

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Институт химии ДВО РАН
Институт истории, археологии и этнографии народов
Дальнего Востока ДВО РАН
Дальневосточный федеральный университет
Владивостокский государственный университет
экономики и сервиса (ВГУЭС)

КОНСЕРВАЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ

Монография

Владивосток
Издательство ВГУЭС
2018

Ministry of science and higher education
Russian Federation
Institute of Chemistry FEB RAS
Institute of History, Archeology and Ethnography
of the Peoples of FEB RAS
Far Eastern Federal University
Vladivostok State University of Economics and Service

CONSERVATION OF IRON ARCHAEOLOGICAL OBJECTS

Monograph

Vladivostok
Publishing VVSU
2018

УДК 069.444: 902/904
ББК 63.4-42+22.365.581
К65

Рецензенты: *Ю.Е. Вострецов*, д-р. ист. наук, ведущий научный сотрудник, заведующий группой изучения палеоэкологии человека сектора первобытного общества Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН (г. Владивосток);

П.С. Гордиенко, д-р. техн. наук, профессор, заведующий лабораторией защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН (г. Владивосток), заслуженный деятель науки РФ; лауреат Премии Правительства РФ в области науки

Консервация железных археологических предметов :
К65 монография / И.Ю. Буравлев, О.Н. Цыбульская, А.А Юдаков, Ю.Г. Никитин, А.Ю. Чириков, Е.И. Гельман, С.Б. Ярусова. – Москва: ИНФРА-М, 2018. – 138 с.

ISBN 978-5-9736-0509-4 (ВГУЭС)

Представлены сведения о консервации железных археологических предметов методом водной щелочной обработки в условиях нормальных и субкритических температур и давлений. Также обобщаются сведения о физико-химических основах разрушения железных археологических предметов на различных этапах их существования.

Для специалистов в области археологии, химической технологии, аспирантов, магистрантов, занимающихся вопросами исследования, реставрации и сохранения археологических предметов.

ISBN 978-5-9736-0509-4 (ВГУЭС)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРУШЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ	12
1.1. Разрушение железных археологических предметов в грунтовых условиях	13
1.2. Физико-химические процессы, протекающие при разрушении железных археологических предметов на этапе раскопок	19
1.2.1. Оксигидроксиды железа	20
1.2.2. Коррозионные разрушения на поверхности железных археологических сплавов	31
1.2.3. Металлографическое исследование сплавов железных археологических предметов	39
1.2.4. Первичные мероприятия по сохранению материала железных археологических предметов в полевых условиях	46
Глава 2. ОБРАБОТКА, КОНСЕРВАЦИЯ И ДОЛГОВРЕМЕННОЕ ХРАНЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ.....	50
2.1. Раскрытие железного археологического предмета	50
2.2. Дехлорирование материала железных археологических предметов	52
2.2.1. Массообмен при обработке железных археологических предметов в щелочных растворах	57
2.2.2. Образование магнетитной пленки на металлической поверхности.....	65
2.2.3. Влияние степени минерализации железного археологического предмета на процесс дехлорирования .	66
2.2.4. Другие методы обработки.....	78
2.3. Термическая обработка.....	79
2.3.1. Термическая декомпозиция β -FeOОН	80
2.3.2. Термическая обработка минерализованного слоя археологического предмета	82
2.4. Обработка водными растворами в состоянии субкритических температур и давлений	85

2.4.1. Режим низких субкритических температур и давлений.....	86
2.4.2. Режим высоких субкритических температур и давлений.....	90
2.5. Консервация железных археологических предметов.....	100
2.6. Долговременное хранение железных археологических предметов.....	108
2.7. Комплекс консервационных мероприятий с использованием метода стабилизации субкритическими растворами	110
Глава 3. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РЕСТАВРАЦИОННО- КОНСЕРВАЦИОННОЙ ПРАКТИКИ	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	124

ВВЕДЕНИЕ

*«Я отчетливо вижу обстоятельства
возможного и желательного
сотрудничества науки и искусства, когда
химики и физики займут достойное
место рядом с вами»*

*Луи Пастер
(из выступления перед учениками Школы
изящных искусств, 1865 г.)*

В последние десятилетия историческая наука в результате широкого применения естественнонаучных методов стремительно сближается с науками естественными, которые теперь уже являются неотъемлемой частью работы большинства музеев и реставрационных центров. В настоящее время консервация предметов культуры, истории и искусства представляет собой один из ярких примеров методологического сопряжения естественных и гуманитарных наук, обусловленного допустимостью и необходимостью использования научных и технических достижений всех дисциплин, связанных с охраной, сохранением и популяризацией культурного наследия.

Существует множество определений научного направления, в рамках которого исследуются способы сохранения объектов культурного наследия. Одно из определений было предложено нами ранее: научно-обоснованная консервация (или наука о консервации) – это полидисциплинарная область, которая в широком аспекте представляет собой совокупность направленных действий, предпринятых для понимания и изучения свойств материалов и процессов разрушения объектов культуры, истории и искусства [1]. Выделение отдельного научного направления является прямым подтверждением наличия совершенно определенной специфики задач и предметов исследования в работе с произведениями истории, культуры и искусства.

Процесс сохранения материально-культурного наследия представляет собой довольно сложный комплекс взаимозависящих друг от друга мероприятий, процедур и операций. Известно немало примеров гибели археологических находок из-за неумелого обращения с ними как в момент открытия, так и в процессе их обработки и дальнейшего хранения в условиях музея. Судьба находки зависит от

того, как будут произведены раскопки, расчистка, укрепление и изъятие предмета из культурного слоя, его упаковка, транспортировка, дальнейшая обработка материала и его хранение. В настоящее время существующие реставрационные лаборатории принадлежат крупным музеям или научным университетам, что позволяет рассматривать реставрацию и процесс сохранения как прикладные дисциплины. Междисциплинарность науки о консервации включает в себя не только историю, археологию, физику, химию и материаловедение, но и вопросы сохранения, обеспечения безопасности предметов истории, правовые вопросы и вопросы страхования. Таким образом, практическая сторона вопроса сохранения культурного наследия очень сложна, и вопросы ее систематизации и классификации еще долгое время будут оставаться открытыми.

Современный уровень научно-технического развития позволяет максимально снизить неизбежный риск, объективно присущий реставрационно-консервационному вмешательству. В настоящее время консервационные техники намного эффективнее и безопаснее для объекта, чем несколько десятилетий назад, так как разработаны в соответствии с научными методами. В свою очередь, центры реставрации по своему оснащению становятся все больше похожи на химические лаборатории. Следует отметить, что реставрационно-консервационное вмешательство не может быть строго регламентированным процессом, поскольку его объект по своей природе всегда уникален и требует индивидуального подхода. Специфика реставрационной деятельности такова, что ей во многом свойственны противоречия, эмпирические суждения и предрассудки профессиональной психологии.

В реставрационной практике существует несколько основных принципов, среди которых основной – принцип минимального вмешательства. Согласно этому принципу, недопустимо при реставрации закрывать подлинную работу автора и вносить в предмет свои домыслы, основанные на субъективных эстетических предпочтениях; необходимо сокращать реставрационные операции до необходимого минимума, обеспечивающего стабильность материала. Помимо принципа минимального вмешательства, современная реставрационная практика опирается на принципы устойчивости и обратимости. Принцип устойчивости требует от консервационной обработки относительной долговечности, способствующей сохранению объекта. Эти меры на практике не являются редкостью, но и не

отменяют один из наиболее важных реставрационно-консервационных принципов – обратимости всех реставрационных процессов, диктуемый относительной недолговечностью самих реставрационных материалов, а также необходимостью обезопасить объект особой духовной, научной, культурно-исторической значимостью, защитить от негативных последствий возможных реставрационных ошибок. Поскольку результат реставрации всегда отложен во времени, любой реставрационный процесс или операция, выбор и выполнение которых должны быть основаны на научном подходе, не имеют права на применение тогда, когда их выбор основывается на непроверенной гипотезе. Иными словами, реставрация заканчивается там, где начинается гипотеза.

К числу наиболее актуальных музейных проблем относится проблема сохранения археологических музейных коллекций, состоящих из предметов, сделанных из железа. Консервация археологических железных предметов представляет собой комплекс физико-химических воздействий, в котором центральное место занимает процесс стабилизации продуктов минерализации железа, сформированных в условиях многовековой грунтовой коррозии. Стабилизация предполагает удаление влаги и растворенных в ней катализаторов коррозии с последующим нанесением защитного покрытия, изолирующего объект от контакта с окружающей средой. В мировой практике широко распространен метод стабилизации археологических железных предметов водными щелочными растворами. Этот метод не всегда обеспечивает необходимое качество обработки, поскольку в условиях нормальных температур и давлений диффузионные процессы в растворе не обеспечивают глубокой обработки, а термодинамические условия не приводят к фазовым превращениям нестабильных хлорсодержащих продуктов коррозии, таких как бета- и гамма-оксогидроксиды железа. Устранить недостатки щелочной обработки предоставляется возможным путем изменения транспортных и пенетрационных свойств дехлорирующей среды с использованием водных растворов в состоянии субкритических температур и давлений.

Предпосылкой для начала исследований проблемы консервации металлических археологических предметов нашим научным коллективом стала давно существующая проблема отсутствия соответствующих технологий консервации в Музее археологии и этнографии Института истории, археологии и этнографии народов Дальне-

го Востока (ИИАЭ) ДВО РАН. В настоящее время музей ИИАЭ располагает уникальной коллекцией экспонатов культурного наследия народов, населявших юг Дальнего Востока в древности и средневековье, среди которых доминирующая часть представлена археологическим металлом эпохи государств Бохай (698–926 гг.), Цзинь (1115–1234 гг.) и Восточное Ся (125–1233 г.).

Еще в 1970-е годы под руководством В.Д. Ленкова в ИИАЭ ДВО РАН было создано структурное подразделение, которое занималось внедрением естественнонаучных методов в археологию [2]. Совместно с представителями естественных наук археологи изучали черную и цветную металлургию средневековых поселений, петрографию древней керамики, проводили трасологические исследования каменных орудий [3–6]. В ИИАЭ был проведен ряд исследований по результатам археологических раскопок, касавшихся вопросов технологии получения и обработки металлов у чжурчженей, с использованием металлографического и спектрального методов анализа [3,5]. Однако многие проблемы, возникавшие в археологической практике, не были разрешены в связи с отсутствием современной аналитической базы.

Предварительно ознакомившись с проблемой по научным публикациям и рассмотрев прикладной аспект процесса консервации в рамках стажировки в лаборатории консервации металлов Государственного музея Республики Корея, мы пришли к выводу, что технология консервации железных археологических предметов, существующая в настоящее время, основана на разнообразных приемах, которые зачастую довольно рискованны, а научное обоснование тех или иных методологических решений в процессах консервации и реставрации археологических находок предполагает более глубокое понимание физико-химической структуры материала объекта и природы его разрушения, чем может показаться на первый взгляд.

В настоящее время накопилось большое количество публикаций о современном состоянии консервации и перспективах ее дальнейшего развития [7–18]. С точки зрения прикладной составляющей, существуют сильные обзорные работы [19–24]; изданы справочники по актуальным консервационным материалам [25, 26] и их применению в реставрации [24, 27], публикации, направленные на понимание физико-химических процессов разрушения, стабилизации и консервации исторических материалов [19, 22–24, 28–31]. Предпринимаются попытки моделирования возможного разруше-

ния образцов [19, 29, 32, 33] и оценивается эффект воздействия на предметы различных сред [34]. Среди известных масштабных работ следует упомянуть о крупном проекте реставрации парохода «Great Britain» [35–37], а также работу по подъему и консервации субмарины «H.L. Hunley» [38–40]. Физико-химические исследования, в той или иной степени используемые в консервации археологических металлов, заимствуются из научных отраслей, часто напрямую не связанных с реставрационной практикой и в большей части затрагивающих вопросы коррозии металлов и методы борьбы с ней. Но несмотря на то, что сведенные воедино результаты различных исследований дают довольно широкое представление об используемых в реставрации и консервации методиках, целостная теория и методология консервации железных археологических предметов практически отсутствует.

В настоящей монографии представлены сведения о консервации железных археологических предметов методом водной щелочной обработки в условиях нормальных и субкритических температур и давлений. Также обобщаются сведения о физико-химических основах разрушения железных археологических предметов на различных этапах их существования. Монография позволит дополнить методологию сохранения железных археологических предметов и предназначена для специалистов, научных сотрудников, аспирантов и магистрантов, занимающихся вопросами исследования, реставрации и сохранения материального культурного наследия. При подготовке рукописи монографии авторы стремились использовать терминологию на стыке сразу нескольких дисциплин, тем самым адаптируя содержимое для простого понимания специалистами широкого круга.

Коллектив авторов выражает свою искреннюю признательность за всестороннюю поддержку и помощь в проведении исследований всем коллегам из Института химии ДВО РАН и Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, принимавших участие в подготовке настоящего издания. Также коллектив авторов выражает искреннюю благодарность за оказанную неоценимую помощь коллегам из Республики Корея, а именно: Корейскому фонду международных исследований (Korea Foundation) за поддержку в форме участия в программе «Fellowship for field research», департаменту научной консервации Университета культурного наследия Республики Корея (г. Пуё), Центру научной

консервации Государственного музея Республики Корея (г. Сеул) и программе Cultural Partnership Initiative – Establishment of Museum Network, поддерживаемой Министерством культуры, туризма и спорта Республики Корея. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-18-01165 «Города средневековых империй Дальнего Востока».

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРУШЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ

Археологические предметы, как правило, сильно уступают по качеству своего материала своим современным функциональным аналогам, что является естественным следствием несовершенств технологий древности. Несмотря на то, что истории известны железные объекты с уникальной стабильностью (к ним, например, относится железная Кутубова колонна в Дели, уникальные характеристики которой к настоящему моменту уже подробно изучены [41, 42]), массовые находки (наконечники стрел, ножи, элементы поясных наборов и пр.) в абсолютном большинстве случаев обладают недостатком неоднородности своего состава и структуры. Эта закономерность справедлива для большинства предметов, найденных в результате раскопок археологических памятников на территории Приморского края.

Любой реставрационный процесс – это всегда в той или иной степени исследование. Если абстрагироваться от объекта сохранения как от носителя исторической и культурной информации, оставив в качестве объекта изучения только его материальную составляющую, то объект сохранения может рассматриваться как объект исследования, относящийся к области материаловедения. Таким образом, реставрационно-консервационные мероприятия всегда предполагают, в первую очередь, исследование материала: его состава, структуры и свойств, а также причин, механизмов и способов замедления его разрушения. При этом каждый конкретный предмет имеет свои собственные причины и механизмы разрушения, понимание которых позволяет их своевременно распознать и подобрать наиболее подходящие меры по их устранению.

Исследованию механизмов формирования структуры и свойств железных археологических предметов из различных культур и исторических эпох, а также исследованию различных процессов разрушения посвящено множество работ [43–51]. Интерес для исследования процесса разрушения представляет экспериментальная работа на модельных образцах, в том числе в различных атмосферных условиях [19]. Причем для анализа материала и коррозионных процессов на железных археологических сплавах может быть задействовано множество физико-химических методов, таких как: радио-

графия [43, 52], рентгенофазовый анализ [19, 43, 53, 54], электронная микроскопия [19] и спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) [55, 56], ион-хроматография [43, 57], метод ядерного гамма-резонанса (Мёссбауэровская спектроскопия) [54, 58], атомно-абсорбционная спектроскопия [59, 60], нейтронография [61, 62] и множество других, часть которых в самом общем виде представлена в известной работе Б. Стюарт «Analytical techniques in materials conservation» [63].

В настоящей главе рассматривается комплексный процесс разрушения материала железного археологического предмета на двух этапах его существования, предшествующих лабораторной обработке, а именно: на этапах разрушения железных археологических предметов в грунтовых условиях и на этапе проведения раскопок. В главе приведено описание желательных первичных мероприятий по сохранению железных археологических предметов в условиях археологической экспедиции.

1.1. Разрушение железных археологических предметов в грунтовых условиях

Практически все металлы, с которыми приходится иметь дело археологу, подвержены коррозии, в результате чего они снова переходят в состояние химических соединений, подобных тем, в которых находились в рудах. Одни металлы разрушаются очень быстро, другие оказываются более стойкими, однако нет ни одного металла, который обладал бы абсолютной коррозионной стойкостью.

Разрушение железного сплава, в первую очередь, обусловлено неоднородностью его химического состава и его структурных составляющих. В грунтовых условиях коррозионные процессы у железоуглеродистых сплавов протекают по гетерогенному механизму на границе раздела фаз при взаимодействии твердого вещества с газом или жидкостью. Находясь в грунтах, железоуглеродистые сплавы имеют постоянный контакт с почвенным раствором, что определяет электрохимический характер коррозии. Почвенный раствор является сильным водным электролитом, в присутствии которого возможно анодное окисление железа:



В большинстве коррозионных сред реакция анодного окисления протекает с высокой скоростью. Вероятность протекания катодной реакции $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ будет зависеть от условий среды (она возможна при значении $\text{pH} < 4$). Простейшую схему механизма коррозии металла железного археологического предмета можно представить в виде следующих основных стадий: (1) транспортировка реагирующих веществ к поверхности раздела фаз; (2) химическое взаимодействие реагирующих веществ с металлом; (3) отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Структурные составляющие сплавов системы Fe–Fe₃C отличаются по значению электродных потенциалов, поэтому короткозамкнутые коррозионные микроэлементы, образующиеся при контакте этих сплавов с растворами электролитов, работают очень интенсивно. Интенсивность процесса электрохимической коррозии зависит от уровня растворенных в электролите примесей. В коррозионной системе происходит миграция анионов. Стремление системы понизить поверхностную энергию приводит к тому, что заряд потенциалопределяющих ионов железа, непосредственно связанных с поверхностью, компенсируется зарядом анионов, поступающих из окружающего электролита [64]. Доминирующими анионами в почвенном растворе являются анионы Cl[–]. Хлориды присутствуют практически во всех почвах, их концентрация зависит от географического фактора. Анионы Cl[–] доминируют в диффузионных процессах благодаря своей подвижности [65]. Как следствие, образуется хлорид железа:



Анионы Cl[–] увеличивают проводимость электролита и обладают способностью активировать металл, вытесняя пассиваторы с поверхности, чем облегчают переход ионов металла в раствор [64].

