雀石,乳白色拉曼图中表征氯铜矿的特征峰 511, 906, 3 349, 3 433  $\text{cm}^{-1}$  等消失, 2 873, 2 922  $\text{cm}^{-1}$  谱峰更弱更弥散,同时新出现 570, 615, 1 585  $\text{cm}^{-1}$  等宽而弥散的峰,经与文献对比<sup>[15,26-27]</sup>, 570  $\text{cm}^{-1}$  与非晶态的  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  有关, 615  $\text{cm}^{-1}$  与纳米晶  $\text{SnO}_2$  有关, 1 585  $\text{cm}^{-1}$  同样与非晶或纳米晶  $\text{SnO}_2$  表面吸附水分子及氢氧基团有关。因此表明浸泡 71 d 锈蚀物中氯铜矿含量更低,大部分已溶解或转化。

由此可知,在整个浸泡过程中,表面的粉状锈较容易转化,而蚀坑内的粉状锈转化速度相对较慢,在整个浸泡过程中未发现新的物相如蓝铜钠石等的生成,可能与脱氯溶液更换频率高有关。

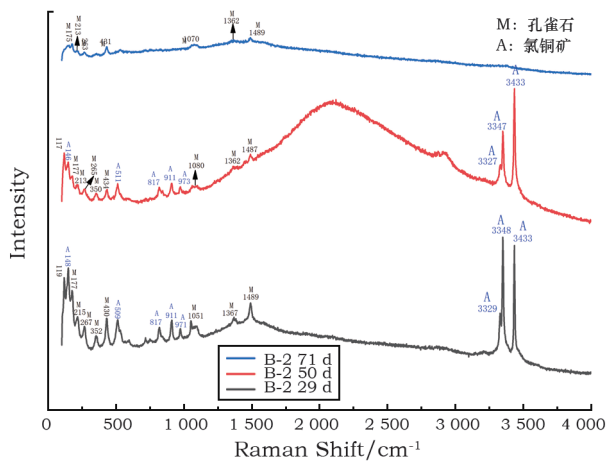


图 10 B-2 绿色锈蚀物在不同脱氯时间的拉曼光谱图  
Fig. 10 Raman spectra of green corrosion products of B-2 at different soaking stages

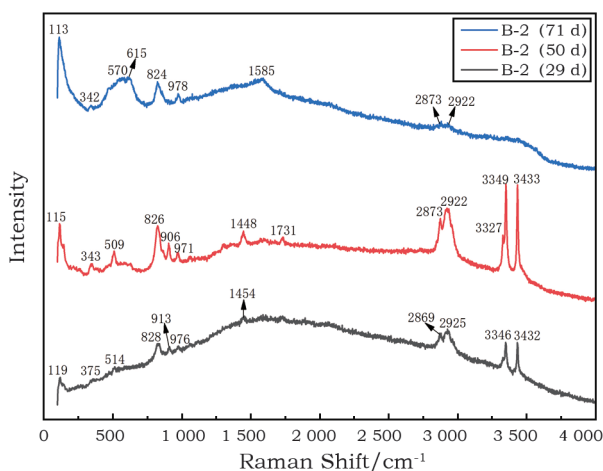


图 11 B-2 乳白色锈蚀物在不同脱氯时间的拉曼光谱图  
Fig. 11 Raman spectra of milk white corrosion products of B-2 at different soaking stages

### 3.3 脱氯后的保护处理

在 5% 的倍半碳酸钠溶液中浸泡 158 d 后,将青铜爵取出浸泡于纯净水中,反复冲洗,期间不间断采用超声波清洗,直到溶液 pH 值接近 7。为进一步确认粉状锈转化效果,将干燥处理后的青铜爵置于温度 25℃,相对湿度 90% 的恒温恒湿箱内 5 h 左右,再次进行高湿度下的“爆锈”实验,发现无明显的新鲜锈物生成。之后,在烘箱中 70℃ 下放置 4 h 左右确保器物保持干燥,采用双组分环氧树脂粘接断裂的一足,并采用酒精漆片矿物颜料进行做旧处理。最后,采用 2% 的 BTA 乙醇溶液和 1.5% 的 B72 丙酮溶液进行缓蚀和封护处理。

