

山东青州香山西汉墓出土凝结铁器锈蚀特征分析及科学保护

张月玲, 张 然

(中国国家博物馆文物科技保护中心, 北京 100079)

摘要: 在 2006 年发掘的山东青州香山西汉墓陪葬坑中发现了大量用于陪葬的铁质兵器, 其中铁质矛头因锈蚀严重凝结在一起。采用显微共聚焦激光拉曼光谱、X 射线衍射、X 射线荧光、离子色谱对锈蚀产物进行了分析检测, 并对其主要锈蚀产物 α -FeOOH 和 γ -FeOOH 的生成和特点做了陈述, 阐述此件铁质文物的锈蚀特征。对此件铁质文物的保护过程没有采用以往常用的除锈剥离做法, 而是利用先进的技术手段进行整体保护, 灵活运用了文物保护原则, 同样达到了保护要求的预期目标。

关键词: 山东青州西汉墓; 铁质文物; 锈蚀特征; 科学保护

中图分类号: K876.42 **文献标识码:** A

0 引言

香山西汉墓位于山东省青州市谭坊镇东南约 5 公里的香山西麓, 2006 年因公路施工, 在墓旁又发现一座陪葬坑。陪葬品分 2 层排放, 南部东西向叠压一陪葬箱。陪葬坑底层南部清理出土大量的铜、铁兵器, 大部分兵器小于正常尺寸, 可能为冥器。由于年代久远, 大部分已锈蚀, 种类有剑、弩、镞、戟等^[1]。此凝结铁器就出土于山东青州香山西汉墓 K1

②区南部兵器箱东部。

器物基本状态为因锈蚀粘连在一起的铁矛头, 铁矛头成较规则的排列堆积状, 整体最长处约为 63cm, 最宽处约为 22cm, 锈蚀现象严重, 质地脆弱, 表面无纹饰(图 1)。肉眼观察锈蚀产物的层次关系为: 壳状物质→瘤状物→黄色粉末物质, 有一部分铁矛头在釜的位置留有很多白色沉积物(图 2)。铁矛头的釜内还残留有矽, 已糟朽, 为木质、铁锈、土壤的混合物。



图 1 整件铁器的原状

Fig. 1 The iron artifact before conservation



图 2 局部呈现的白色沉积物

Fig. 2 White deposit in local area

1 实验样品

对本器物进行了详细的资料采集, 包括影象资料、病害现象的文字描述、文物基本信息记录以及出土后情况的了解, 在此基础上对文物的典型病害部

位进行取样及检测分析, 为下一步的保护工作提供科学依据。

根据具体情况取样品 8 处用于分析检测, 样品编号及取样部位如表 1。

表 1 样品检测分析项目
Table 1 Analyses of the samples

样品编号	检测部位	样品描述	检测目的	检测分析方法	检测单位
1#	釜部大范围	白色沉积物	确定成分	激光拉曼分析 X 射线衍射分析	中国国家博物馆 北京大学微构分析中心
2#	釜部空心内	空心内存在物质	确定成分	激光拉曼分析 X 射线衍射分析	中国国家博物馆 北京大学微构分析中心
3#	矛头顶部	瘤状锈(厚)	确定成分	激光拉曼分析 X 射线衍射分析	中国国家博物馆 北京大学微构分析中心
4#	铁矛头	残的基体	有无金属	金相显微分析	北京科技大学
5#	矛头顶部	瘤状锈(薄)	确定成分	激光拉曼分析 X 射线衍射分析	中国国家博物馆 北京大学微构分析中心
6#	最外层似皮状物质	薄皮状	确定成分	激光拉曼分析 X 射线衍射分析	中国国家博物馆 北京大学微构分析中心
7#	瘤状物下面	土黄色粉末	确定成分	激光拉曼分析 X 射线衍射分析	中国国家博物馆 北京大学微构分析中心
8#	铁矛头表面	脱落铁锈粉末	确定元素成分、可溶离子	X 射线荧光分析 离子色谱分析	中国文化遗产研究院 中国国家博物馆