В результате адсорбции анионов на поверхности частиц анода образуется межфазный двойной электрический слой (ДЭС). Прохождение электрического тока через границу раздела электрод-раствор вызывает поляризацию электрода. После протекания определенных неравновесных процессов строение ДЭС изменяется. В результате концентрационной анодной поляризации возникает повышенная концентрация ионов в прианодной зоне [65]. Поры в про-

дукте коррозии, расположенные рядом с анодным участком, наполняются хлоридом железа FeCl_2 .

В момент замыкания микрогальванической цепи значение коррозионного тока по закону Ома равно:

$$I_{\text{нач}} = \frac{E_{\kappa}^0 - E_a^0}{R}, \quad (1.5)$$

где E_{κ}^0 и E_a^0 – начальные потенциалы катода и анода (до замыкания цепи);

R – омическое сопротивление системы.

По мере того как железный объект подвергается коррозии, анодная и катодная реакции локализуются (рис. 1.1). Анодная и катодная поляризация приводит к уменьшению разности потенциалов, а следовательно, и к уменьшению коррозионного тока. Величина коррозионного тока после замыкания цепи падает и через определенное время становится постоянной. Смещение начальных значений потенциалов с уменьшением их разности приводит к деполяризации электродов.

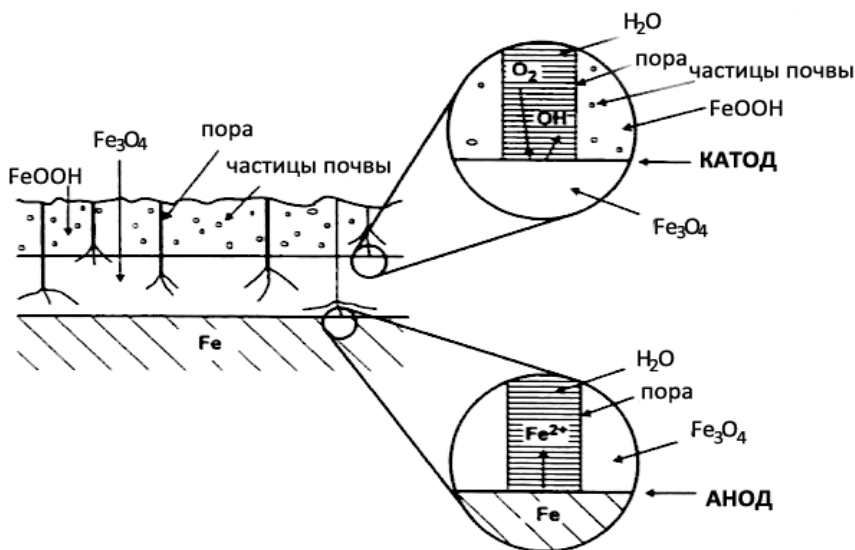
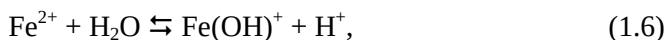


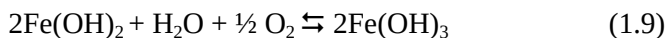
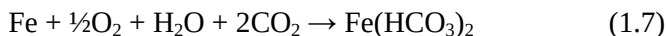
Рис. 1.1. Локализация анодной и катодной области в процессе электрохимической коррозии железа в грунтовых условиях [64]

Скорость коррозии снижается, а кислотность в анодной области возрастает из-за реакции гидролиза железа Fe^{2+} с образованием $\text{Fe}(\text{OH})^+$ и H^+ в растворе [64]:



где K – константа равновесия реакции гидролиза ($K = 3,2 \cdot 10^{10}$).

Замедление коррозионного процесса может происходить из-за образования на поверхности фазовых или адсорбционных слоев, тормозящих анодный процесс. Защитные фазовые пленки на аноде могут образовываться как результат отложения на поверхности металла слабо растворимых вторичных продуктов коррозии, которые затрудняют доступ электролита к поверхности металла. Пассивная пленка, образующаяся на железе, непрочная и легко разрушается при удалении металла из зоны действия пассиватора. В раствор железо переходит с продуктом коррозии в виде катионов Fe^{2+} , которые затем окисляются до катионов Fe^{3+} . На поверхности металла идут процессы, описываемые следующими химическими уравнениями:



Поверхность железа в условиях коррозии в грунтах пассивируется неравномерным рыхлым, хрупким и плохо соединенным с поверхностью металла продуктом коррозии, сцементированным с органическими включениями, песком и иными примесями. Оксидная пленка на поверхности металла состоит из смеси различных соединений железа, имеет переменный состав и не отвечает требованиям, предъявляемым к защитным оксидным пленкам. Образованный слой не способен защитить железо от коррозии [64] в присутствии водного электролита. Схема образования соединений, стимулирующих и замедляющих разрушение археологического железа, представлена на рис. 1.2.

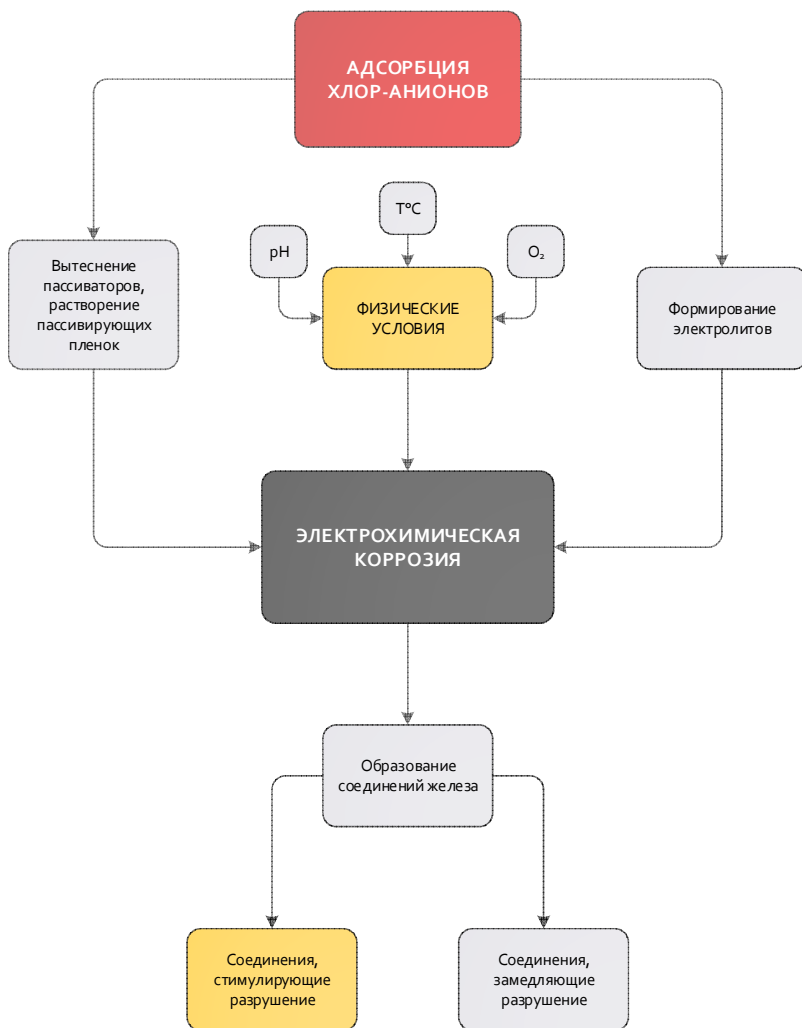


Рис. 1.2. Схема образования соединений, стимулирующих и замедляющих разрушение археологического железа

Анодная деполяризация и утолщение пассивирующей пленки слаборастворимых продуктов коррозии железа с течением времени замедляют интенсивность диффузии реагентов к анодному участку. В конечном итоге материал железного археологического предмета

как система, состоящая из остатков металлического железа и продуктов его коррозии, может достигнуть некоторого относительно стабильного состояния (такое псевдоравновесное состояние часто называют состоянием естественной консервации). В таком состоянии железные археологические предметы могут находиться в грунте на протяжении многих веков, подвергаясь медленному разрушению. Степень разрушения археологического предмета на различных этапах его существования в принципиальном виде представлена на рис. 1.3.

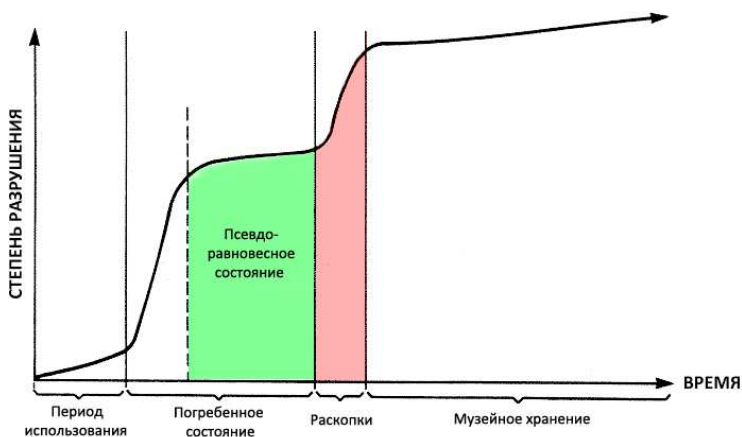


Рис. 1.3. Степень разрушения археологического объекта на различных этапах его существования

Из всего вышеизложенного следует, что на сохранность предмета в грунтовых условиях влияет множество различных факторов. Один из важнейших факторов – влияние почвенных условий. Так как почва представляет собой полифункциональную гетерогенную открытую меняющуюся четырехфазную (твердая, жидкая, газообразная фазы и живые организмы) систему, учесть ее влияние на состояние предмета в отдельные временные периоды многовекового контакта не представляется возможным. Почвенные условия в процессе грунтовой коррозии оказывают прямое влияние на состояние предмета и качественный состав различных соединений продукта коррозии. Условия грунтовой среды не постоянны и находятся в непрерывном изменении. В таблице 1.1 представлены дан-

ные по результатам анализа кислотности почв с различных археологических памятников на территории Приморского края. Образцы почвы брались с бортов раскопа и непосредственно с мест обнаружения находок. Перед исследованием почвенная масса была тщательно перемешана, высушена и разделена просеиванием через сита на две фракции: 0–250 мкм и 250–500 мкм. Водная почвенная вытяжка была получена согласно ГОСТу 26423-85. Результаты исследования показывают, что средний показатель pH водных почвенных вытяжек составляет 5–6. Анализ кислотности почв в некоторой степени позволяет предвидеть сохранность железных археологических предметов. Тем не менее, влияние почвы на состояние предмета оценивается по суммарному результирующему эффекту разрушения, диагностируемому в момент изъятия предмета из грунта. С этого момента решающее значение в разрушении предмета будут иметь качество и своевременность консервационных мероприятий, предпринятых в условиях раскопок.

Таблица 1.1

Кислотность почв различных археологических памятников

№ п/п	Археологический памятник	Водная вытяжка, pH										ср. зн.
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	Барабаш 5	4,56	4,56	4,71	4,79	4,71	5,08	5,07	5,36	4,52	5,01	4,84
2	Барабаш 3	4,55	4,91	5,52	4,89	5,41	5,03	5,63	5,10	5,53	5,15	5,17
3	Краскино 10	5,38	5,30	5,36	5,36	5,15	5,11	5,28	4,98	5,18	6,00	5,31
4	Николаевка 4	8,20	7,49	7,94	7,08	8,13	7,37	8,11	7,43	8,14	7,39	7,73

1.2. Физико-химические процессы, протекающие при разрушении железных археологических предметов на этапе раскопок

Рассмотрим вероятные физико-химические процессы, протекающие при разрушении железных археологических предметов на

этапе раскопок. Преобладающее значение на этапе извлечения железного предмета из грунта имеют электрохимические гетерогенные процессы, протекающие в тонких слоях влаги, конденсирующейся на поверхности металла. Влажность, температура и газовый состав воздуха оказывают прямое влияние на качественный состав пленок влаги, образующихся на поверхности металла. Как следствие, идет активное образование различных соединений железа, его оксидов, гидроксидов и оксогидроксидов. Образующиеся на поверхности оксиды и гидроксиды работают в качестве барьерных пленок. Процесс образования метастабильных по своей природе оксогидроксидов сопровождается изменением значения рН в коррозионной среде:



Снижение значения рН в коррозионной среде оказывает прямое влияние на скорость локальных коррозионных процессов и растворимость продуктов коррозии, что, в свою очередь, становится причиной физического разрушения исторического материала – появления трещин и ослабления предмета [65]. Материал растрескивается, улучшается доступ кислорода к остатку металлического железа [64]. Помимо этого, гидрофильная поверхность FeOOH затрудняет покрытие поверхности полимерными пленками [66].

1.2.1. Оксогидроксиды железа

Оксогидроксиды железа в избытке присутствуют в почве и осадочных породах в виде наноразмерных частиц, где они формируют вместе с оксидами и гидроксидами агломераты [66, 67]. Кристаллическая решетка оксогидроксидов построена из катионов металлов, гидроксил-ионов и ионов кислорода [68]. Состав и свойства оксогидроксидов зависят от условий осаждения и старения. Синтетические оксогидроксиды, как правило, имеют постоянный цвет и форму. У природных оксогидроксидов цвет и форма могут быть различными [64]. В момент осаждения выпадает осадок определенного состава, который изменяется только при старении вследствие фазовых превращений. Дополнительные операции (отжим, сушка, дробление, прессование и пр.) вносят невоспроизводимые изменения в макроструктуру осадка.

Существует несколько полиморфных модификаций оксигидроксидов железа, встречающихся в минерализованном слое железных археологических предметов: α -, β - и γ -FeOOH.

Гетит (α -FeOOH). α -FeOOH (гетит) представляет собой наиболее распространенную и термодинамически наиболее стабильную полиморфную модификацию FeOOH [67, 69]. Являясь неактивной фазой, оксигидроксид α -FeOOH способен пассивировать поверхность железа, эффективно предотвращая доступ газов. α -FeOOH имеет ромбическую элементарную ячейку ($a = 4,60 \text{ \AA}$; $b = 10,00 \text{ \AA}$; $c = 3,03 \text{ \AA}$), состоящую из двойных цепей октаэдра $\text{Fe}(\text{OOH})_6$, разделенных гранями по направлению оси c [66]. Характерным линиям на рентгенограмме α -FeOOH отвечают межплоскостные расстояния 4,18; 2,69; 2,192 и 1,721 $\text{\AA}$ [68]. Гетит может быть идентифицирован по ИК-спектру: полосы поглощения 3049 см^{-1} или 3095 см^{-1} отвечают валентному колебанию ОН-групп, а полосы 885–890 и 797 см^{-1} – деформационному колебанию. Обводненный гетит $\alpha\text{-FeOOH} \cdot aq$ называется гидрогетитом, или лимонитом. Согласно рентгенографическим данным, лимониты построены из частиц гетита. Определение воды в лимонитах показывает, что их состав чаще всего отвечает формуле $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Температура дегидратации гетита – 325–350 $^{\circ}\text{C}$ [68]. α -FeOOH может адсорбировать анионы (менее 0,2% от массы) СГ из очень разжиженных растворов, причем так, что они не будут удаляться водной промывкой при нормальных условиях.

Акагетит (β -FeOOH). Первые упоминания о химических исследованиях β -FeOOH принадлежат Вейзеру (Weiser H.B.) и Миллегану (Millegan W.O.) [70] и относятся к середине 1930-х гг. (согласно данным в работе [71]).

β -FeOOH является кислотно-основным катализатором и широко используется в производстве пигментов, при гидропереработке каменного угля, а также имеет промышленную значимость в получении ферромагнетиков, таких как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ширина запрещенной зоны β -FeOOH (2,12 эВ) делает его полупроводником. Температура Нееля у β -FeOOH равна 290 К, что делает β -FeOOH парамагнетиком и антиферромагнетиком при температурах, близких к комнатным. β -FeOOH ($\Delta G = -481,7 \text{ кДж/моль}^{-1}$ [72]) не относится к термодинамически стабильным продуктам коррозии железа.

При различных условиях образования структура β -FeOOH может иметь различные типы кристаллических решеток: объемно-

центрированную тетрагональную ($a = 10,48 \text{ \AA}$; $c = 3,02 \text{ \AA}$), ромбическую и моноклинную ($a = 10,58 \text{ \AA}$; $b = 3,03 \text{ \AA}$; $c = 10,527 \text{ \AA}$; $\beta = 90,14^\circ$) [36, 64]. Межплоскостные расстояния характерных линий $\beta\text{-FeOON}$ следующие: 3,32; 2,62; 2,54; 2,28; 1,635 $\text{\AA}$ [68]. Интенсивность пика на углу отражения $2\theta = 26,9^\circ$ ($d = 3,32 \text{ \AA}$) максимальна.

Оксигидроксид $\beta\text{-FeOON}$ имеет в своей кристаллической решетке туннели (один туннель на одну элементарную ячейку) квадратного сечения размером $5 \times 5 \text{ \AA}$, параллельные оси c , ограниченные по всем ребрам двумя октаэдрами [64, 73]. Туннели $\beta\text{-FeOON}$ частично заполнены анионами Cl^- , F^- или Br^- , которые стабилизируют структуру $\beta\text{-FeOON}$ [64]. Внеструктурные ионы, стабилизирующие структуру $\beta\text{-FeOON}$, по своей электроотрицательности располагаются в следующем порядке: F^- (4,0), Cl^- (3,2), Br^- (3,0). Декомпозиция кристаллической структуры $\beta\text{-FeOON}$ зависит от электроотрицательности этих ионов. Чем выше электроотрицательность образующего структуру иона, тем сложнее осуществить декомпозицию [74]. В условиях грунтовой и морской коррозии структурообразующими являются анионы Cl^- . $\beta\text{-FeOON}$ образуется только в случае достаточной концентрации анионов Cl^- в среде. Бóльшая концентрация Cl^- способствует формированию осадка $\beta\text{-FeOON}$ с бóльшим содержанием анионов Cl^- в туннельной структуре. При низких концентрациях Cl^- в среде возможно образование всех модификаций оксигидроксидов. Наличие трубчатой структуры кристаллов внутри кристаллической решетки $\beta\text{-FeOON}$ объясняется механизмом образования первичных продуктов гидролиза $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ вокруг свободных анионов Cl^- [75]. Дальнейшее депротонирование и репликация элементарных ячеек приводят кристалл к структуре, схожей со структурой трубчатого голландита $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ или $\alpha\text{-MnO}_2$. Кристалл $\beta\text{-FeOON}$ может существовать в различных модификациях в зависимости от того, как ионы располагаются в туннеле. Модель кристалла, схема расположения ионов в кристаллической решетке и морфология $\beta\text{-FeOON}$ представлены на рис. 1.4–1.6 соответственно.