## 4 结 论

在长达 5 个多月的倍半碳酸钠溶液浸泡青铜爵过程中,溶液对青铜基体的影响较小,处理后器物外观颜色改变不大,也无蓝铜钠石等新的矿物生成。保护完成至今 65 个月,该件器物一直陈列于展厅,展厅采用恒温恒湿空调系统对温湿度进行调控,常年温度为 20~22℃,相对湿度为 40%~60%,夏季湿度最高为 65% RH。跟踪观察表明器物未产生明显的“粉状锈”,说明本次处理对粉状锈的转化取得良好的效果。

通过此次脱氯处理,得出以下几点结论:

- 1) 在没有恒温恒湿控制的环境下,对于大面积染有“粉状锈”的青铜器,化学脱氯处理依然是保持器物稳定性的有效方法。
- 2) 对于脱氯溶液更换及脱氯终点判断,没有统一的标准,应以处理后的器物长时间处于稳定状态为依据,也即无明显“粉状锈”的生成。结合相关文献和本次处理可知,处理过程中需要定期监测溶液中的氯离子浓度,当观察溶液颜色加深,且溶液中氯离子浓度变化不大时,表明要更换溶液;多次更换溶液后,当溶液中的氯离子浓度或日平均脱氯浓度维持在一个很低的水平(本次处理后 3 次日平均脱氯浓度为 3 mg/L 以下),且脱氯总量变化很小(后 3 次脱氯总量仅占总脱氯量的 8%),则表明脱氯可以结束了。
- 3) 通常情况下,溶液更换频次较高时不易有新的物相包括蓝铜钠石生成,而内层“粉状锈”较表层更难以转化。
- 4) 脱氯转化是一个比较复杂的过程,今后可以联合更多分析手段如 X 射线光电能谱仪(XPS)、大幅面 X 射线荧光分析仪等对脱氯过程进