2 分析方法

2.1 激光拉曼光谱测试

仪器为美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Almega 型号共聚焦显微激光拉曼光谱仪,配备 Olympus 显微镜。测试条件为:目镜 10×,物镜 50×,激光器 532nm 线或 780nm 线,光栅 672 lines/mm,采集信号时间为 10s,扫描次数为 8 次。实验样品为 1#、2#、3#、5#、6#、7# 及 7# 中的黑色点。

2.2 X 射线衍射分析

Dmax 12kW 粉末衍射仪,实验条件为 X 射线: CuK α (0.15418nm);管电压:40kV;管电流:100mA;石墨弯晶单色器;扫描方式: $\theta/2\theta$ 扫描;扫描速度:8°(2 θ)/分;采数步宽:0.02°(2 θ);环境温度:20.0°C;湿度:25.0%。实验样品为 1#、2#、3#、5#、6#、7#。

2.3 金相显微观察

实验样品为 4#。

2.4 用 X 射线荧光分析表面脱落铁锈粉末样品

仪器为 DX-800HS 型能量色散 X 射线荧光分析仪。测量条件:Collimat: 10mm; Atmosphere: Vacuum; Ti-U: 50kV, 13-Auto μ A, Filter: Al, Acq Range: 0~40keV, Time: Real Time DT 40% 100sec; Na-Sc: 15kV, 53-Auto μ A, Acq Range: 0~20keV, Time: Real Time DT 26% 100sec。实验样品为 8#。

2.5 用离子色谱分析铁锈中可溶性阴离子含量

样品制备:将表面浮锈过 80 目筛,称取 1g 浸泡在 100ml 去离子水中,震荡 1 小时后放置 7 天,进行测量。仪器型号:DIONEX ICS2500 离子色谱仪。实验样品为 8#。

3 结果与讨论

3.1 检测结果讨论

对凝结铁器的锈蚀样品做了激光拉曼微区分析(表 2、图 3~7)和 X 射线衍射定量分析(表 3、图 8~11),两种分析技术手段互相佐证,分析结果是一致的。

2#和 6#样品没有得到分析结果。因 2#样品主要是糟朽木质,6#样品可能是矛头曾经有鞘的残留。

表 2 显微共聚焦激光拉曼分析结果

Table 2 Raman results

样品编号	样品描述	检测条件	检测结果
1#	白色沉积	激光波长 532;放大倍数 50X;能量 100%	CaCO ₃
3#	黑色瘤状物(厚)	激光波长 532;放大倍数 50X;能量 100%	γ -FeOOH
5#	黑色瘤状物(薄)	激光波长 532;放大倍数 50X;能量 100%	γ -FeOOH
7#	土黄色粉末	激光波长 780;放大倍数 50X;能量 40%	α -FeOOH
7#-1	土黄色粉末中的黑色点	激光波长 780;放大倍数 50X;能量 40%	α -FeOOH