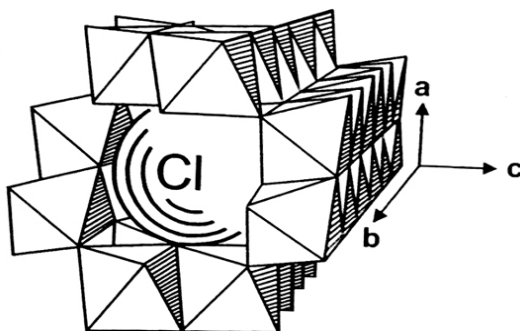


Рис. 1.4. Модель кристалла β -FeOOH [76]

В естественных условиях β -FeOOH образуется в виде оранжево-желтого осадка при гидролизе FeCl_3 . В зависимости от [77] условий среды кристаллы β -FeOOH способны иметь различную дисперсность и могут содержать примесь Fe_3O_4 . Существует множество различных методов синтеза β -FeOOH с различным содержанием аниона Cl^- [38, 78], в том числе в присутствии ионов Ti^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} [79]. Одиночные кристаллы искусственно полученного β -FeOOH узкие и длинные ветвистой формы квадратного сечения, их длина составляет от 0,2 до 0,5 мкм. Известны [80] методы получения кристаллов размером менее 10 нм с высокой удельной поверхностью до $\sim 350 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор менее $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$. Кристаллы, растущие при комнатной температуре (и при более низких температурах), имеют квадратное сечение; растущие при высокой температуре – круглое сечение [69]. Большой объем осадка β -FeOOH может быть получен повышением температуры в системе или двойным разжижением раствора. Разжижение системы не воздействует на кристалличность продукта. Увеличение температуры приводит к снижению кристаллизации. Формирование β -FeOOH идет с параллельным потреблением кислорода [81]. Влажность оказывает прямое влияние на скорость образования β -FeOOH. При образовании β -FeOOH в коррозионных средах с различным значением относительной влажности ϕ , при меньшем значении ϕ в среде остается больший процент остаточного хлора, чем в средах с высоким значением ϕ [82].

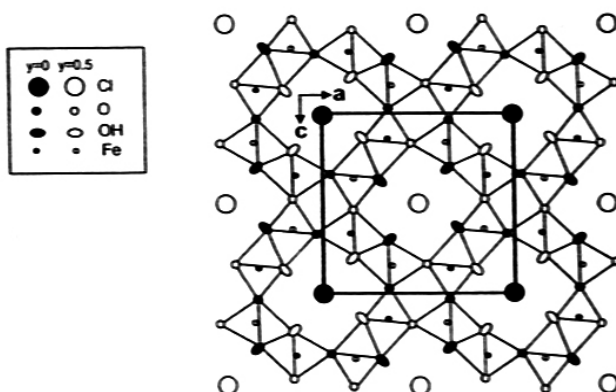


Рис. 1.5. Схема расположения ионов в кристаллической решетке β -FeOOH [76]

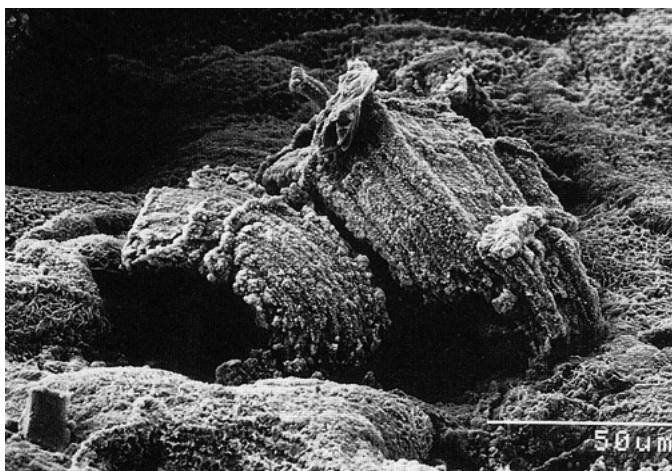


Рис. 1.6. Кристалл β -FeOOH, сформированный на железной поверхности [64]

Из литературных данных известно, что микроволновая иррадиация значительно ускоряет синтез и способствует лучшей кристаллизации β -FeOOH [74]. Ускорение процесса объясняется микроволновой диссоциацией молекул воды при гидратации катионов Fe^{3+} . Микроволновое поле обеспечивает вращение, как

правило, водородно-связанных молекул воды, разрушающее гидратированные сферы. Мобильность анионов под воздействием вибрирующего электрического поля улучшает рост β -FeOOH, что увеличивает размер кристалла.

Синтез β -FeOOH в гидротермальных условиях описан в работе [83], там же продемонстрирована различная морфология полученных кристаллов при различных температурных режимах.

Анионообменный потенциал для хлорида зависит не только от концентрации анионов, но и от pH. Низкий pH замедляет гидролиз и способствует росту и лучшей кристаллизации β -FeOOH. При этом повышение значения pH от 1,5 всего до 2 приводит к значительному снижению кристаллизации [75]. β -FeOOH не может быть синтезирован при pH > 5, потому как ионы гидроксильной группы OH⁻ более конкурентоспособны, чем Cl⁻ для того, чтобы занять место в структуре. Ионный радиус OH⁻ (1,34 Å) меньше, чем ионный радиус аниона Cl⁻ (1,81 Å). pH выше 5 способствует росту α -Fe₂O₃. Таким образом, при pH > 5 доминирующей фазой будет α -Fe₂O₃ с менее интенсивными пиками α -FeOOH, фаза β -FeOOH будет отсутствовать. В щелочных средах α -Fe₂O₃ будет единственной образованной фазой.

Известно, что порошок β -FeOOH обладает хорошими адсорбционными свойствами при удалении фосфатов [84] из водных растворов (морской воды) с хорошей возобновляемостью свойств адсорбента. При этом в 10 циклах адсорбции-десорбции растворение железа составляет менее 0,01% от массы [84]. Адсорбционные свойства наряду с исследованиями структуры, стабильности и электронных свойств β -FeOOH детально описаны в работе [66]. Авторы, используя так называемую теорию функциональной плотности, демонстрируют зависимость структуры поверхности кристаллов от их электронных и магнитных свойств.

Адсорбционные свойства поверхности кристалла β -FeOOH создают благоприятные условия для возникновения локальной коррозии. Образование β -FeOOH удаляет Cl⁻ из раствора, но дальнейшее взаимодействие β -FeOOH с водяным паром приводит к химической адсорбции воды на поверхности [76]. Вода растворяет в себе хлориды, формируя электролит [66, 85].

Синтез кристаллов искусственного β -FeOOH. Синтез искусственного β -FeOOH осуществлен в целях установления температурного диапазона гидролиза раствора FeCl₃, а также для изуче-

ния фазовых превращений β -FeOОН в условиях отсутствия соединений железа, образование которых неизбежно в условиях грунтовой коррозии. Интерпретацию результатов рентгенофазового анализа (далее – РФА) продукта коррозии, собранного с археологических железных предметов, существенно затрудняет высокое содержание различных примесей, в частности SiO₂. Поэтому для чистоты эксперимента необходимо подготовить образцы, свободные от аморфной фазы.

Исходя из условий окружающей среды на различных этапах существования археологического предмета выбраны три температурных режима, которые условно соответствуют температурам, свойственным данным этапам:

- температура условий пребывания предмета в грунте (4°C);
- температура, свойственная окружающей среде на этапе раскопок в летний период времени (40 °C);
- температура обработки в водных растворах (80°C).

При температуре 4°C и продолжительности гидролиза в 200 дней выпадение твердого осадка в растворе и изменение цвета раствора (при гидролизе с образованием β -FeOОН раствор приобретает золотистый цвет) не наблюдаются, что связано с низкой скоростью гидролиза FeCl₃. Следовательно, хранение археологического предмета при низкой температуре может благоприятно сказываться на его сохранности, поскольку низкая скорость гидролиза снижает интенсивность образования β -FeOОН. Критически важным при этом будет временной промежуток между извлечением предмета из грунта и его охлаждением. Говорить о возможности образования β -FeOОН в условиях многовекового пребывания предмета в грунте сложно, однако если оно и возможно, то, вероятнее всего, осадок β -FeOОН будет отличаться стабильностью и характерным квадратным сечением кристалла.

Полученный в лабораторных условиях чистый β -FeOОН необходимо отделять от фазы раствора мембранным разделением (ультрафильтрацией). Фазовая рентгенограмма β -FeOОН, гидролизованного при 40°C, представлена на рис. 1.7.

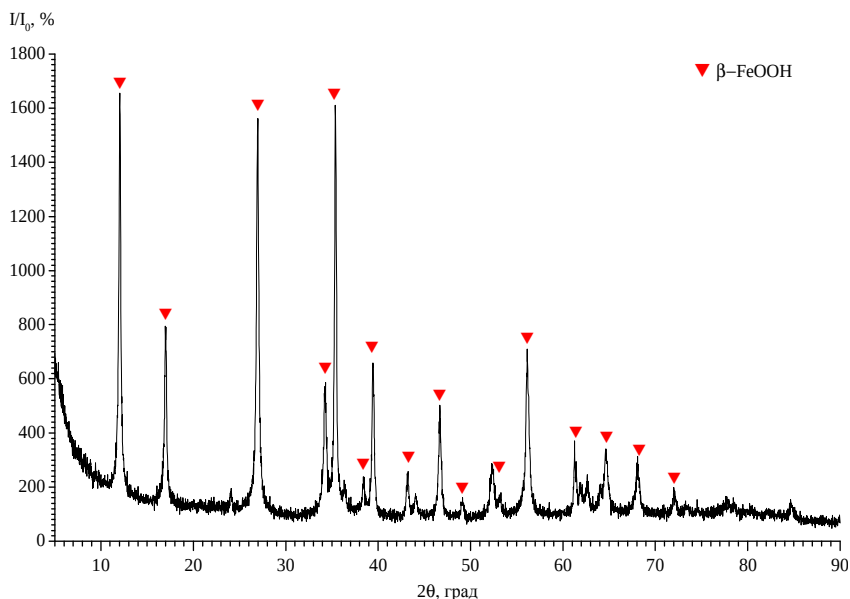
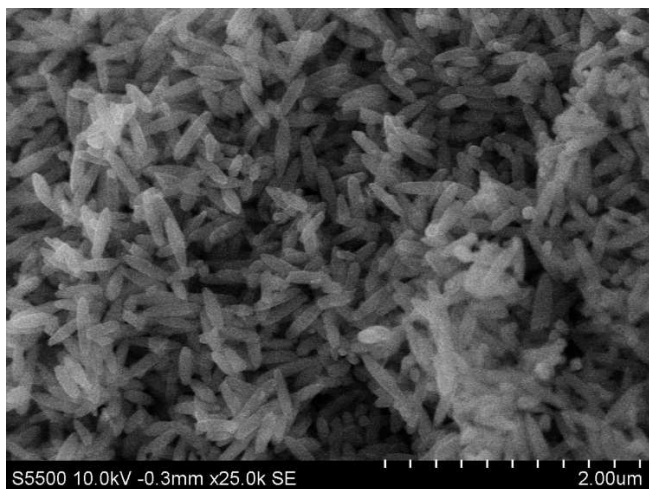


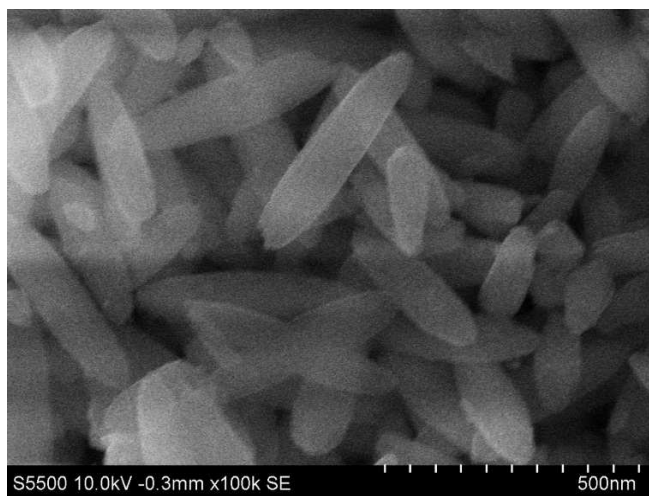
Рис. 1.7. Дифрактограмма синтетического β -FeOON

Пики на дифрактограмме показывают наличие во фракции синтезированного порошка фазы тетрагонального кристаллического β -FeOON с параметрами кристаллической решетки $a = b = 10,53 \text{ \AA}$, $c = 3,03 \text{ \AA}$, что сопоставимо с литературными данными [72].

Морфология полученного порошка β -FeOON представлена на рис. 1.8. Морфология порошка β -FeOON соответствует данным, представленным в широком спектре литературных источников [72, 86]. Кристаллы β -FeOON могут иметь различную морфологию, в частности, могут быть представлены вытянутыми единичными и реже сдвоенными частицами длиной 400–500 нм и шириной менее 100 нм. Форма кристаллов может быть охарактеризована как «сигаровидная» (часто встречающийся для β -FeOON в зарубежных публикациях термин).



a



б

Рис. 1.8. СЭМ изображение микрочастиц порошка β -FeOOH. Образец получен термогидролизом 0,1 моль раствора FeCl_3 при 40°C в течение 8 суток

Элементный состав полученного порошка β -FeOOH определялся методом энергодисперсионной спектроскопии. По результатам

элементного анализа можно сделать вывод, что в процессе термогидролиза β -FeOОН с использованием вышеуказанной методики могут образовываться кристаллы β -FeOОН с различным содержанием анионов Cl^- и в акагенитных туннелях, и на поверхности частиц. Следовательно, кристаллы могут иметь различную длину и форму своего сечения. Эти предположения подтверждаются в работе [75], где авторы, основываясь на результатах энергодисперсионного фентгенофлуоресцентного анализа и рентгенофазового анализа, подтверждают зависимость значений параметров a и c кристаллической решетки от концентрации анионов Cl^- в туннелях β -FeOОН и наглядно демонстрируют смещение углов отражения на фазовых рентгенограммах для характерных пиков β -FeOОН в интервале $23\text{--}28^\circ 2\theta$.

Усредненная характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) частиц β -FeOОН представлена на основе измерения удельной поверхности по одноточному и многоточному методу БЭТ и методу Грэга-Синга (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Удельная поверхность β -FeOОН

Прогрев		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$			Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
$t_{\text{прогрев}}$ a	τ , мин	по одноточному методу БЭТ	по многоточному методу БЭТ	по методу Грэга-Синга	
40°C	30	14,31	13,77	9,57	0,003

Исходя из данных по измерению удельной поверхности можно сделать заключение о низкой поглотительной способности β -FeOОН.

По результатам синтеза β -FeOОН гидролизом при различных температурах могут быть даны рекомендации по стадийной обработке материала с постепенным увеличением температуры промывочного раствора. Плотный продукт коррозии может содержать в себе закупоренные участки с высокой концентрацией солей. В отсутствие доступа среды, в которой может идти процесс диффузии, нагрев локальных участков может привести к образованию оксигидроксидов и, следовательно, к скоплению локальных напряжений

в объеме материала. В случае же, когда обработка проходит стадийно, щелочная среда размягчает продукт коррозии, он становится более пористым, вследствие чего улучшается его обработка. Рекомендуется применять плавный подъем температуры.

Морфологию кристаллов β -FeOОН можно изменять, варьируя температуру гидролиза [87]. При термогидролизе одномолярного водного раствора FeCl_3 с повышением температуры процесса наблюдается ярковыраженная тенденция к образованию единичных кристаллов β -FeOОН. В условиях термогидролиза при 140°C происходит образование единичных кристаллов β -FeOОН [87]. Низкие температуры гидролиза приводят к образованию кристаллов сферолитов с диаметром сечения до 4 мкм (согласно данным в работе [87]). При гидролизе раствора 0,1 М FeCl_3 повышение температуры не оказывает влияния на морфологию частиц. Раствор, содержащий кристаллы β -FeOОН, гидролизованные при 80°C , отличается своими ярковыраженными коллоидными свойствами. Частицы β -FeOОН не выпадают в осадок и не поддаются декантации даже при сильном (в 20 раз) разбавлении раствора. Сформированные при такой температуре кристаллы β -FeOОН не склонны к консолидации, не образуют агломераты, а следовательно, дальнейшая обработка для отделения частиц друг от друга (например ультразвуковая) не требуется. Принимая во внимание то, что размер кристаллов в направлении оси c частиц составляет 300 нм, для выделения порошка β -FeOОН из раствора необходимо провести ультрафильтрацию или центрифугирование раствора.

Лепидокраkit (γ -FeOОН). Оксигидроксид γ -FeOОН имеет ромбическую элементарную ячейку ($a = 3,06 \text{ \AA}$; $b = 12,51 \text{ \AA}$; $c = 3,87 \text{ \AA}$; $z = 2$) [68]. Кристаллы γ -FeOОН имеют околосферическую форму с рыхлой чешуйчато-губчатой поверхностью. Вода, электролиты, кислород и другие газы могут быть поглощены и удержаны на поверхности. Рентгенограмма γ -FeOОН характеризуется наличием линий со следующими межплоскостными расстояниями: 6,27; 3,29; 2,473; 1,935 $\text{\AA}$. γ -FeOОН дает следующий ИК-спектр поглощения: валентному колебанию ОН-групп отвечает полоса 3125 см^{-1} или 3120 см^{-1} , а деформационному колебанию – 1025 и 789 см^{-1} . γ -FeOОН является парамагнетиком при комнатной температуре, но становится антиферромагнетиком при температуре Нееля 77 K [71]. γ -FeOОН может выступать в роли катализатора коррозии. Термоди-

намически γ -FeOОН менее стабилен ($\Delta G = -480,1 \pm 1,4$ кДж/моль⁻¹ [72]), чем α - и β -модификации FeOОН.

1.2.2. Коррозионные разрушения на поверхности железных археологических сплавов

Объектами исследования являлись находки из различных археологических памятников в Приморском крае. С целью выделения группы объектов, представляющих собой только железные сплавы, был определен их элементный состав. Отобранные образцы были достаточно однородны по содержанию железа (95,3–99,2%). Технически правильно отнести их к сплавам железа с углеродом, т.е. к чугунам или сталям. Все образцы содержали Si и P, являющиеся обычными примесями в сплавах. В некоторых присутствовали в небольших количествах Cu, Sn, Mn.