行更加准确、科学、系统的监测和研究。

**致谢:** 国家博物馆胥谓副研究员参与保护修复处理,意大利佛罗伦萨大学自然科学学院高歌在谱图制作方面给予帮助,在此一并致谢!

### 参考文献:

- [1] 周浩,祝鸿范,蔡兰坤. 青铜器锈蚀结构组成及形态的比较研究[J]. 文物保护与考古科学,2005,17(3):22-27.  
ZHOU H, ZHU H F, CAI L K. Morphology and composition of the rust on bronze artifacts[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2005,17(3):22-27.
- [2] 成小林,王建平. 青铜有害锈锈体形貌观察与分析研究[M]//中国文物研究所. 文物科技研究:第四辑. 北京:科学出版社,2006:35-42.  
CHENG X L, WANG J P. Research on morphology and composition of natural patina layers on three bronze artifacts with bronze disease [M]//Chinese Cultural Relics Research Institute. Science and Technological Research on Cultural Relics: Volume 4. Beijing: Science Press,2006:35-42.
- [3] MACLEOD I D. Conservation of corroded alloys: a comparison of new and traditional methods for removing chloride ions[J]. Studies in Conservation,1987,32:25-40.
- [4] UMINSKI M, GUIDETTI V. The removal of chloride ions from artificially corroded bronze plates [J]. Studies in Conservation, 1995,40:274-278.
- [5] THICKETT D, ENDERLY C. The cleaning of coin hoards: the benefits of a collaborative approach [C]//The Interface between Science and the Conservator. London:[s. n.],1997:183-192.
- [6] 廖原. 青铜文物锈蚀机理及有害锈转化剂研究[J]. 文物保护与考古科学,2003,15(2):20-23.  
LIAO Y. Research on corrosion mechanism of bronze cultural relics and transform agent on harmful rust[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2003,15(2):20-23.
- [7] 刘育玲,熊金平,左禹,等. 青铜文物倍半碳酸钠水溶液清洗机理及改性技术研究[C]//中国腐蚀与防护学会缓蚀剂专业委员会. 第十三届全国缓蚀剂学术讨论会论文集. 2004:412-414.  
LIU Y L, XIONG J P, ZUO Y, *et al.* Research on cleaning mechanism and modification technology of sodium sesquicarbonate aqueous solution for bronze cultural relics [C]//Corrosion inhibitor Committee of Chinese Society for Corrosion and Protection. Proceedings of the 13th National Symposium on Corrosion Inhibitors. 2004:412-414.
- [8] 万俐,徐飞,陶保成,等. AMT复合剂保护青铜文物的研究[J]. 东南文化,2002(1):90-92.  
WAN L, XU F, TAO B C, *et al.* Study on the treatment of bronze artifacts by using AMT synthetic liquid[J]. Southeast Culture,2002(1):90-92.
- [9] ODDY W A, HUGHES M J. The stabilization of "active" bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate[J]. Studies in Conservation,1970,15:183-189.
- [10] POLLARD A M, THOMAS R G, WILLIAMS P A. Mineralogical changes arising from the use of aqueous sodium carbonate solutions for the treatment of archaeological copper objects [J]. Studies in Conservation,1990,35:148-152.
- [11] HORIE C V, VINT J A. Chalconatronite: a by-product of conservation? [J]. Studies in Conservation,1982,27:185-186.
- [12] 吴玉清. 青铜器保护材料——清洗剂评价指标及评价方法研究[D]. 北京:北京化工大学,2014.  
WU Y Q. Study of the evaluation indicators and methods for cleaning agent of bronze protective materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2014.
- [13] 东红. 郑州白家庄遗址发掘简报[J]. 文物参考资料,1956(4):3-8.  
DONG H. Brief report on excavation of Baijiazhuang site in Zhengzhou[J]. Cultural Relics,1956(4):3-8.
- [14] 成小林,杨琴. 五种含氯铜合金腐蚀产物的拉曼光谱及扫描电镜的分析研究[J]. 文物保护与考古科学,2018,30(4):26-33.  
CHENG X L, YANG Q. Study of five chloride-containing corrosion products from copper and bronze artifacts using Raman spectroscopy and scanning electron microscopy [J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2018,30(4):26-33.
- [15] 丁硕,刘玉龙,萧季驹. 不同晶粒尺寸 SnO<sub>2</sub> 纳米粒子的拉曼光谱研究[J]. 物理学报,2005,54(9):4416-4421.  
DING S, LIU Y L, XIAO J J. Raman study of SnO<sub>2</sub> nanograins under different annealing temperature [J]. Acta Physica Sinica, 2005,54(9):4416-4421.
- [16] 成小林,潘路. 新干商墓青铜器非晶与纳米晶锈蚀产物结构的分析研究[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(5):1270-1273.  
CHENG X L, PAN L. Research on the mineral phase and component of non-crystal and nano-crystal corrosion products on bronze unearthed from Shang Tomb in Xingan [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2012,32(5):1270-1273.
- [17] 王昌燧,程庭柱,张敬国,等. 古铜镜表面层的物相定量分析方法研究[J]. 文物保护与考古科学,1989,1(2):28-31.  
WANG C S, CHENG T Z, ZHANG J G, *et al.* X-ray quantitative analysis for the surface layer of ancient bronze mirrors [J]. Sciences of Conservation and Archaeology,1989,1(2):28-31.
- [18] 马肇曾. 黑漆古铜镜研究进展[J]. 大学化学,1995(2):58-62.  
MA Z Z. Research advance in the Heiqigu bronze mirror [J]. University Chemistry,1995(2):58-62.
- [19] 于福洲. 金属的几种局部腐蚀(三)[J]. 材料保护,1981(6):22-27.  
YU F Z. Several types of local corrosion of metals ( III ) [J]. Materials Protection,1981(6):22-27.
- [20] SCOTT D A. Bronze disease: a review of some chemical problems and the role of relative humidity[J]. Journal of American Institute for Conservation,1990,29(2):193-206.
- [21] MALEOD I D. Stabilization of corroded copper alloys: a study of corrosion and desalination mechanisms [C]//GRIMSTAD K. ICOM Committee for Conservation: 8th Triennial Meeting. 1987:1079-1085.
- [22] NORTH N A. Conservation of metals[M]//PEARSON C. Conservation