注:2#与 6#样品未能得到分析结果

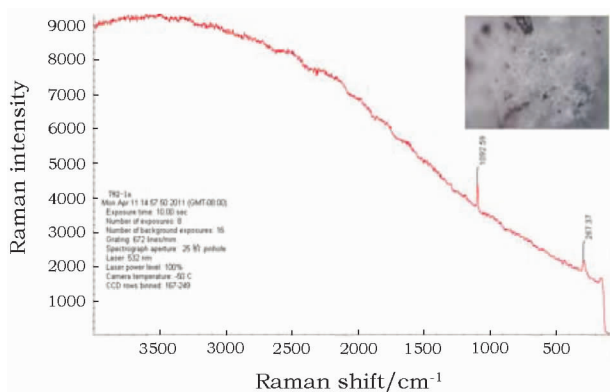


图 3 1#样激光拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of sample 1#

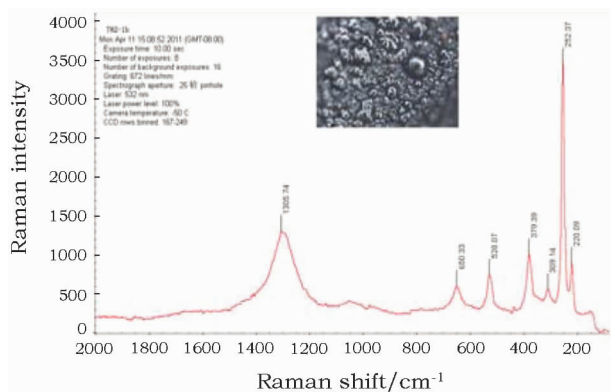


图 4 3#样激光拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of sample 3#

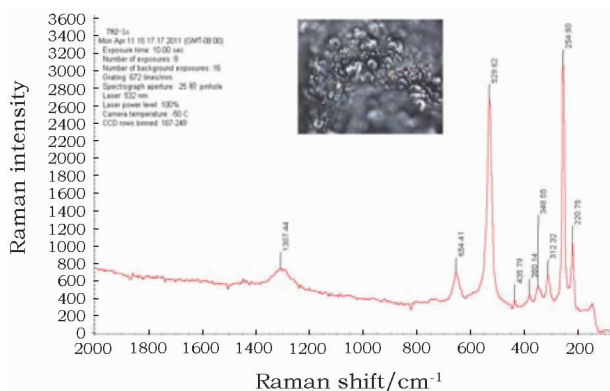


图 5 5#样激光拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of sample 5#

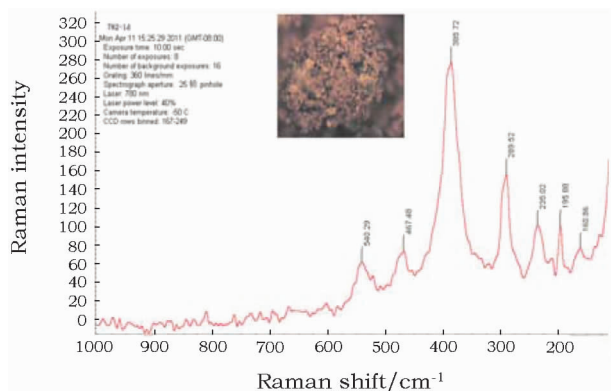


图 6 7#样激光拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of sample 7#

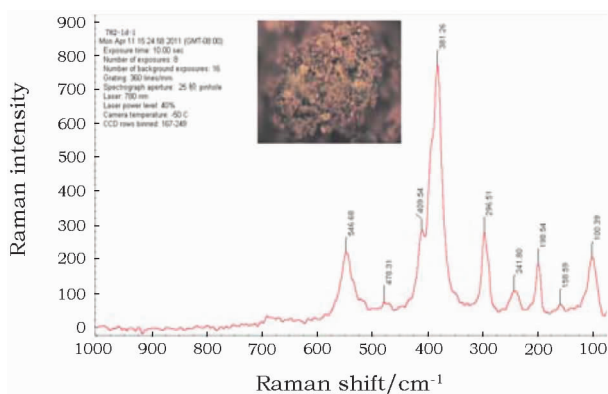


图 7 7#-1 样激光拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectra of sample 7#-1

表 3 X 射线衍射分析结果

Table 3 XRD Results

原始编号	方解石 CaCO ₃	石英 SiO ₂	针铁矿 Fe ⁺³ O (OH)	纤铁矿 Fe ⁺³ O (OH)	赤铁矿 Fe ₂ O ₃	磁铁矿 Fe ⁺² Fe ₂ ⁺³ O ₄
1#	71%	9%	10%	3%	7%	-
3#	-	-	46%	44%	-	10%
5#	-	-	10%	90%	-	-
7#	-	-	77%	23%	-	-