Железный археологический предмет может иметь остаток металлического железа или полностью представлять собой продукт коррозии. В продукте коррозии могут присутствовать осадочные породы (минералогические и органические включения). В результате длительного пребывания в условиях захоронения объект практически всегда изменяет свою форму. В результате увеличения объема за счет минерализации железа слой сформированного продукта коррозии может повторять типологически сходную с объектом форму или же составлять с ним трудно описываемый конгломерат. Ввиду сложной морфологии как самого археологического объекта, так и сложной стратиграфии минерализованных поверхностей необходимо с помощью исследовательских методов уточнить типологию объекта и его структурные особенности, наличие металлического остатка и его границы, характер и особенности коррозии и минерализации.

Археологический объект может быть комбинированным, например, железный нож с костяной или деревянной ручкой. В некоторых подобных случаях при распаде один материал может способствовать сохранению другого или же свидетельствовать о нем. Органические материалы наиболее сильно подвержены биоповреждениям и чаще всего разрушаются полностью, в редких случаях оставляя в качестве информации о себе в слоях продукта коррозии только следы своей формы, текстуры и пр. Например, биоповреждения кожи с последующим распространением продуктов распада в

почве не оставляют никаких признаков видимого физического существования материала. Большинство органических материалов полностью разрушаются в насыщенных кислородом влажных почвах, но сохраняются в заболоченных средах.

Для археологических памятников Приморского края в летний период времени характерна постоянная относительная влажность 100% и перепады температур от 15°C в ночное время до 30–45°C в дневное время. Таким образом, извлечение предмета из грунта сопровождается резким изменением комплекса физических параметров среды. Гидратация накопленных в прианодных участках на границе металлического железа и в продукте коррозии гигроскопичных соединений солей хлорного железа FeCl_x приводит к образованию в слоях продукта коррозии желтовато-красного раствора с pH 1–3 (рис. 1.9,а). Образующийся раствор в достаточной степени мобилен, чтобы заполнить собой весь объем минерализованного железа. В отдельных случаях капли раствора проступают на поверхности материала. Это явление представляет собой первый видимый признак активной коррозии железа. Как правило, оно наблюдается по истечении 20–30 мин после извлечения предмета из грунта, что говорит о высокой скорости процесса.

Высокое поверхностное натяжение способно удерживать капли раствора хлорного железа на поверхности предмета в характерной сферической форме. Так как концентрация растворенного O_2 на границе раздела между воздухом и внешней оболочкой раствора хлорного железа имеет наибольшее значение, в этой области возможно формирование твердого оксигидроксида FeOON . Оболочка FeOON очень тонкая и хрупкая, ее разрушение может образовывать на поверхности металлического железа и продуктов его минерализации дефекты в виде кратеров различных форм и размеров. Увеличение FeOON в объеме вызывает напряжения, трещины и повреждения, которые, в свою очередь, создают благоприятные условия для доступа кислорода и влаги. Методом РФА был установлен фазовый состав твердой оболочки, образующейся в результате гидролиза раствора хлорного железа на границе с атмосферой воздуха; она состоит из двух полиморфных модификаций оксигидроксида — $\alpha\text{-FeOON}$ и $\gamma\text{-FeOON}$; фаза $\beta\text{-FeOON}$ в исследованных образцах отсутствует. Образование оболочки FeOON объясняется гидролизом катионов железа на границе жидкость-воздух, где концентрация растворенного O_2 максимальна. Отсутствие фазы $\beta\text{-FeOON}$, по всей

вероятности, является следствием снижения концентрации анионов Cl^- в области, где капля образовавшегося раствора граничит с воздухом. Поскольку силы, действующие на первый слой молекул растворителя со стороны воздуха и со стороны раствора, существенно различаются, то распределение частиц растворителя вблизи поверхности отличается от их хаотического распределения в объеме. Так как адсорбция ионов на границе раствора с воздухом практически отсутствует, аниону Cl^- энергетически выгоднее находиться в глубине раствора, чем на его поверхности.

Чем интенсивнее на поверхности объекта формируется раствор хлорного железа, тем впоследствии более выражено разрушение объекта. Если железный объект извлечен из грунта, подвержен воздействию влажного воздуха и в дальнейшем подвержен сушке, то дегидратация соединения $\text{FeCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сопровождается собирательной кристаллизацией. Это приводит к концентрации солей в порах материала и на отдельных участках. На границе раздела металлического железа и продукта коррозии концентрация кристаллов будет значительно выше, чем она была на момент изъятия предмета из грунта. На рисунке 1.9,б показана локализация очагов кристаллизации $\text{FeCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на границе раздела металлического железа и продукта коррозии. Порошкообразная масса желтого и рыжего цвета представлена набором соединений $\text{FeCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и оксогидроксидов. За счет увеличения своего объема кристаллизующиеся соли создают давление в микрообъемах материала. Для продукта коррозии железа это критично, поскольку кристаллизация может происходить в порах с радиусом в несколько нанометров [32]. Перенасыщенное давление солевого раствора преодолевает механическую прочность материала, тем самым вызывая его разрушение – в предмете в микрообъемах скапливаются напряжения, что приводит к появлению макроскопических дефектов (рис. 1.9,в).

Именно такой тип разрушения – скопление очагов собирательной кристаллизации на границе металлического железа и продукта коррозии – наиболее характерен для абсолютного большинства случаев разрушения железных археологических предметов. Согласно описанному выше механизму, даже образцы, демонстрировавшие относительную стабильность на момент изъятия из грунта, уже спустя 4 месяца хранения в кабинетных условиях оказываются разрушенными.



a



б



в



г

Рис. 1.9. Активные признаки коррозии железных археологических сплавов: а – раствор тетрагидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности железа; б – концентрация соединений $\text{FeCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$ на границе раздела продукта коррозии и металлического железа (спустя 4 месяца хранения в незаконсервированном состоянии); в – физическое разрушение, вызванное образованием раствора тетрагидрата хлорного железа; г – кристаллы FeCl_2 на железной поверхности

Остановка процесса атмосферной коррозии в случае контакта железа в присутствии соединений $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-FeOOH}$ происходит при относительной влажности $\varphi = 12\%$ [82]. При $\varphi = 25\%$ наблюдается резкое возрастание интенсивности процесса. Синергетический эффект коррозии в присутствии континуума соединений $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-FeOOH}$ и железа предполагает значительно большее разрушение, чем сумма разрушений, наносимых каждым из этих соединений в отдельности. Известно, что при значении $\varphi < 19\%$ тетрагидраты $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ превращаются в дигидраты $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в присутствии которых коррозия железа невозможна. Однако сле-

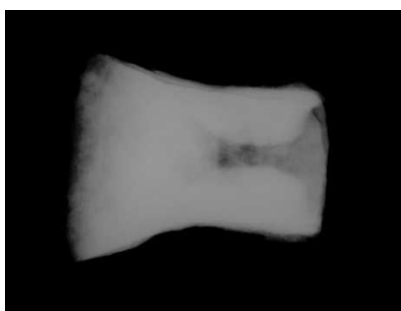
дует заметить, что в результате восстановления железа в области контакта раствора хлорного железа с остатком металлического материала с образованием соединения FeCl_2 образуются кристаллы FeCl_2 , которые имеют кубическую форму и в зависимости от концентрации реагентов могут достигать размеров кристалла с сечением более 1 мм (рис. 1.9,г).

Таким образом, очевидно, что сохранить железный предмет по абсолютным показателям (как физическим, так и химическим) в том состоянии, в котором он находится на момент извлечения его из грунта, методами, которые не предполагают удаления агрессивного реагента из объема материала, практически невозможно. На практике были опробованы методы упаковки предмета в контейнеры с контролируемым микроклиматом – осушиванием силикагелями, частичным вакуумированием и введением в контейнер адсорбентов кислорода. При таком подходе внешне наблюдаемое невооруженным глазом разрушение материала на первых этапах хранения имело низкую интенсивность. Однако после разгерметизации контейнера даже при самых аккуратных манипуляциях с предметом наблюдается его быстрое разрушение – происходит отслаивание минерализованных участков от металлического остатка. Таким образом, предотвратить разрушение предмета сразу же в условиях археологической экспедиции возможно лишь немедленным началом процесса стабилизации – отвода из материала агрессивных реагентов.

Результаты рентгенодефектоскопии ряда археологических предметов представлены на рис. 1.10. Рентгенодефектоскопия – это обязательное исследование, позволяющее оценить степень сохранности предмета, выявить невидимые при натурном осмотре детали, определить так называемую оригинальную поверхность предмета. Оригинальная поверхность предмета – это его поверхность, которой предмет обладал на этапе отказа от своего использования. Граница оригинальной поверхности – это абстрактное понятие, она не имеет толщины и объема и в широком смысле представляет собой границу между материалом объекта и окружающей средой на момент начального этапа захоронения предмета. Оригинальная поверхность в абсолютном большинстве случаев сокрыта во сцементированном с частицами почвы минерализованном слое предмета.



а



б



в



г

Рис. 1.10. Рентгенодефектоскопия железных археологических предметов:
 а) рыболовный крючок, XIV век, режим съемки $U = 10,8$ кВ, $I = 0,03$ мА;
 б) топор, XIV век, режим съемки $U = 20,8$ кВ, $I = 0,1$ мА; в) остатки
 пряжки, режим съемки $U = 15,8$ кВ, $I = 0,05$ мА; г) крепление с втулкой,
 режим съемки $U = 52,8$ кВ, $I = 0,04$ мА

Практически все железные археологические предметы после длительного пребывания в грунте имеют метаморфизированную форму. Рентгенодефектоскопия объектов¹ позволяет получить четкие изображения на режимах $U = 3,85\text{--}57,80$ кВ и $I = 0,03\text{--}0,1$ мА и выявить основные дефекты в строении объекта и наличие остатка металлического железа. Коррозионные разрушения могут быть различны по геометрическому характеру и объемным изменениям. Предметы, имеющие шлифовку и полировку, могут иметь более однородную сплошную оксидную пленку на поверхности металла.

¹ Использовался цифровой рентгенографический комплекс Softex Vix-150

Предметы, изготовленные ковкой, сохраняют геометрически правильную форму своего металлического остатка.

Дифрактограмма продукта коррозии железных археологических предметов представлена на рис. 1.11.

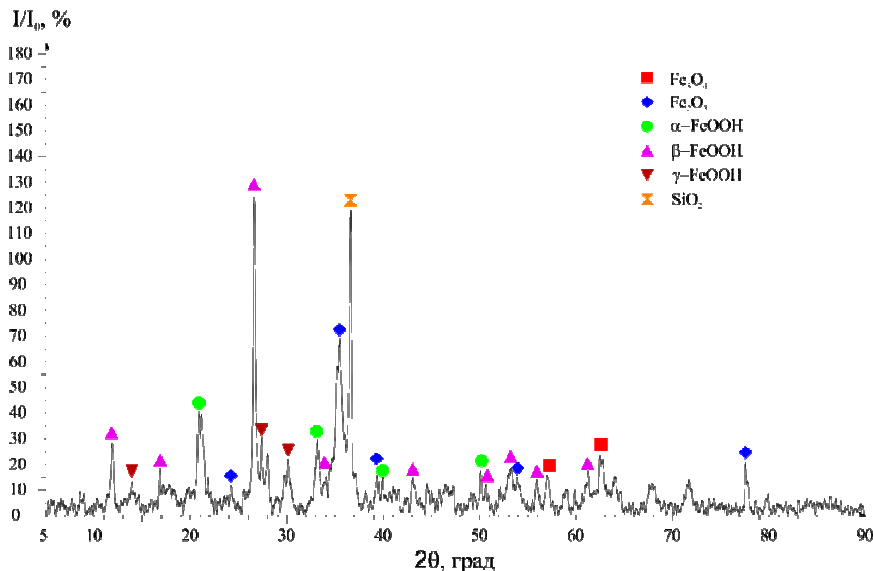
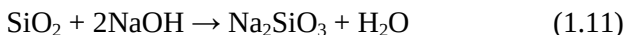


Рис. 1.11. Дифрактограмма минерализованного слоя железного археологического предмета

Как видно из представленного рисунка, продукт коррозии содержит следующие фазы: магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , гетит $\alpha\text{-FeOOH}$, акагенит $\beta\text{-FeOOH}$ и лепидокракт $\gamma\text{-FeOOH}$. Продукт коррозии в значительной степени загрязнен SiO_2 , который в избытке присутствует в почве и смешивается с продуктами коррозии железа в грунтовых условиях. Обработка образцов в 1 М растворе NaOH при температуре 80°C в течение 120 мин приводит к удалению диоксида кремния за счет образования метасиликата натрия:



Осуществлена попытка смоделировать коррозию в лабораторных условиях с целью получить свободные от аморфной фазы $\beta\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$. В качестве модельных образцов были выбраны пластины низкоуглеродистого железного сплава Ст.3кп. Сущность

метода заключалась в ускорении коррозионного процесса повышением температуры окружающей среды при периодическом нагреве коррозионной системы и введением в атмосферу NaCl. Несколько групп образцов находились в атмосфере воздуха в открытых условиях в помещении лаборатории; в атмосфере соляного тумана в эксикаторе при периодическом нагреве коррозионной системы; в погруженном в раствор электролита NaCl состоянии при периодическом подогреве коррозионной системы. Типичный фазовый состав минерализованного слоя, полученного в результате описанных выше прямых коррозионных испытаний, представлен на фазовой рентгенограмме (рис. 1.12).

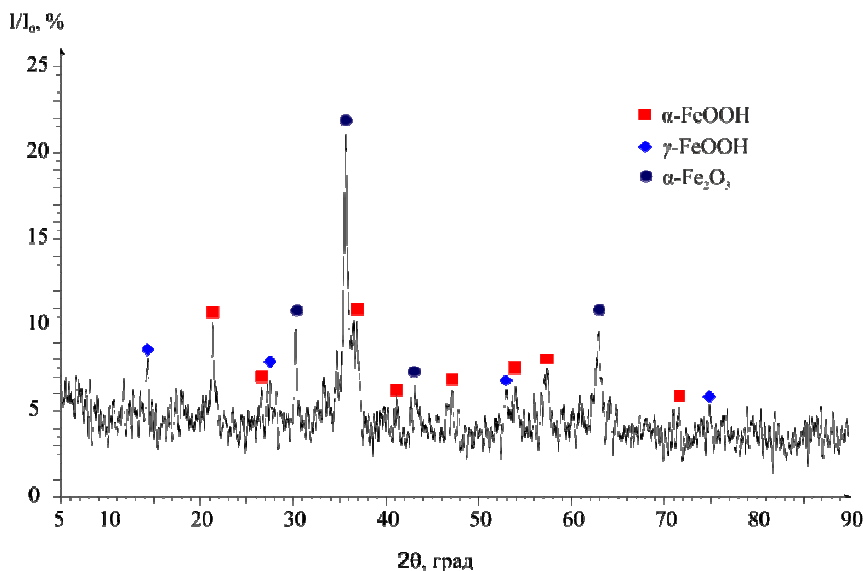


Рис. 1.12. Дифрактограмма продукта коррозии, полученного в лабораторных условиях

Независимо от того, как был получен образец (в условиях солевого тумана или же при непосредственном погружении образца в раствор), в продукте коррозии наблюдается образование трех соединений, имеющих ярковыраженные пики на фазовых рентгенограммах: маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ и лепидокракт $\gamma\text{-FeOOH}$. Наибольшую интенсивность имеет маггемит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В хорошо вентилируемых почвах металлический остаток окружен толстым слоем продуктов коррозии, состоящим из смеси оксо-

гидроксидов железа, в которых может присутствовать смесь маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и магнетита Fe_3O_4 . В случае протекания коррозионных процессов в условиях бескислородных почв, содержащих карбонаты, коррозионные слои могут содержать и сидерит FeCO_3 [34]. Исследование содержания различных фаз на различных предметах с различных памятников показывает, что хлоридсодержащие фазы могут образовываться как в богатых хлором средах, так и в средах, концентрация хлора в которых достаточно мала (около 10 мг/л) [34]. Следует отметить, что в исследованном продукте коррозии с железных археологических предметов из археологических памятников Приморья наблюдается отсутствие часто упоминаемых в литературе соединений, таких, как вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [88], стренгит $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 [89], и др. Помимо всего прочего продукт коррозии может сохранять в себе следы иных материалов, например, древесины или ткани. Различного рода органический материал представляет собой безусловную ценность для археологического исследования, в том числе для радиоуглеродного датирования, поэтому он должен быть сохранен.

Рассматривая перспективу применения методов гидротермальной обработки, необходимо было рассмотреть вероятность изменения металлографической структуры материала в процессе термического воздействия. Термическая и гидротермальная обработка при температуре 250°C соответствует режиму низкотемпературного отпуска стали. Следовательно, если изделие из сплава железа с углеродом подвергнуто закалке и имеет в своей структуре мартенсит и остаточный аустенит, то низкотемпературный отпуск будет способствовать распаду мартенсита с выделением карбидов, а также превращению остаточного аустенита в обедненный по углероду мартенсит. Следовательно, в процессе гидротермальной обработки возможна утрата важной исторической технологической информации, что неизбежно приведет к искажению интерпретации данных по сплаву в историческом контексте.

1.2.3. Металлографическое исследование сплавов железных археологических предметов

В целях установления металлографической структуры железных археологических предметов был проведен металлографический анализ широкого спектра образцов и рассмотрена вероятность из-

менения структуры металла в процессе гидротермальной стабилизации.

Вырезка проб для металлографического анализа производилась холодным способом. При вырезке предусматривались меры предохраняющие образцы от нагрева и наклепа, которые могли бы привести к искажению структуры металла. Подготовленные образцы обрабатывали на шлифовальном круге с малым нажимом и с охлаждением образца до получения плоской без завалов поверхности.

Исследования микроструктуры проводили при помощи металлографического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40 MAT. На нетравленной поверхности шлифа под микроскопом видны шлаковые и неметаллические включения в виде точечных и строчечных оксидов, возможно строчечных сульфидов (рис. 1.13).