- of Marine Archaeological Objects. London: Butterworths Press, 1987:212 – 213.
- [23] WATKINSON D. An assessment of lithium hydroxide and sodium hydroxide treatments for Archaeological Ironwork[M]. CLARKE R W, BLACKSHAW S M. Conservation of Iron; Maritime Monographs and Reports. Greenwich: National Maritime Museum, 1982:28 – 40.
- [24] 李剑, 田钟钰. 中国(海南)南海博物馆馆藏出水金属文物保护修复[J]. 自然与文化遗产研究, 2019, 4(增刊2): 61 – 64.  
LI J, TIAN Z Y. Conservation of underwater metal objects of China (Hainan) Museum of the South China Sea collection[J]. Study on Natural and Cultural Heritage, 2019, 4(Suppl. 2): 61 – 64.
- [25] 荆海燕. 青铜器粉状锈浸泡液中氯离子的离子色谱法分析[J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2016, 19(3): 75 – 77.  
JING H Y. Analysis of chloride ion in soaking liquid of powdery rust of bronze ware based on ion chromatography method[J]. Journal of Xi'an University (Natural Science Edition), 2016, 19(3): 75 – 77.
- [26] RISTIC M, IVANDA M, POPOVIC S, *et al.* Dependence of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particle size on synthesis route[J]. Journal of Non – Crystalline Solids, 2002, 303(2): 270 – 280.
- [27] HUANG B X, TORNATORE P, LI Y S. IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46: 671 – 679.

## Research on monitoring the chloride release process and evaluating the dechlorination effect of the sodium sesquicarbonate method for the stabilization of bronze disease

CHENG Xiaolin<sup>1,2</sup>, LI Mo<sup>1,2</sup>, WANG Jing<sup>3</sup>, YANG Qin<sup>1,2</sup>, ZHANG Ran<sup>1,2</sup>

[1. National Museum of China, Beijing 100006, China;

2. Key Scientific Research Base of Metal Conservation (National Museum of China), National Cultural Heritage Administration, Beijing 100006, China;

3. Tsinghua University Science Museum, Beijing 100084, China]

**Abstract:** It is reported that the bronze artifacts stained with the “bronze disease” contain multiple corrosion layers, and the chlorine – containing corrosion product is typically located in the inner layers adjacent to the matrix. Physical methods can only often remove the chlorine – containing corrosion product on the surface of the objects; however, it is particularly difficult to involve the chlorine element deep in the corrosion layer. The sodium sesquicarbonate method is a common and safe treatment for the stabilization of “active” bronze artifacts. Since the 1970s, most of the literature has mainly focused on providing a brief introduction to the method, with limited in – depth research and discussion.

In this study, taking the stabilizing process by the use of sodium sesquicarbonate for an early Shang Dynasty bronze *Jue* as a case study, and combining analytical measures such as Raman spectrometry and ion chromatography, we reviewed and evaluated the range of application, efficacy and rule of chloride release process of the method. After a soaking treatment for 158 days and a subsequent tracking observation for 65 months, no fresh corrosion product was found, indicating excellent results. The study shows that in the absence of constant temperature and humidity control, the sodium sesquicarbonate method is still an effective method for stabilizing serious corroded bronzes, especially for large – scale outbreaks of the “bronze disease”. It is crucial to monitor chloride concentration to determine the replacement time of the solution and endpoint of the stabilizing treatment. Generally, the stabilization process can be divided into three stages: the first wash would extract approximately 73% of the total; the second wash about 19% and the third wash the remaining 8%. At the last stage, the chloride ion concentration in the solution decreased to lower than 50 mg/L. The average daily chloride ion concentration was maintained at about 3 mg/L, and the change in chlorine removal was small, indicating that the stabilizing treatment could be complete. Additionally, samples were meticulously collected from the “active” rust on the surface layer and those in the inner layer, which contained either amorphous or nanocrystalline SnO<sub>2</sub>. Employing Raman spectrometry, we tracked both

the transformation process and extent of the “active” rust. The results show that the “active” rust in the inner layer was more difficult to transform than that in the surface layer, and frequent replacement of the washing solution could reduce the possibility of new phases being formed. Dechlorination transformation is a rather complex process that requires further in-depth research in the future.

The present study takes the practical conservation treatment for cultural relics as a case study, and in comparison with previous literature, it has extensions in two aspects: first, it tracked and monitored the entire dechlorination process, and evaluated the dechlorination efficacy at each distinct stage for the method; second, it traced and detected the phase transition process of the “active” rust to summarize the chlorine removal degree at different depths of corrosion layers. This study provides valuable insights into the prediction of replacement time of the solution and endpoint of the stabilizing treatment with the sodium sesquicarbonate method.

**Key words:** Bronze disease; Sodium sesquicarbonate; Raman spectrum; Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>; Endpoint of dechlorination

(责任编辑 潘小伦;校对 谢 燕)