注:2#与6#样品未能得到分析结果

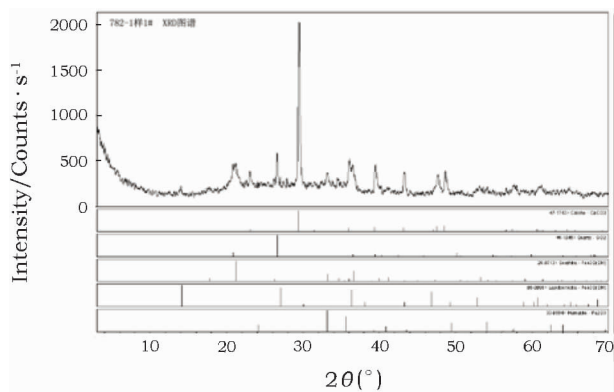


图 8 1#样 XRD 图谱

Fig. 8 XRD result of sample 1#

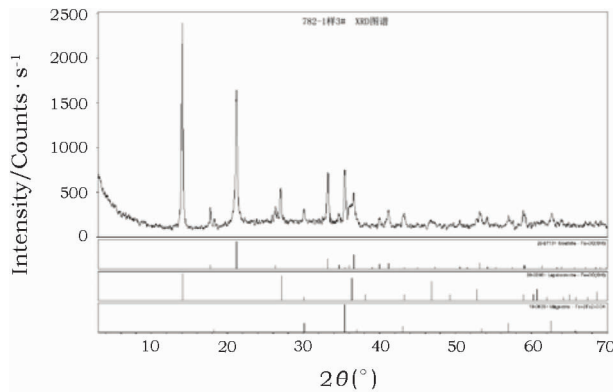


图 9 3#样 XRD 图谱

Fig. 9 XRD result of sample 3#

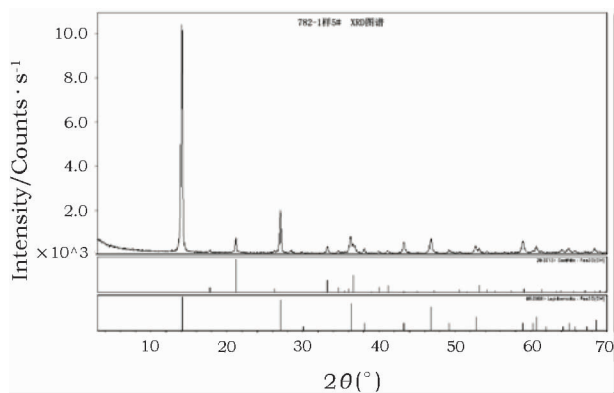


图 10 5#样 XRD 图谱

Fig. 10 XRD result of sample 5#

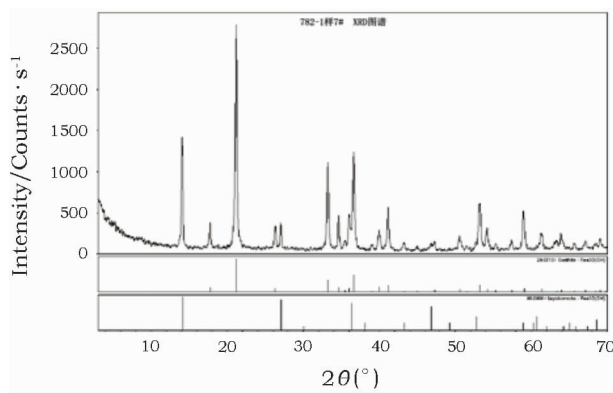


图 11 7#样 XRD 图谱

Fig. 11 XRD result of sample 7#

从表 3 X 射线衍射定量分析可以看出 1#样品的分析结果为 CaCO_3 、 SiO_2 ，伴有少量的铁矿物是因样品纯度不高造成的。3#、5#、7#样品分析结果主流是铁的两种羟基氧化物 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和氧化物磁铁矿，没有发现 $\beta\text{-FeOOH}$ 。2#样品和 6#样品因现有技术手段的不足，没有得到结果。 CaCO_3 、 SiO_2 来自土壤， CaCO_3 在铁器上沉积的可能原因是因为铁器腐蚀时锈层表面发生阴极反应： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ，土壤中有 Ca^{2+} 和 HCO_3^- ， $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