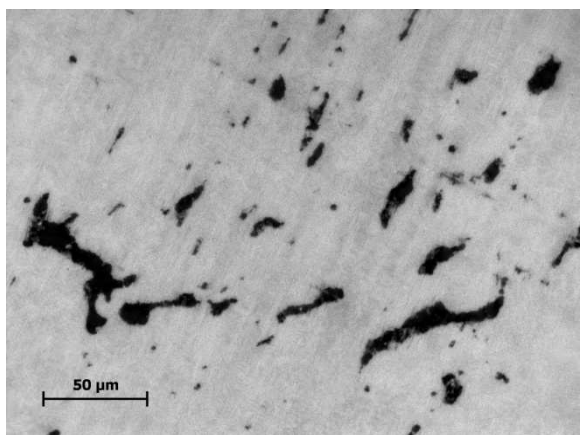


Рис. 1.13. Неметаллические включения в образце сплава железного археологического предмета

Для выявления микроструктуры основного металла и образовавшихся фаз при травлении использовали 3%-ный раствор HNO_3 в этиловом спирте (ниталь). На металлографическом шлифе (рис. 1.14) после травления наблюдается неоднородная по сечению структура, присутствуют дефекты металлургического производства. Оценить величину зерна сложно, так как на одних участках наблюдается мелкозернистая структура, на других – крупнозернистая, такая разнотекстурированность структуры характерна для большинства образцов.

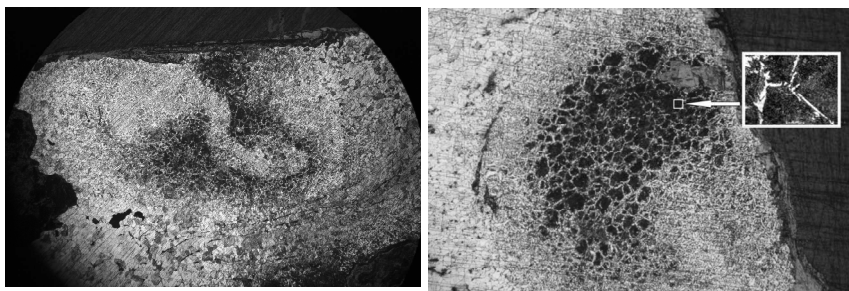
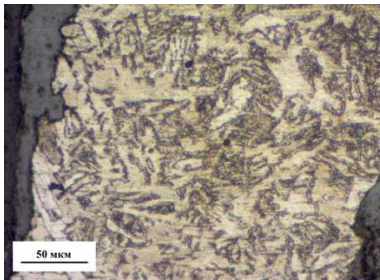
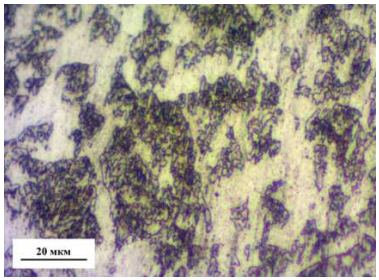
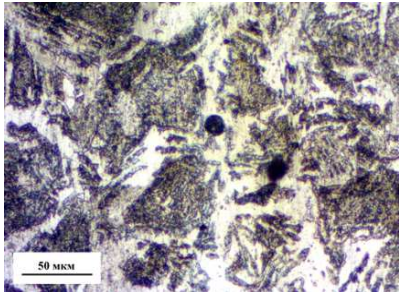
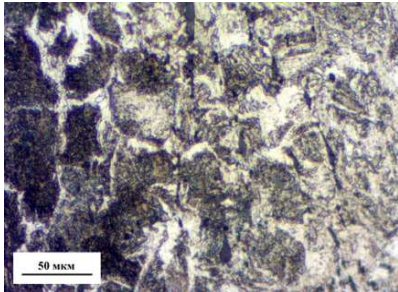


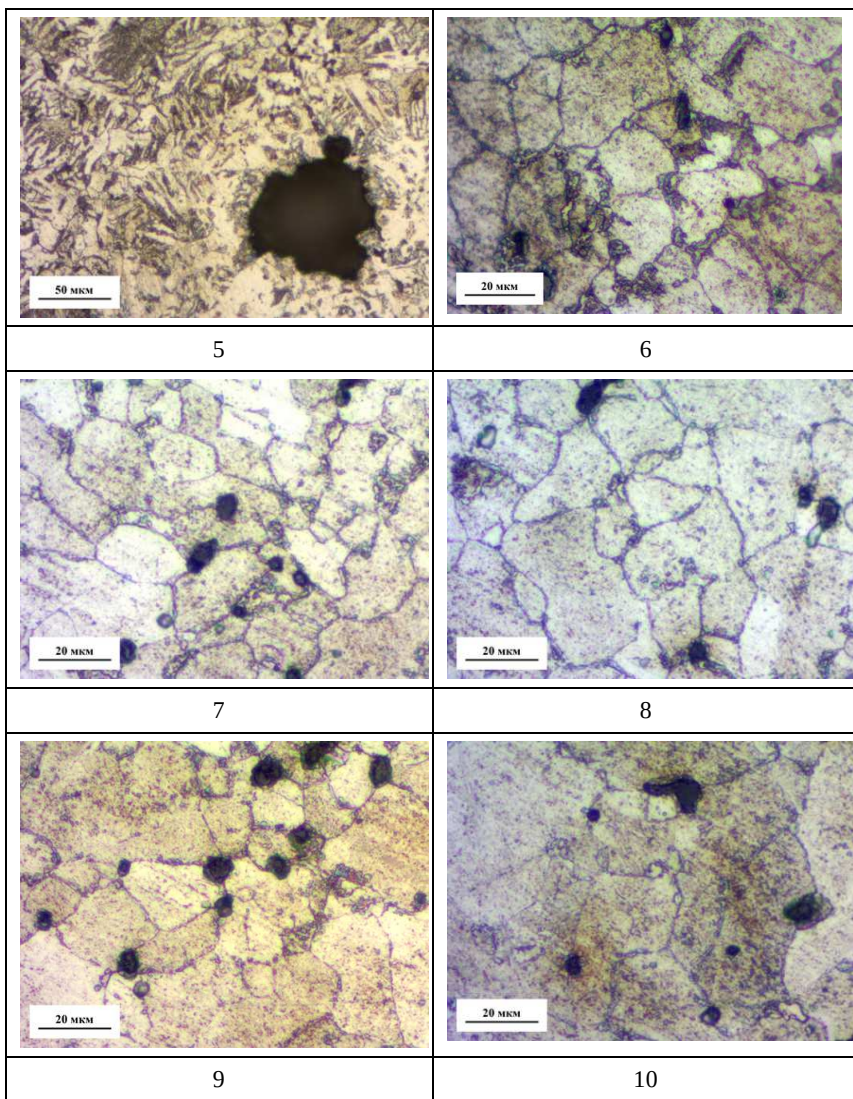
Рис. 1.14. Неоднородность микроструктуры образца

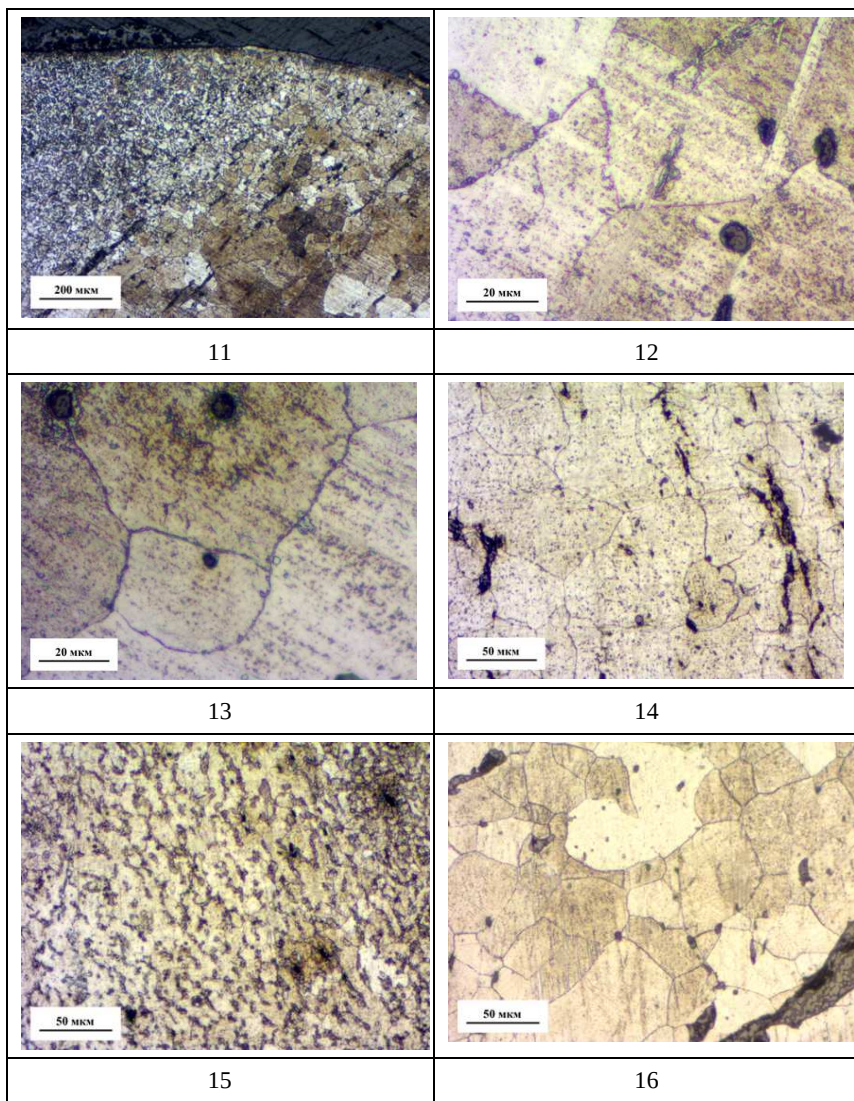
В таблице 1.3 представлено множество металлографических структур средневековых сплавов бохайской и чжурчженьской эпох.

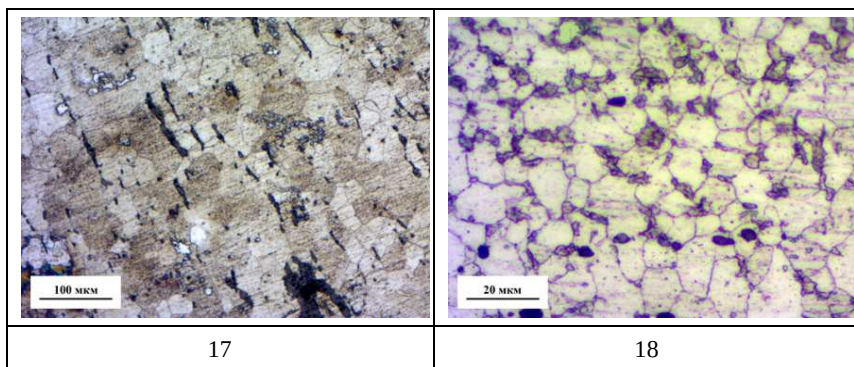
Таблица 1.3

Металлографические структуры железоуглеродистых сплавов средневековых археологических предметов

	
1	2
	
3	4







Абсолютное большинство предметов, с которых получены проанализированные образцы, может быть отнесено к предметам (стрелы, элементы поясного набора, кресала, подковы), к которым не предъявляются требования высоких прочностных свойств. Все образцы характеризуются подповерхностными и точечными коррозионными разрушениями.

Содержание углерода в образцах определялось газообъемным методом. Метод основан на сжигании навески в токе кислорода при температуре 1250–1350°C с последующим поглощением образующегося CO₂ раствором NaOH. Массовую долю углерода определяли по разности первоначального объема газа и объема газа, полученного после поглощения CO₂ раствором NaOH. Результаты исследования показывают, что древний сплав, из которого изготовлена находка, неоднороден по содержанию углерода. Массовая доля углерода в исследуемых образцах составила от 0,06% до 0,12%.

На рисунке 1.15 представлен образец, на котором хорошо определяется двухфазная структура: феррит и третичный цементит, расположенный в виде тонких прослоек по границам ферритных зерен.

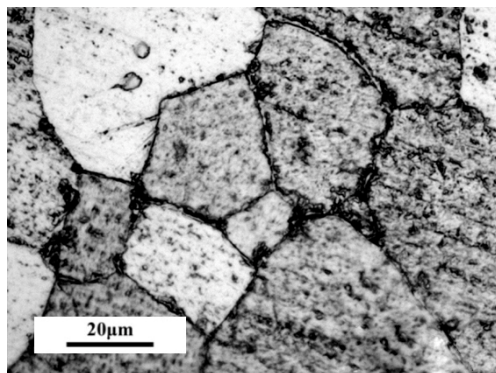
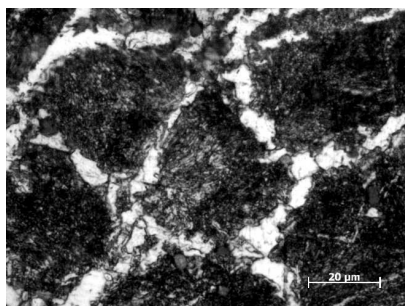
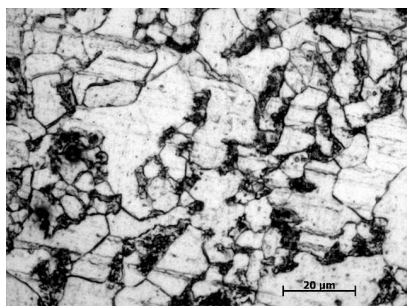


Рис. 1.15. Микроструктура сплава: феррит и третичный цементит

На отдельных участках шлифов выявляется преимущественно перлитная структура, что соответствует более высокому содержанию углерода в сплаве, значительно выше, чем по результатам анализа на углерод (рис. 1.16).



а



б

Рис. 1.16. Ферритная и перлитная фазы в сплаве: светлые поля – феррит; темные – перлит

Таким образом, металлический остаток железного археологического предмета может иметь неоднородный фазовый состав и неоднородное по размеру зерно. Проанализированные образцы в большей своей части имеют ферритную и перлитную структуры, что говорит об относительной мягкости, пластичности и сильной ферромагнитности (до 768–770°C) материала. В микроструктуре всех фрагментов археологической находки основной фазой является

феррит. Ферритная структура сплава объясняется низким содержанием углерода на этих участках (менее 0,02%). Упрочнение ферритного сплава возможно за счет его легирования такими элементами, как Cr, Mn, Ni. Результаты спектрального анализа свидетельствуют о возможности низкого процентного содержания Mn. Термическое упрочнение ферритных сплавов по причине низкого содержания в них углерода невозможно, следовательно, на такой сплав допустимо воздействие термическим и химико-термическим путем (при сравнительно низких температурах), в том числе и гидротермальными методами, без нанесения вреда исторически-документальной составляющей. Очевидно, что гидротермальная стабилизация не будет оказывать влияния на металлографическую структуру сплавов предметов, характеризующихся как предметы «не ответственного назначения», чего нельзя утверждать в отношении предметов, которые по определению должны быть подвергнуты термической обработке. Среди музейных предметов встречаются сплавы с высокими, практически с уникальными прочностными характеристиками. Предметы с высокими прочностными характеристиками должны выделяться типологически. К предметам такого типа, например, относится холодное оружие. Обработку таких археологических находок необходимо проводить с особой осторожностью, не превышая температур, при которых возможны металлографические изменения в структуре сплава.

1.2.4. Первичные мероприятия по сохранению материала железных археологических предметов в полевых условиях

В непотревоженном культурном слое затруднен доступ кислорода к предмету (низкий уровень кислорода в целом благоприятен для железных предметов), нет резких перепадов температуры, влажность относительно постоянна, нет доступа света. Псевдоравновесное состояние материала в таких условиях возникает в результате формирования на его поверхности слоя продуктов коррозии, который выступает в качестве защитного барьера между материалом и окружающей средой. Извлечение археологических предметов из привычных для них условий микроклиматического режима, сформированного на протяжении веков (или даже тысячелетий), неминуемо приводит к ускорению разрушительных процессов в материале. На извлеченный объект влияет среда, более насыщенная кислородом, имеющая избыточную влажность и более высокую

температуру с широким диапазоном ее перепадов. На извлеченный объект влияет свет, разрушающий различного рода красители и пигменты. Объект подвержен смене воздействия бактерий, грибковых спор и прочих химических и биохимических веществ. В таких условиях, как правило, активизируется процесс биоразрушения сохранившихся органических материалов, ускоряется коррозия многих металлов, возникает опасность высыхания. Повышение температуры и открытый доступ кислорода ускоряют химические реакции и усиливают биоповреждения. Для тех объектов, которые извлечены из влажных или заболоченных окружающих сред, потеря влаги, особенно резкая, приводит к полному разрушению.

В условиях экспедиции подходы и решения при полевой консервации железных археологических предметов зависят от стратегии реставрационно-консервационных мероприятий в целом и для каждого конкретного предмета индивидуальны. Но, в самом общем виде, можно выделить три подхода:

- изъятие предмета вместе с грунтом;
- упаковка с формированием микроклимата;
- начало процесса обработки материала непосредственно в полевых условиях.

1. *Изъятие предмета вместе с грунтом.* Такой подход позволяет перенести материал в лабораторию в земельном блоке и произвести все необходимые операции уже в лабораторной обстановке. При таком подходе наиболее важен фактор обеспечения механической целостности земельного блока. Поскольку существует вероятность высыхания земельного блока и, следовательно, риск разрушения всего содержимого, совершенно необходимо поддерживать земельный блок в относительно неизменном влажном состоянии. Эта, на первый взгляд, тривиальная задача не всегда проста в реализации.

2. *Упаковка с формированием микроклимата.* Микроклимат формируется в герметичных контейнерах с использованием поглотителей влаги и кислорода, или вытеснением кислорода из контейнера атмосферой азота или аргона [90]. В качестве адсорбера влаги используются силикагели. Силикагели отличаются низкой стоимостью и могут быть использованы многократно. Силикагели применяются исключительно в тех случаях, когда контейнеры или витрины герметичны; при условии отсутствия герметичности емкостей хранения использование силикагелей бессмысленно. Использование защитных атмосфер на практике встречается редко. Критичным

фактором при таком подходе оказывается время, потраченное на упаковку. Эффективность падает, если упаковка осуществлена спустя несколько часов хранения в атмосфере влажного воздуха.

Универсальные требования, предъявляемые к упаковке археологических предметов, уместны в полной мере только к обеспечению механической целостности упаковываемых предметов. Такие вопросы, как необходимость очистки поверхности предметов от загрязнений, хранение в условиях регламентируемого ТВР для музейного хранения, погружение в водные или безводные растворы и пр. для каждого отдельно взятого предмета в условиях полевой лаборатории решаются индивидуально. В работе [91] авторами описаны основные способы упаковки археологических предметов и методы формирования микроклимата в условиях экспедиции; эта работа настоятельно рекомендуется нами для ознакомления каждому практикующему археологу. Также для ознакомления с основными техниками проведения консервационных работ в полевых условиях особо рекомендуются к изучению учебные пособия [92–94].

3. Начало процесса обработки материала непосредственно в полевых условиях. Консервация археологических железных предметов представляет собой комплекс физико-химических воздействий, центральное место в котором занимает процесс стабилизации продуктов минерализации железа. Стабилизация предполагает удаление влаги и растворенных в ней катализаторов коррозии с последующим нанесением защитного покрытия, изолирующего объект от контакта с окружающей средой [95]. В настоящее время в мировой практике широко распространен метод стабилизации материала железных археологических предметов водными щелочными растворами [96]. Эффективность обработки щелочным раствором обусловливается повышенной растворимостью различных веществ при высоких значениях pH [97]. Щелочная среда способствует омылению остатков почвы и органических соединений, а также частичному размягчению и растворению продуктов коррозии. Таким образом, если процесс хранения будет сопряжен с началом процесса обработки в слабощелочном растворе (например в водном растворе 0,01 М NaOH), это в целом благоприятно скажется на результате дальнейшей консервации предмета [97]. Положительный эффект от удаления хлоридов промывкой будет даже в случае применения дистиллированной воды, поскольку эта процедура позволит вымыть с предмета большую часть хлоридов. При таком подходе обработка

материала может начинаться непосредственно в первые часы после его извлечения из грунта. В то же время такой подход предполагает наличие в экспедиции мобильной полевой лаборатории с набором необходимого оборудования, химических реактивов, инструментов. В полевых условиях крайне важно соблюдение техники безопасности при обращении с химическими веществами. Как один из вариантов решения проблем получения доступа к подготовленной лаборатории – это договоренность с местными школами о задействовании школьного химического класса или договоренность с местными краеведческими музеями о предоставлении доступа к своим камеральным мастерским. Достаточно подробно подобная концепция описана в работе [98]. В этой же работе авторы описывают мобильную лабораторию консервации Канадского института консервации (Canadian Conservation Institute), скомплектованную на базе небольшого фургона, ее оперативные потребности и оснащение необходимым для оказания базовой помощи музеям, галереям и другим культурным учреждениям в Канаде.

Для всего реставрационно-консервационного комплекса крайне важно соблюсти порядок проведения реставрационно-консервационных мероприятий. Процесс обработки, начавшись промывкой, должен быть во всей своей требуемой полноте завершен и логически продолжен промывкой от реагентов, последующей сушкой и нанесением защитного покрытия. Несколько циклов смачивания и высушивания предмета негативно скажутся на целостности минерализованного слоя: он может сужаться и расширяться, крошиться, отделяться, растворяться и т.д. Кроме того, фотофиксация и зарисовка, которые традиционно выполняются археологами на этапе до начала консервации, могут занять некоторое время, которого может оказаться достаточно для частичного разрушения материала.

Анализ состояния предмета и наличие в нем металлического остатка требуют проведения рентгенографического исследования, провести которое в полевых условиях без специальных условий будет невозможно. Тем не менее, при соблюдении требований организации консервационной лаборатории в условиях экспедиции такой подход является наиболее желательным. При использовании остальных подходов эффективность дальнейшей лабораторной обработки будет определяться тем, как скоро после извлечения предмета из грунта она началась.

Глава 2. ОБРАБОТКА, КОНСЕРВАЦИЯ И ДОЛГОВРЕМЕННОЕ ХРАНЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ

В настоящей работе объект консервации рассматривается как Открытая система. Любое воздействие на эту систему приводит к изменению в ней равновесия. В реставрационно-консервационном комплексе всегда существуют плохо контролируемые и зачастую непредсказуемые факторы риска. Суммирующее воздействие этих факторов в той или иной степени отрицательно влияет на результат обработки материала. Задача обработки материала – добиться в системе состояния относительного равновесия; а задача консервации – изолировать систему от внешних воздействий. Полная изоляция объекта консервации от воздействия внешней среды всегда желательна, но на практике труднодостижима либо недостижима вовсе. Равно как недостижима полная остановка всех разрушающих процессов внутри материала. Тем не менее, в определенной степени достижимо замедление скорости протекания окислительно-восстановительных и энергообменных процессов, а также минимизация концентраций внутри материала веществ, участвующих в химических реакциях, с последующей изоляцией контакта поверхности материала с окружающей средой в достаточной степени газо-, влаго- и энергонепроницаемыми покрытиями. Иными словами, стабилизировать и законсервировать материал по абсолютному показателю не представляется возможным. Разрушение предмета неизбежно, возможно лишь снизить скорость разрушения настолько, насколько это возможно, чтобы отложить на долгое время потребность повторного реставрационно-консервационного вмешательства.

Процесс консервации материала железных археологических предметов включает в себя несколько этапов, которые в самом общем виде имеют следующую последовательность: (1) очистка (раскрытие) предмета; (2) дехлорирование предмета; (3) удаление влаги; (4) консервация предмета; (5) формирование условий для хранения.

2.1. Раскрытие железного археологического предмета

Основная задача любой процедуры консервационного вмешательства заключается в повышении стабильности обрабатываемого

материала. Процесс очистки – важная часть стабилизационного процесса, поскольку загрязнения обладают разрушительным потенциалом, а также могут препятствовать дальнейшей обработке. В случае со стабилизацией материала железных археологических предметов промывочному раствору сложно проникнуть через плотные сцементированные остатки почвы или кальциевые отложения вглубь продукта коррозии, для того чтобы достигнуть границы между минерализованным слоем и остатками металлического железа – области концентрации очагов континуума хлорсодержащих соединений. Однако часто случается так, что слой продукта коррозии необходимо сохранить, поскольку многие железные предметы минерализованы настолько сильно, что представлены только продуктами коррозии. В сущности, любой археологический материал имеет комплекс характерных только для него особенностей, к числу которых относится и то, каким образом и чем он загрязнен. С позиции реставратора загрязнением может считаться материал, который находится (тут мы позволим себе для простоты изложения выразиться несколько примитивно) в «случайном» для него месте. Так, например, если этот материал не является частью объекта или же продуктом его разрушения, т.е. появляется в результате смешивания с оригинальным материалом (например, это может быть сажа, жиры, пятна, консервационные покрытия, заполнители и пр.), этот материал находится в «ненужном» для него месте. Так, например, пыль, как правило, является легкоудаляемым загрязнением. Использование кисти, тряпки или продувки вполне достаточно. Исключение составляют те предметы, поверхность которых испещрена трещинами и порами. В таком случае пыль может скапливаться на такой рельефной поверхности и при взаимодействии со влажным воздухом иметь несколько иную природу сцепления с поверхностью, следовательно, при удалении такого загрязнения потребуются растворы. Твердость пыли зависит от природы ее образования. Однако если это материал, образование которого стало следствием физического и химического превращения оригинального материала вследствие взаимодействия с внешней средой (например продукт коррозии), то решение удалять или оставлять подобное загрязнение уже обладает некоторой субъективностью.

В процессе очистки материала от загрязнения удаляется и часть материала предмета. Существует множество вопросов, которые влияют на принятие решения о глубине расчистки. Среди них – во-

просы реставрационной этики и вопросы исторического характера. Наука по данному вопросу не дает однозначного ответа и не отбихает у консерватора ответственности за принятые решения, она все-го лишь предлагает варианты, инструментарий и указывает на веро-ятные последствия вмешательства или невмешательства. Сталкива-ясь с необходимостью расчистки, необходимо ответить на следую-щие вопросы:

1. Почему необходима расчистка? Действительно ли это грязь? Необходимо удалить ее во всем объеме или лишь часть? Действи-тельно ли это загрязнение может вызвать разрушение.

2. Обладает ли материал объекта консервации достаточной ме-ханической прочностью, для того чтобы выдержать очистку? Како-вы физические и химические свойства у материала самого предмета и у его загрязнений? Как воздействовать на загрязнение, не воздей-ствуя при этом на предмет?

3. Что станет результатом очистки? Какой внешний вид будет приобретен предметом в результате очистки? Будет ли затронута стабильность материала предмета? Будет ли вообще, и если да, то, по каким причинам и насколько часто предмету в дальнейшем по-требуется повторная очистка?

4. Каким образом возможно очистить предмет? Существуют ли приемлемые способы? На каком принципе основана очистка предмета? Безопасен ли способ очистки для предмета и для опера-тора, который ее осуществляет? Когда и где следует остановиться?

Очищать объект консервации можно различными методами: механическими, абразивными, вибрационными, химическими, тер-мическими, химико-термическими, лазерными и др. Но в абсолют-ном большинстве случаев очистка заключается в механической об-работке с применением таких инструментов, как машина пескост-руйной обработки, ультразвуковой скайлер, микробормашинка и др. Так как методика обращения с инструментами механической очист-ки осваивается исключительно на практике, описывать ее в настоя-щей монографии не имеет смысла.

2.2. Дехлорирование материала железных археологических предметов

Обработка археологических железных предметов представляет собой процесс, протекающий между несколькими неоднородными

средами в системах жидкость-твердое тело. Наибольшее распространение в мировой практике консервации железа получили методы обработки водными щелочными растворами, имеющими рН 11–13. Концентрация анионов Cl^- в минерализованном слое снижается за счет диффузии, при которой анионы из области большей концентрации (металл и продукт коррозии) перемещаются в область более низкой концентрации (промывочный раствор). Суммарный поток диффузии j_Σ складывается из трех потоков [99]: $j_\Sigma = j_d + j_m + j_k$, где j_d – диффузионный поток, j_m – миграционный поток, j_k – конвекционный поток. Интенсифицировать процесс можно повышением температуры, искусственной конвекцией, кавитацией.

В минерализованном слое, сформированном в условиях грунтовой коррозии, анион Cl^- может быть представлен [100] (1) как электрохимически сформированный в процессе коррозии противоион-окисленного железа; (2) как анион химически или физически адсорбированный на поверхности твердого продукта коррозии; (3) как связанный ион, химически или физически скованный внутри матрицы $\beta\text{-FeOOH}$.

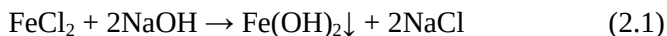
Среди большого числа работ, посвященных обработке железных археологических предметов водными щелочными растворами, следует отметить статью Н.А. Норта и С. Пирсона, опубликованную в журнале «Studies in conservation» в 1978 году [96]. В данной работе авторы применили диффузионную теорию к процессу щелочной обработки археологических предметов, найденных в морской воде. Для предметов, претерпевших длительное пребывание в морской воде, характерна большее исходное содержание хлорида, чем для предметов, находившихся долгое время в грунтовых условиях. Механизм дехлорирования железных археологических предметов из морских сред в водных растворах NaOH и KOH представлен в работе [101]. Кроме того, для предметов из морских сред еще характерна коррозия в присутствии сульфат-редуцирующих бактерий [102, 103]. В соответствии с результатами исследования [96], общее время обработки для таких предметов зависит (1) от пористости коррозионного слоя, (2) от коэффициента диффузии хлорида в коррозионном слое, (3) от толщины коррозионного слоя, (4) от формы обрабатываемого предмета и (5) от исходной концентрации хлоридов в предмете. Из тех факторов, которые важны для определения длительности обработки, только пористость и коэффициент диффузии хлорида (это связанные факторы) могут контролироваться в

процессе обработки, следовательно, на варьировании их параметров следует сосредоточиться при решении задач улучшения методики по показателю завершенности максимально полного удаления хлорида из предмета. Факторы, которые контролируют скорость экстракции хлора, могут сильно меняться. Причем различие в скорости процессов экстракции хлорида будет зависеть не только от различий физико-химических свойств различных сред длительного пребывания предметов, но и в меньшей степени будет проследиваться между различными участками одного предмета. Следовательно, какой бы не был процесс обработки, демонстрируя хороший результат на одном предмете, он может быть не результативен на другом. В качестве критерия оценки результативности применяемого метода настоятельно рекомендуется проводить количественный анализ анионов хлора в отработанном растворе на всех этапах обработки, тем самым имея возможность своевременно варьировать параметры диффузии.

Далее рассмотрим детально процессы, протекающие при обработке железных археологических предметов в водных щелочных растворах.

Водные растворы удаляют свободные хлоридсодержащие соединения с поверхности железа и способствуют [75] частичному удалению анионов Cl^- из туннелей $\beta\text{-FeOOH}$. Анион OH^- имеет ионный радиус 1,34 Å, который меньше ионного радиуса Cl^- (1,81 Å). Таким образом, анионы Cl^- могут быть частично удалены (или замещены) при щелочной обработке, однако полного удаления анионов Cl^- таким методом достичь невозможно [104–106]. Увеличение температуры промывочного раствора приводит к ускорению процесса растворения множества соединений в продукте коррозии, в частности, оксидов, гидроксидов и оксогидроксидов. Повышенная температура способствует расширению продукта коррозии в объеме, как следствие, увеличивается пористость материала [97]. Степень диффузии анионов Cl^- зависит от размера открытых площадей поверхности и от того, насколько хорошо магистрали каналов в продукте коррозии соединены друг с другом [Там же]. Увеличение пористости благоприятно сказывается на пропитке стабилизируемого материала и способности анионов мигрировать из материала в раствор. Периодическое нагревание-охлаждение среды (так называемый метод Органа [11, 107, 108]) улучшает сообщаемость капилляров в минерализованном слое, что в некоторых случаях при-

водит к сокращению времени обработки. Щелочная среда способствует размягчению продукта коррозии, в результате чего улучшается диффузия Cl^- [109]. Параллельно идет образование нерастворимых соединений железа:



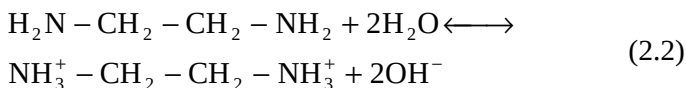
В качестве реагентов для подготовки водных промывочных растворов используются реагенты, образующие избыток гидроксильных ионов, такие как NaOH , $\text{NaOH} + \text{NaCO}_3$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. При подготовке безводного щелочного раствора может быть использован раствор гидроксида лития LiOH на основе этилового спирта [110]. В щелочном растворе хлорид железа переходит в гидроксид железа, а образовавшийся LiCl хорошо растворяется в этиловом спирте и может быть удален за 2–3 обработки.

Эффективность щелочного раствора обуславливается повышенной растворимостью материалов при высоком pH. Сильнощелочная среда оказывает влияние на размягчение и растворение минерализованного слоя и присутствующих в них веществ. Щелочные растворы создают благоприятные условия для пассивации железа [111]. Пассивация железа затруднена либо невозможна при pH 8. При pH 10–12 пассивация идет свободно [112]. Пассивация благоприятно сказывается на процессе диффузии Cl^- , поскольку снижается градиент потенциала ионов Fe^{2+} , т.е. анионы Cl^- не удерживаются катионами железа и свободно удаляются промывкой.

Грязь, масляные загрязнения, жировые образования и другие органические соединения распадаются в щелочных растворах под воздействием омыления. Растворимость почвенных включений резко возрастает при $\text{pH} > 9$. Почвенные наслоения могут быть удалены горячим раствором NaPO_3 [110]. В случаях, когда водные растворы неэффективны, может быть применена очистка в 10%-ном растворе аминосульфоновой кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$, которая растворяет силикатные составляющие, не взаимодействуя с железом и его оксидами.

Щелочная и щелочно-сульфитная обработки проводятся, как правило, при $t = 60^\circ\text{C}$. Дехлорирование может длиться от нескольких месяцев до нескольких дней [104]. Метод несовершенен, поскольку не исключает возможности возобновления коррозионных процессов [96, 97, 113, 114].

Известны методики, в которых в качестве дехлорирующих сред используются растворители на органической основе, например, раствор на основе этилендиамина (рН 11–11,9) [108]. Этилендиамин содержит в себе две аминогруппы – NH₂, разделенные двумя углеводородными цепями. Из-за низкого поверхностного натяжения растворители на органической основе обладают хорошими смачивающими свойствами. В растворенном в воде состоянии аминогруппы – NH₂ взаимодействуют с атомом водорода. Таким образом, в растворе формируются избыточные гидроксильные группы OH[–].



Дехлорирование минерализованного слоя железа в растворе этилендиамина менее эффективно, чем дехлорирование в растворе гидроксида натрия – в раствор переходит значительно меньшая концентрация анионов, но большая концентрация ионов железа [107]. Этилендиамин неэффективен в роли ингибитора в случае, если формирует с железом хелатные соединения – растворимый комплекс [Fe(EN)_x]²⁺ (рис. 2.1). Повышение температуры раствора этилендиамина ускоряет процесс, при комнатной же температуре дехлорирование малоэффективно. Этилендиамин должен быть полностью удален с объекта, поскольку, взаимодействуя в воздухе с CO₂, образует белый порошок NH₂CH₂CH₂NHCOOH [107]. К значительным недостаткам этого метода относятся токсичность этилендиамина и необходимость использования стеклянной посуды.

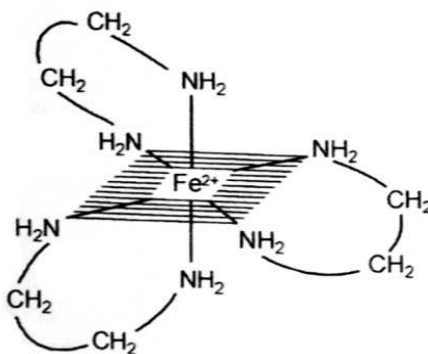


Рис. 2.1. Комплекс [Fe(EN)_x]²⁺

Дехлорирование минерализованного слоя железных археологических предметов, как правило, прекращают при достижении в рабочем растворе концентрации анионов Cl^- менее 20 мг/л. Концентрация хлоридов в отработанном растворе может быть измерена методом потенциометрического титрования с использованием раствора AgNO_3 . Существуют и более точные методы – ион-хроматографический и кондуктометрический. Остаточный хлор в обрабатываемом материале можно определить методом атомно-эмиссионной спектроскопии [107].

Вне зависимости от выбранной обработки необходимо удаление промывкой нерастворимого осадка оксида, металлического порошка, остаточных хлоридов и химических остатков промывочного раствора.

К наиболее поздним работам по теме консервации железных археологических предметов методами водной щелочной обработки можно отнести диссертационное исследование Абдулнасера Аль-Захрани (Abdulnaser A. Al-Zahrani), выполненное под руководством известного в сообществе реставраторов физикохимика Дэвида Уоткинсона (David Watkinson) в 1999 году в университете Кардиф (Cardiff University) [78]. Исследование Аль-Захрани заслуживает отдельного внимания, поскольку посвящено широко дискутируемой в сообществе реставраторов металлов проблеме удаления анионов Cl^- из минерализованного в грунтовых условиях железа классическими для стабилизации железа способами обработки в различных растворах.