在肉眼观察器物时已基本断定器物全部矿化，

4#样品的金相显微观察证明了这一点，因此，金相照片未摄。

8#样品的 X 射线荧光分析结果见表 4，从中可以看出，铁矛头表面的铁锈所含主要元素有 Fe、Si、Ca、Cu、As、Pb 等。其中 Fe 来自铁锈，Si、Ca 等元素来自土壤，Cu、As、Pb 等元素含量较高是因为铁矛头附近埋藏着铜尊，这些元素来自铜锈。样品中未检测出氯元素。该样品的离子色谱分析结果(表 5)表明，样品中可溶性阴离子含量很低，且不含氯离子，这与 X 射线荧光分析结果一致。

表 4 X 射线荧光分析结果

Table 4 XRF Results

Fe	Si	Ca	Al	K	S	P	Cu	As	Pb
53.1%	9.5%	9.3%	1.8%	1.7%	2.2%	0.7%	10%	2.5%	8%

表 5 离子色谱分析阴离子含量结果

Table 5 Determination of anions by ion chromatography

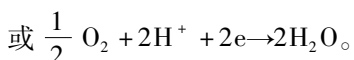
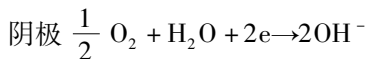
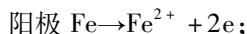
F^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
1.1744mg/L	1.4323mg/L	0.2026mg/L

3.2 羟基氧化铁的生成及晶型

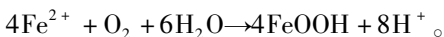
铁的氧化物(包括羟基氧化物)是铁金属表面腐蚀产物铁锈的主要成分，铁金属表面形成的腐蚀层因金属材料的组成、所处环境和暴露时间不同铁

矿物的矿物组成也不同,最常见的有针铁矿、纤铁矿和四方纤铁矿等^[2]。

金属在潮湿环境中的腐蚀属电化学腐蚀,它们形成的腐蚀产物实际上是一种沉淀^[3]。铁器腐蚀的最初反应是:



Fe^{2+} 很容易被氧气氧化:



环境不同,生成的羟基氧化铁的晶型不同。在 Cl^- 影响下生成 $\beta\text{-FeOOH}$, 在 SO_4^{2-} 影响下生成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ ^[4], 即使只有 Cl^- 影响, 当环境中 Cl^- 、 Fe^{2+} 、 OH^- 浓度不同时生成的 FeOOH 晶型也不同, $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 都有可能生成^[5]。在土壤潮湿环境中铁器的腐蚀通常首先形成 $\gamma\text{-FeOOH}$, 它不能形成附着力强、致密的保护膜, 之后再部分地全面地变成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。在常温下这种转变过程是极其缓慢的。同时由于水分和氧气的进一步渗入, 新的不稳定的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 又会不断生成, 铁锈层厚度也就不断增加^[6]。

铁的氧化物在一定条件下是可以相互转化的^[7]。 $\gamma\text{-FeOOH}$ 向 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的转化是通过溶解——再结晶机制实现, 需要水的参与, 因此受湿度影响较大^[10]。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 是晶型比较稳定的羟基氧化铁。

从实物表面看锈蚀体积大于基体, 已从表面隆起, 这是铁器在地下埋藏过程中因水的作用导致的, 锈蚀产物的密度低于金属铁。

4 保护方法的思考和具体实施

出土铁器的保护修复已经做过很多, 对于因锈蚀而粘连在一起的铁器往往采用除锈剥离的方法, 并有很多成功的实例。

对于本件铁质文物, 笔者认为不宜采用除锈剥离的方法, 理由有三点: ①本件出土文物是作为冥器使用的铁矛头, 比实用器的铁矛体量要小很多。②本件凝结铁矛头基体已全部矿化, 难于承受在剥离过程中产生的外力作用。③虽为大批量地粘连在一起, 但因锈蚀膨胀造成表面凹凸使个体之间产生空隙, 使用超声波清洗机清洗再配合机械方法, 完全可以保障达到彻底清除有害物质的目的。

本件文物的锈蚀产物中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 含量较高,

本件文物中的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 应当保留, 因为肉眼观察和金相显微观察表明, 本件文物已完全矿化, 没有铁基体, 不会因为水分和氧气的渗入引发进一步腐蚀。且本件文物中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 分布广泛、连续, 与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 混杂在一起, 若将其去除将对文物外观造成很大改变。