2.2.1. Массообмен при обработке железных археологических предметов в щелочных растворах

Проведена серия экспериментов по применению водной щелочной обработки для различных железных археологических предметов. Ниже представлены результаты экспериментов для 11 различных групп объектов, разделение которых на группы выполнено по принципу принадлежности предметов к той или иной археологической коллекции. Как правило, в практике встречается именно такой подход, где предметы, найденные в одном и том же месте, имеют схожие условия долговременного пребывания и комплекс разрушений, следовательно, могут требовать приблизительно равных условий и длительности обработки. Промывку предметов последо-

вательно осуществляли в водных растворах NaOH и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с еженедельной сменой рабочих растворов.

В процессе обработки во всех случаях рабочие растворы окрашиваются в коричневый цвет, наблюдается их помутнение. На дне контейнеров скапливается осадок, содержащий в себе широкий спектр соединений продуктов коррозии железа и аморфный SiO_2 . Окрашивание растворов, их помутнение и выпадение осадка не наблюдаются на 4-й смене растворов. На рисунке 2.2 представлено соотношение максимальных концентраций анионов Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , достигаемое за полный цикл обработки предметов.

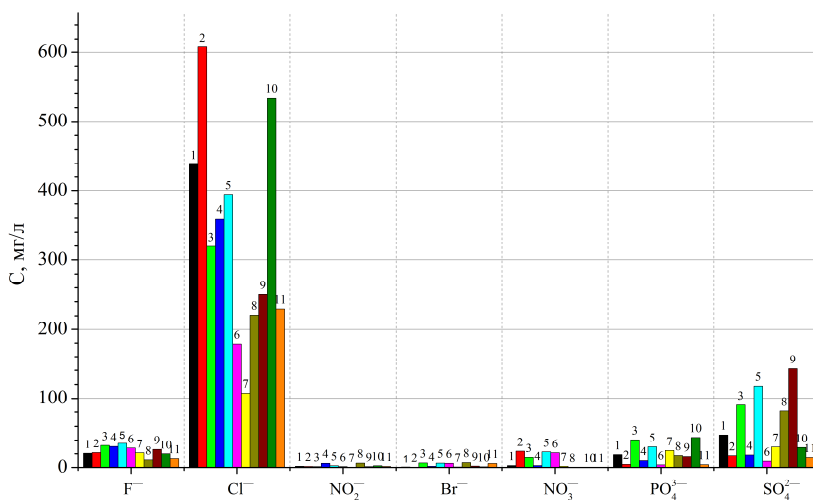


Рис. 2.2. Соотношение максимальных концентраций анионов Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , достигаемых за полный цикл щелочной обработки

Графики кинетики диффузии анионов Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , построенные по результатам хроматографического анализа растворов после обработки в них железных археологических предметов, представлены на рис. 2.3–2.9.

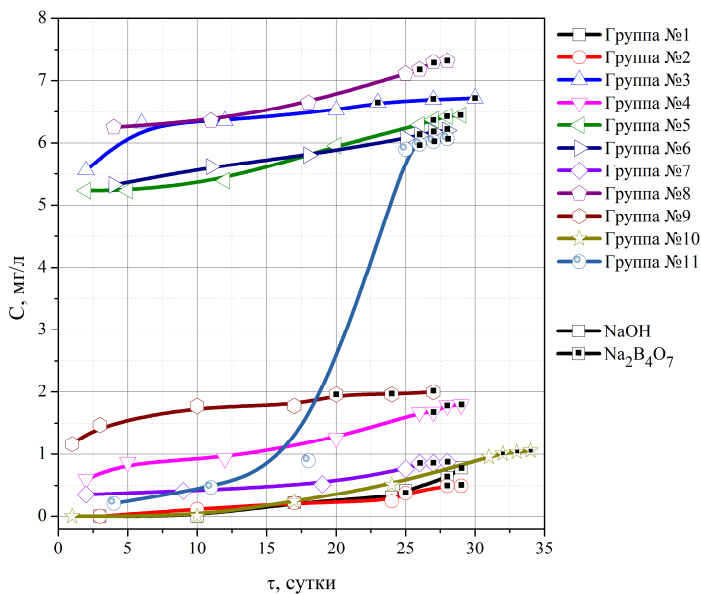


Рис. 2.3. Кинетика массообмена аниона Br^-

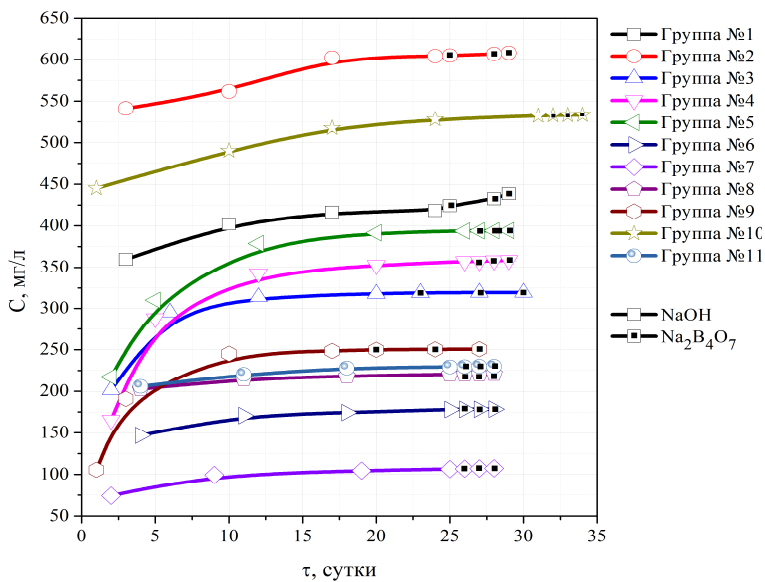


Рис. 2.4. Кинетика массообмена аниона Cl^-

Максимальная концентрация анионов Br^- в отработанном растворе не превышает 7,5 мг/л. Зависимость роста концентрации в процессе обработки описывается функцией, близкой к линейной. Выход анионов из минерализованного слоя железа происходит постепенно, без резких скачков. Исключение составляет обработка предметов группы 11, при обработке которой наблюдается резкий скачок концентрации аниона при смене раствора на 16-е сутки обработки, что связано с растворением внешних коррозионных слоев, вследствие чего рабочий раствор проникает в скрытые полости.

Максимальная концентрация анионов Cl^- не превышает 610 мг/л. Известны примеры [86], когда концентрация Cl^- достигает значений 4000 мг/л. Таким образом, в настоящих исследованиях были обработаны предметы, имеющие минерализованный слой, который содержит в себе относительно низкие концентрации Cl^- . Максимальная концентрация анионов Cl^- вымывается в первую загрузку. Следовательно, максимальные концентрации хлоридов содержатся в поверхностных слоях предметов, их значительные концентрации могут быть удалены на первом этапе обработки.

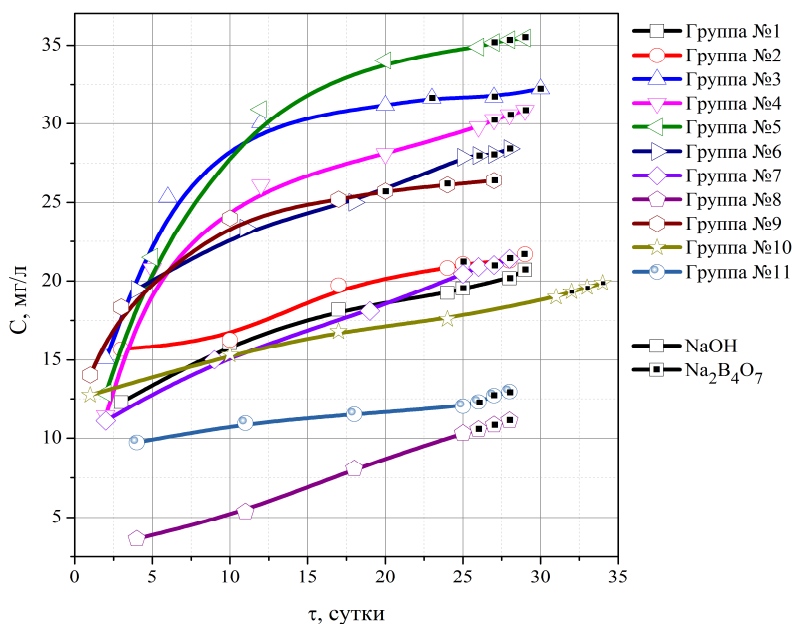


Рис. 2.5. Кинетика массообмена аниона F^-

Максимальная концентрация анионов F^- не превышает значения в 37 мг/л.

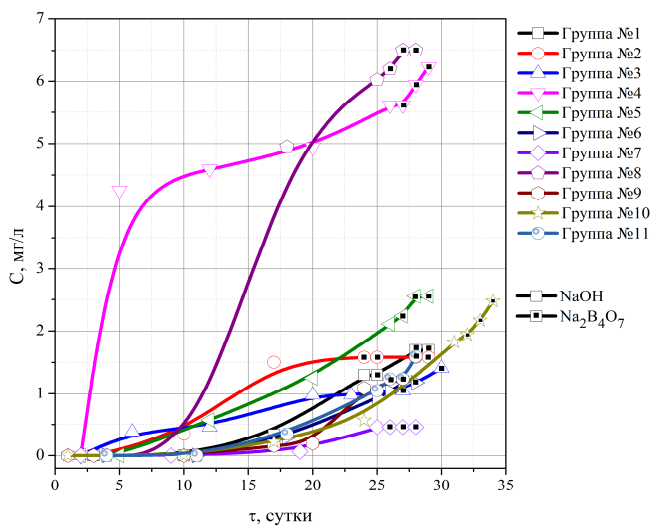


Рис. 2.6. Кинетика массообмена аниона NO_2^-

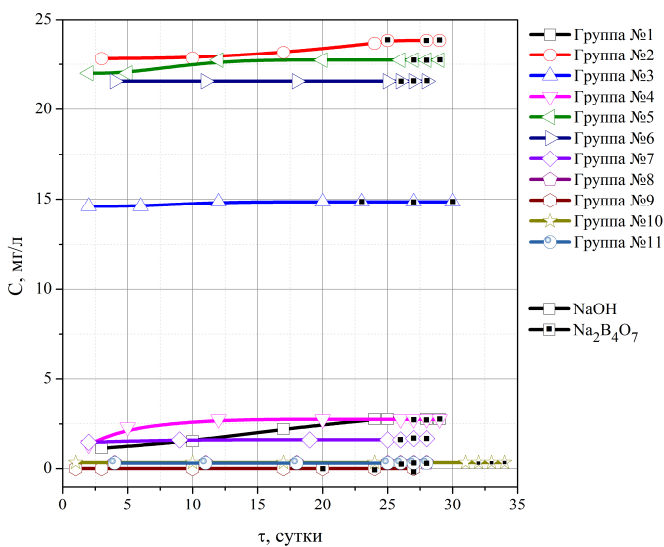


Рис. 2.7. Кинетика массообмена аниона NO_3^-

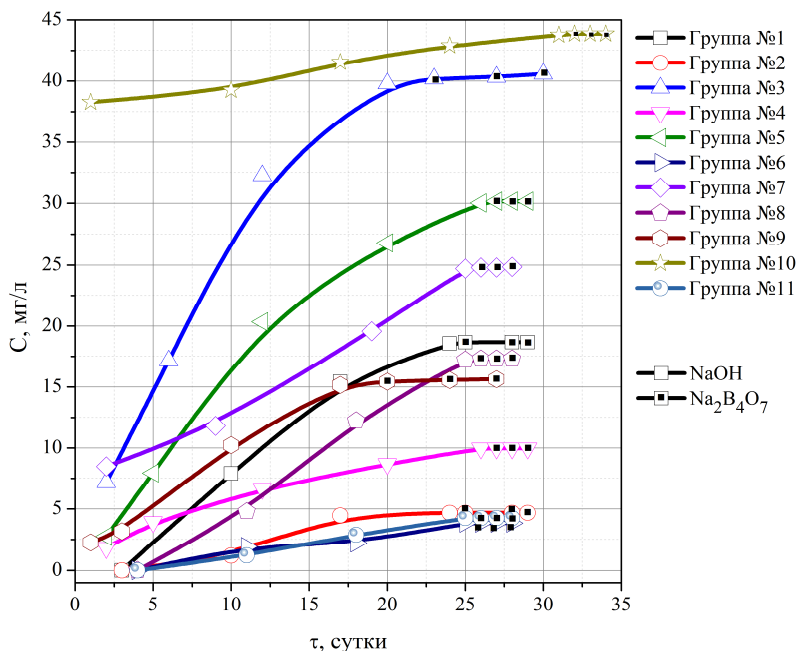


Рис. 2.8. Кинетика массообмена аниона PO_4^{3-}

Максимальная концентрация анионов NO_2^- не превышает значения в 6,5 мг/л. Для групп 4 и 8 наблюдаются резкие скачки концентрации. Максимальная концентрация анионов NO_3^- не превышает значения в 27 мг/л. При этом в 6 из 11 случаев, как видно из кинетического графика, насыщение раствора анионами NO_3^- происходит уже после первой смены промывочного раствора. В остальных же случаях последующая концентрация диффундирующего аниона столь мала, что ей можно пренебречь, считая промывку условно завершённой уже после первого погружения.

Максимальная концентрация анионов PO_4^{3-} не превышает значения 44 мг/л. При этом на первых этапах обработки наблюдается значительно меньший выход анионов из минерализованного слоя железа в раствор, чем при последующих обработках. Это связано с размягчением поверхностных коррозионных слоев промываемых

предметов и с «раскрытием» закупоренных участков засолённости под внешними слоями.

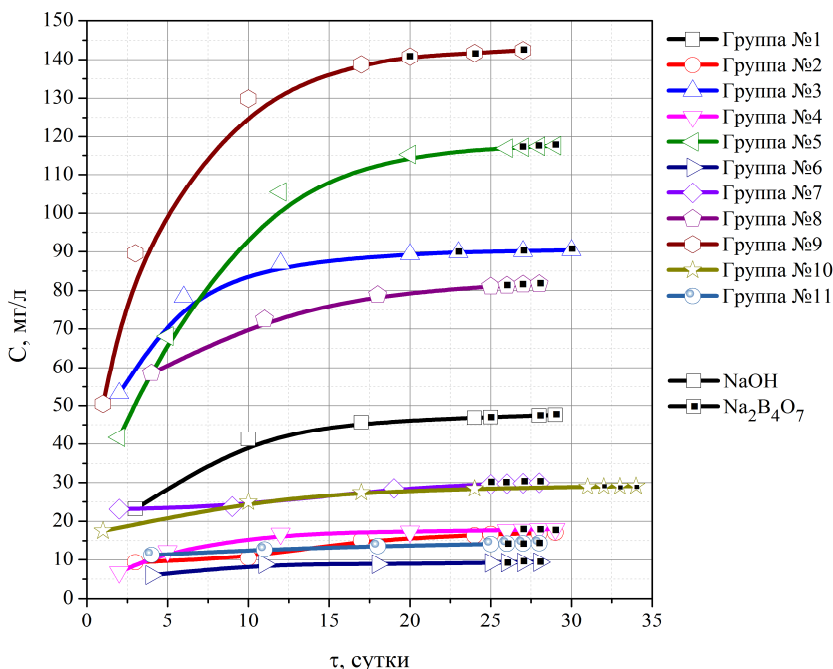
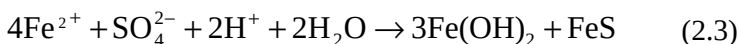


Рис. 2.9. Кинетика массообмена аниона SO_4^{2-}

Максимальная концентрация анионов SO_4^{2-} не превышает значения 143 мг/л. При этом в случае если общая концентрация SO_4^{2-} в минерализованном слое мала, менее 30 мг/л, то требуемые значения достигаются уже на 15-е сутки обработки. Концентрация аниона SO_4^{2-} в растворах загрузок 2 и 3 не превышает, но может достигать приблизительно равных концентраций с раствором загрузки 1.

Анализируя вышепредставленные графики кинетики диффузии, можно вывести ряд закономерностей, в целом характерных для процесса щелочной обработки. Общее солесодержание минерализованного железа по результатам анализа рабочего раствора определяется общим солесодержанием воды и характеризуется в большей степени высокими концентрациями хлоридов и сульфатов и в

меньшей степени фосфатов и фторидов. Для обработки на первых этапах загрузки характерны высокие концентрации анионов Cl^- и SO_4^{2-} . Для Br^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} характерны скачки концентраций диффундировавших в промывочный раствор анионов на протяжении всего процесса обработки. Общие концентрации диффундировавших в раствор анионов Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- сравнительно малы. Следует отметить, что вопросу дехлорирования железных археологических предметов в литературе уделяется достаточно пристальное внимание, а вопрос десульфатирования, как правило, не обсуждается. Сульфаты увеличивают солесодержание и снижают удельное сопротивление водных растворов, они косвенно включаются в цикл сульфатвосстанавливающих бактерий и в расширение биологической коррозии, ведущие к образованию различных коррозионных продуктов, в общем виде:



Вероятнее всего, наибольшие концентрации сульфатов могут быть установлены в процессе обработки железных предметов, найденных в заболоченных почвах, где их концентрации могут превышать концентрации хлоридов. В целом тенденция, наблюдаемая при дехлорировании, такова, что при обработке железных предметов, найденных в грунтах (незаболоченных), оценивая завершенность процесса, можно ориентироваться на достижение минимальных концентраций анионов Cl^- . Графики кинетики массообмена на последних стадиях обработки выходит на стационар. Исключение здесь составляют NO_3^- и частично F^- и Br^- . Указанные анионы могут стимулировать коррозию, однако максимальные концентрации и рост концентраций в промывочном растворе на последних стадиях обработки столь малы, что содержанием этих анионов можно пренебречь.