本件文物锈蚀产物中不含氯, 因此无需进行脱盐处理。对该文物的保护修复, 严格遵照了文物保护工作应遵循的几项基本原则, 在前期资料调研和科学分析基础上制订出保护修复方案。

此件铁质文物的保护最重要一步就是清除有害物质。采用将器物置于大型超声波清洗机中整体进行清洗, 清洗使用 2% EDTA 水溶液, 主要目的是溶解铁器上的白色沉积物质, 达到清洗 CaCO_3 的目的(图 12)。釜部的木质构件已全部糟朽且与铁锈、泥土相互杂, 如不清除遇潮湿时会积攒水分, 造成铁器腐蚀隐患, 所以一并清除掉。在这个清洗过程中, 对其它部位的有害成分都有清除作用。

超声清洗是利用了超声波发生器发出的高频振荡信号, 通过换能器转换成高频机械振荡而传播到介质——清洗溶剂中, 超声波在清洗液中疏密相同的向前辐射, 使液体流动而产生数以万计的微小气泡, 利用液体无处不在的特性从而达到清洗目的。特别适用于对深孔、细缝、表面凹凸不平的物体, 具有清洗效果好、清洗速度快、清洁度高且整体清洁度一致的特点, 特别适合于在本件文物上使用。



图 12 超声波清洗机中清洗

Fig. 12 Washing the artifact in the ultrasonic cleaner

达到清洗目标后使用纯净水反复清洗, 去除残留药物, 再配合机械方法除锈, 取得了很好的清洗效果。

清洗后的器物立即使用烘干箱快速烘干, 烘干温度设定在 60°C 即可。对需要粘接的部分进行了粘接复原, 粘接剂使用性质稳定的双组分环氧树脂。因器物已全部矿化, 省略了缓蚀处理过程。器物整体矿化后, 整体各个部分的强度都相当且个体之间

粘连稳固,因此虽然整体矿化,不必须加固亦可,后面的封护操作也同时具有渗透加固的作用。最后用1% Paraloid B72 丙酮溶液进行封护,完成整件器物的保护工作。

最后完善文物保护档案的记录工作。整件铁器保护处理后照片见图13,整件器物线描图见图14。



图13 整件铁器保护处理后

Fig. 13 The iron artifact after Conservation

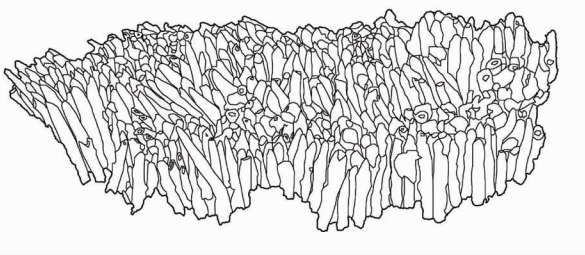


图14 整件器物线描图

Fig. 14 The line graph of the artifact

5 结论

1) 保护处理后的凝结铁器完全达到了预期的保护目标。对白色沉积物质的清洗效果明显,说明采用EDTA作为清洁剂使用对这种物质是行之有效的。

2) 采取整体保护方法,不按以往惯例除锈分离的设想是正确的,保护的效果得到了验证。整体保护可更多保留文物的历史信息遗存,符合文物保护理念,为铁质文物保护工作提供了一个成功的实例。

3) 此铁质文物的基体已全部矿化,保护处理后的铁矛头要严格按照保存环境的要求存放,做好预防性保护工作,不可发生重复腐蚀的现象。推荐建议保存环境应控制在:温度为15~20℃,相对湿度0~40%,且环境日温差小于2~5℃,环境相对湿度日波动值小于5%。

4) 此器物已全部矿化,失去原金属的韧性,在提取、搬动、运输中要注意妥善保护,包装囊匣需配套定制。

参考文献:

- [1] 刘华国. 山东青州香山汉墓陪葬坑出土大批精美文物[N]. 中国文物报, 2006-09-13.
LIU Hua-guo. Large quantities of beautiful cultural relics were excavated from a Han Dynasty tomb in Xiangshan (Xiang Mountain), Qingzhou of Shandong Province [N]. China Cultural Relics News. 2006-09-13.
- [2] Huang Y H, Zhang T C. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe^{2+} [J]. Water Res, 39(9), 2005: 1751-1760.
- [3] 华保定. 金属材料的耐腐蚀性[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 231-233.
HUA Bao-ding. The corrosion resistance of metal materials [M]. Beijing: Science Press, 1987: 231-233.
- [4] 王惠贞, 朱虹, 宋迪生, 等. 秦汉铁器锈蚀机理探讨及保护方法研究[J]. 文物保护与考古科学, 2003, 15(2): 7-11.
WANG Hui-zhen, ZHU Hong, SONG Di-sheng, et al. Study on the corrosion mechanism and the protection methods of iron objects in Qin and Han Dynasties [J]. Scie Conserv Archaeol, 2003, 15(2): 7-11.
- [5] C. Rémazeilles, ph. Refait. On the formation of β -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments [J]. Corr Sci, 2007, 49(2): 844-857.
- [6] Evans U R. 金属的腐蚀与氧化[M]. 北京: 科学出版社, 1968: 68-70.
Evans U R. The corrosion and oxidation of metals [M]. Beijing: Science Press, 1968: 68-70.
- [7] Cornell R M, Schwetmann U. Iron Oxides in the Laboratory [M]. New York: VCH Publishers, 1991.

Characterization of corrosion and scientific conservation of iron artifact clusters excavated from the western Han Dynasty Xiangshan tomb of Qingzhou, Shandong Province

ZHANG Yue - ling, ZHANG Ran

(The National Museum of China, Beijing 100079, China)

Abstract: In 2006, large iron weapons were excavated from pits accompanying the Xiangshan tomb (dated back to the Western Han dynasty) in Qingzhou city, Shandong province. The iron spearheads were heavily corroded and adhered to each other. The corrosion products were analyzed by Laser Confocal Micro - Raman Spectroscopy, X - ray Diffraction, X - ray Fluorescence and Ion Chromatography. The formation and crystal characteristics of the main corrosion products, α - FeOOH and γ - FeOOH, were described. Then the state of corrosion of the iron artifact was characterized. The artifacts were conserved as a whole, without de - rusting or separation, the conservation method commonly used in the past. The conservation principles were flexibly applied and the expected conservation target was achieved.

Key words: Western Han Qingzhou tomb; Iron artifact; Characterization of corrosion; Conservation

(责任编辑 谢 燕)

· 科技信息 ·

骨骼上文石晶体的生长在骨质文物保护中的应用

考古学和古生物学通过研究古代骨骼重塑过去,但脱矿过程会影响骨骼机械性能,引起骨质文物变脆、易碎,可能导致部分研究线索的丢失。乙烯和丙烯酸聚合物是常用的骨质文物保护加固剂,它们的作用是充当胶水,填充微小裂隙来加固骨骼,但在兼容性、可逆性和稳定性方面却常不尽如人意。

有一种简单的加固骨质文物的方法是利用文石晶相的原位生长。一些海洋生物的贝壳由文石组成, Irene Natali等人从这些贝壳中得到灵感,在骨头上施行碳酸钙文石晶相的可控生长,来更好的保护骨质文物。在该研究中,文石晶体的可控生长是由 CO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒在脱矿骨骼的胶原蛋白基质上进行的,生成的混合物由文石和方解石两相构成,可增强骨骼矿物质结构。

SEM - EDS 和 FT - IR 的分析结果显示试验成功完成了文石的结晶过程。用 X - 射线显微断层、氦孔隙率测定法,原子力显微镜(AFM)和维氏硬度测定等方法研究所生成的文石晶体对脱矿骨骼机械性能的影响。实验研究数据表明,骨骼上形成了紧密、平滑的表面,且文石结晶不仅发生在表面,孔隙中也发生了结晶使得孔隙率降低,加强了骨骼组织的强度。处理后的骨骼强度比处理前提高了 50% - 70%。该研究对骨质文物保护研究将有所启发。

顾雯 参考文献《Langmuir》,2014,30(2):660 - 668