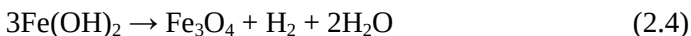
Критерий оценки завершенности процесса по показателю pH. В процессе обработки осуществлялось измерение показателя pH рабочего раствора. На двух первых загрузках при обработке может происходить достаточно сильное снижение показателя pH. В некоторых случаях снижение происходит всего на 1–2 единицы, в некоторых же – более чем на 7 единиц. Это говорит о необходимости сокращения длительности обработки предметов на первых этапах, поскольку столь значительное увеличение кислотности среды мо-

жет негативно сказаться на физическом состоянии предмета и привести к потере материальной субстанции. С каждой новой сменой промывочного раствора наблюдается снижение интенсивности ионообменных процессов для ионов H^+ и OH^- между материалом обрабатываемого археологического предмета и промывочной средой. Снижение интенсивности диффузии анионов гидроксильной группы, в первую очередь, связано со снижением интенсивности пассивации поверхности железа, в результате которой образуются нерастворимые соединения – гидроксиды железа. На седьмой и восьмой смене промывочного раствора для 8 из 11 случаев значения pH изменяются в пределах сотых долей. Следовательно, показатель pH может использоваться в качестве оценки условной завершенности процесса по критерию завершенности пассивации железа. Процесс пассивации можно считать условно завершенным тогда, когда pH промывочного раствора до начала обработки и после изменяется в пределах сотых долей.

К важной технологической особенности процесса обработки относится необходимость герметизации контейнера. В случае нарушения герметичности контейнера происходит снижение pH раствора за счет образования карбонатов и гидрокарбонатов, которые являются продуктами реакции угольной кислоты, образующейся в растворе за счет растворения углекислого газа CO_2 .

2.2.2. Образование магнетитной пленки на металлической поверхности

Поверхность некоторых объектов на небольших участках (не более 10 мм^2) в процессе обработки изменяет цвет, приобретая железо-черный глянцевый оттенок, который, по цветовой шкале Манселла [76], для качественной визуальной оценки минерализованного железа соответствует магнетиту. Взятый соскобом образец был проанализирован на фазовый состав. Анализ показал наличие фазы октаэдрического Fe_3O_4 . Образование черной магнетитной пленки на поверхности железа объясняется тем, что при температуре в диапазоне $100\text{--}200^\circ\text{C}$ как в присутствии кислорода, так и без него гидроксид железа (II) способен превращаться в промежуточный продукт окисления – магнетит Fe_3O_4 :



Однако процесс обработки сопровождается нагревом среды в условиях нормальных температур (50–60 °С), а не субкритических. По своей природе гидроксид железа (II) нестабилен, в зависимости от температуры и химического состава среды он подвергается превращениям, которые определяют защитные свойства образованной пленки. Образование магнетитной пленки в водной щелочной среде (рН 12–13) объясняется снижением растворимости кислорода в растворе с повышением температуры, в результате чего в обедненной кислородом среде происходит превращение гидроксида железа (II) в термодинамически стабильный оксид железа. Образованная пленка имеет хорошее сцепление с поверхностью, плохо удаляется механически и обладает высокой стойкостью к растворению не только в нейтральных, но даже в слабокислых средах, т.е. образованная пленка может быть охарактеризована как барьер для агрессивных реагентов внешней среды.

2.2.3. Влияние степени минерализации железного археологического предмета на процесс дехлорирования

Результаты кондуктометрических исследований рабочих растворов на предмет содержания анионов концентрации Cl^- представлены в табл. 2.1–2.4 и в графическом виде на рис. 2.10–2.13, в том числе на рисунке 2.14 для отдельных групп объектов, с различной степенью минерализации.

Таблица 2.1

Снижение концентрации Cl^- в процессе щелочной обработки для предметов категории 1 ($\rho = 7\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$)

За- груз- ка, №	C_{Cl^-} , мг/л									
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}
1	40,62	58,63	35,96	112,41	60,3	45,63	96,45	67,15	93,36	74,12
2	8,45	6,32	9,14	4,36	2,36	5,78	6,93	3,78	4,21	9,43
3	2,15	3,13	3,47	2,69	2,00	2,19	1,74	2,60	2,40	5,23
4	1,96	1,74	2,69	2,10	1,83	1,92	1,71	2,21	2,01	3,21

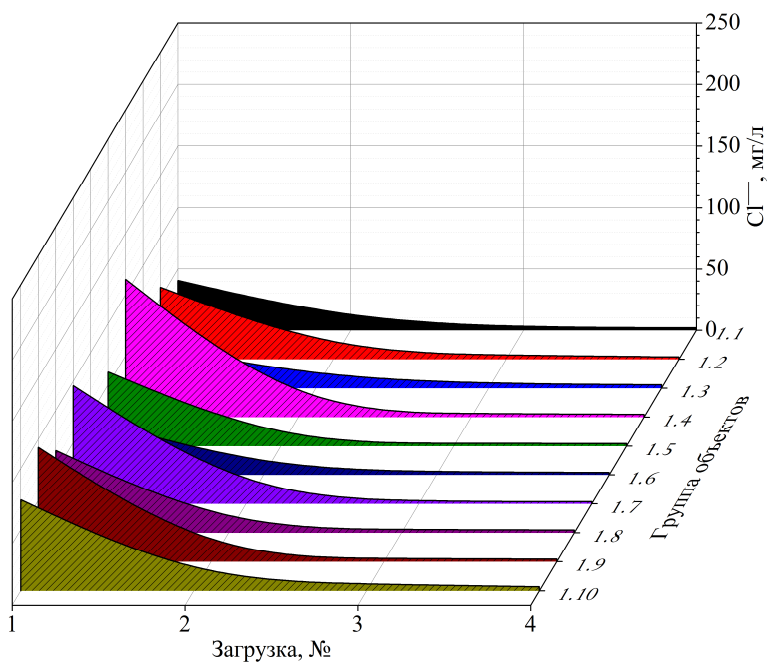


Рис. 2.10. Снижение концентрации Cl^- в процессе щелочной обработки для предметов категории 1 ($\rho = 7\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$)

Таблица 2.2

Снижение концентрации Cl^- в процессе щелочной обработки для предметов категории 2 ($\rho = 6\text{--}7 \text{ г/см}^3$)

Загрузка, №	C_{Cl^-} , мг/л									
	Б ₁	Б ₂	Б ₃	Б ₄	Б ₅	Б ₆	Б ₇	Б ₈	Б ₉	Б ₁₀
1	82,30	239,00	231,00	80,80	237,00	77,50	222,00	90,50	235,00	211,00
2	33,30	56,50	19,70	9,09	26,40	34,20	35,50	10,60	66,70	43,05
3	22,40	8,03	47,40	3,66	15,90	6,58	14,90	5,03	16,60	10,26
4	7,78	4,01	24,50	3,62	10,90	2,55	9,80	5,03	5,06	4,17
5	5,76	2,86	5,51	2,36	6,86	1,87	7,63	2,24	3,54	3,02

За- груз ка, №	C_{Cl^-} , мг/л									
	Б ₁	Б ₂	Б ₃	Б ₄	Б ₅	Б ₆	Б ₇	Б ₈	Б ₉	Б ₁₀
6	2,56	1,84	5,62	2,54	5,87	1,35	4,60	2,02	2,09	2,23
7	2,36	2,02	5,03	2,08	5,14	1,36	5,22	2,08	2,01	4,06
8	2,05	1,22	3,37	2,38	4,21	0,87	10,98	1,98	1,78	2,98
9	1,79	12,36	3,27	2,02	3,86	1,37	3,78	2,02	1,56	1,79
10	1,91	6,53	2,26	2,22	3,63	0,77	2,02	1,74	1,49	1,56

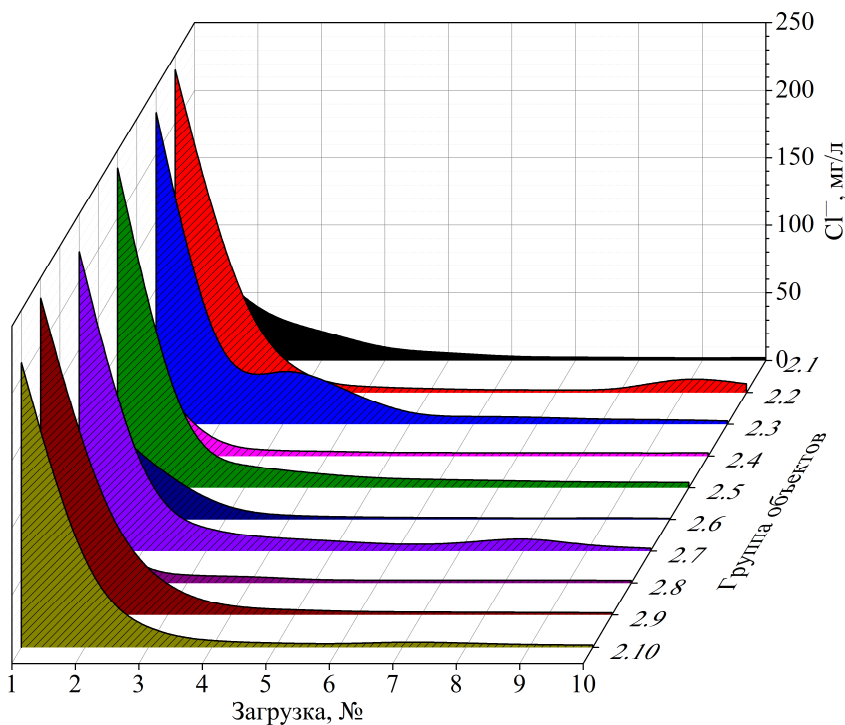


Рис. 2.11. Снижение концентрации Cl^- в процессе щелочной обработки для предметов категории 2 ($\rho = 6-7$ г/см³)

Таблица 2.3

**Снижение концентрации Cl^- в процессе щелочной обработки
и предметов категории 3 ($\rho = 5\text{--}6 \text{ г/см}^3$)**

За- груз ка, №	C_{Cl^-} , мг/л									
	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	B_8	B_9	B_{10}
1	99,56	201,23	155,98	60,45	224,12	79,89	112,98	223,45	71,13	178,36
2	55,36	70,41	32,41	27,15	30,62	31,65	88,45	150,62	51,14	126,12
3	10,23	60,12	25,12	21,64	9,12	25,31	50,12	78,31	30,36	89,36
4	7,32	45,23	9,25	19,32	7,23	5,26	20,32	16,65	8,23	32,15
5	6,78	32,16	10,99	7,45	5,12	15,12	10,32	9,54	5,45	7,23
6	2,32	25,12	5,45	24,56	3,24	5,06	4,21	5,23	3,12	4,12
7	2,45	5,23	4,74	14,97	3,36	7,98	2,69	2,36	2,16	2,31
8	5,14	2,78	3,26	5,65	2,15	6,54	1,90	3,42	2,02	3,89
9	2,36	2,91	1,97	2,56	4,36	2,18	1,90	9,60	2,69	2,48
10	1,90	1,78	1,78	1,91	8,16	1,98	2,98	3,49	1,92	1,98

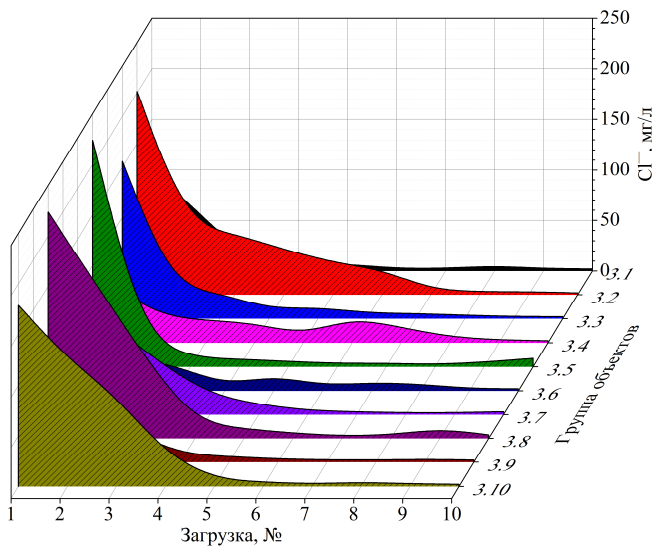


Рис. 2.12. Снижение концентрации Cl^- в процессе щелочной обработки
и предметов категории 3 ($\rho = 5\text{--}6 \text{ г/см}^3$)

Таблица 2.4

**Снижение концентрации Cl^- в процессе щелочной обработки
для предметов категории 4 ($\rho = 3,5\text{--}5 \text{ г/см}^3$)**

За- груз- ка, №	Cl^- , мг/л									
	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_9	Γ_{10}
1	168,45	91,45	210,65	75,45	89,12	215,65	89,45	95,65	145,34	98,56
2	21,45	47,12	66,12	35,41	62,12	60,12	27,15	70,15	50,47	12,45
3	45,98	16,65	78,12	12,53	20,36	120,63	25,12	60,52	29,41	20,36
4	6,12	10,42	15,32	25,15	25,15	26,12	18,45	76,12	21,75	7,12
5	12,45	8,36	19,23	21,43	15,32	15,28	6,24	25,12	7,12	18,36
6	6,23	2,32	5,41	10,12	29,12	7,12	24,56	7,35	29,65	15,47
7	3,24	3,45	3,23	7,12	15,23	9,74	3,41	8,27	10,65	4,19
8	2,54	2,14	3,98	5,19	4,23	4,69	4,73	2,62	5,69	27,98
9	2,01	3,58	3,56	3,12	3,12	2,45	2,41	3,18	2,69	3,47
10	2,12	4,36	2,15	2,36	1,93	5,48	1,87	2,70	2,01	2,14

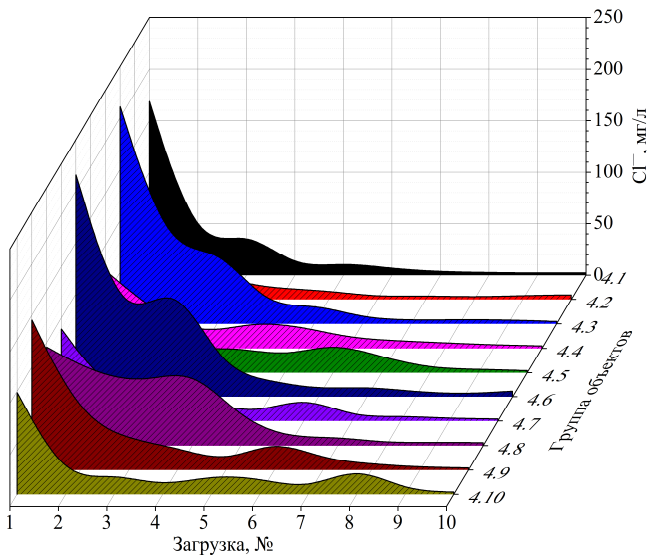


Рис. 2.13. Снижение концентрации Cl^- в процессе щелочной обработки
для предметов категории 4 ($\rho = 3,5\text{--}5 \text{ г/см}^3$)

Исходя из данных, представленных в таблицах и рисунках, наблюдаются две устойчивые тенденции. При обработке предметов, имеющих низкую плотность материала, на второй и третьей загрузках в отработанном водном растворе наблюдается большая концентрация анионов Cl^- , чем в случае с обработкой предметов, представленных металлическим железом.

Минимальные концентрации анионов Cl^- для образцов средней и высокой степени минерализации достигаются после 9 смен промывочного раствора. Таким образом, различие в значениях концентраций диффундировавших на первых этапах загрузки в среду анионов не сказывается на общей продолжительности процесса.

Зависимость среднего значения концентраций анионов Cl^- на различных стадиях дехлорирования образцов, имеющих различную плотность, представлена на рис. 2.14. Результаты по общей концентрации Cl^- для образцов с различной плотностью представлены на рис. 2.15.

Требуемая концентрация анионов Cl^- для образцов категории 2, 3 и 4 (рис. 2.14–2.17) достигается по завершении 10 загрузок, для образцов категории 1 – по завершении 4 загрузок (рис. 2.15).

Объекты категории 1, как правило, представляют собой материал, механически упрочненный на этапе производства. Такой материал под слоем продукта коррозии имеет хорошо сохранившийся металлический сердечник геометрически правильной формы, с четкой границей раздела между продуктом коррозии и остатком металлического железа. В случае, когда поверхность сердечника рассматривается как оригинальная поверхность, представляется возможным удалить продукт коррозии, оставив только его магнетитный слой, что приводит к существенному сокращению продолжительности дехлорирования.

При корреляции данных по 10 группам объектов (рис. 2.15) наблюдается ярковыраженная тенденция у объектов категории 2, 3 и 4 к возрастанию концентрации анионов на загрузках со второй по шестую.

Интенсивность диффузионного процесса на первых загрузках объясняется высокой концентрацией анионов Cl^- на поверхности и во внешних слоях продуктов коррозии. Концентрация хлоридов зависит от среды захоронения и может достигать значений в несколько тысяч мг/л. Механическая обработка с последующей про-

мывкой в ультразвуковой ванне приводит к снижению концентрации аниона Cl^- на поверхности и во внешних слоях материала.

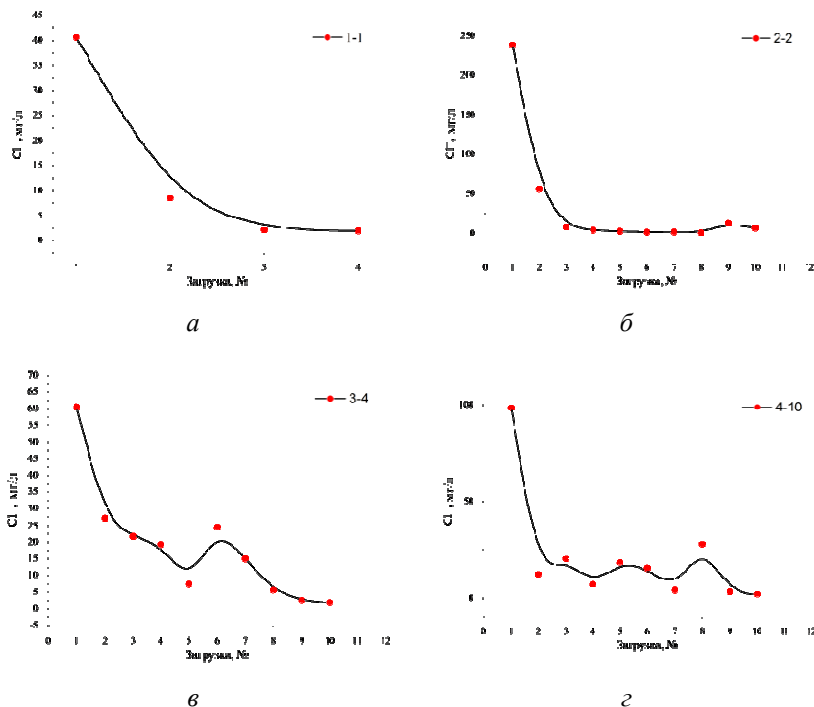


Рис. 2.14. Зависимость концентрации ионов хлора от текущего этапа загрузки для образцов с различной плотностью: а – категория 1 ($\rho = 7-7,8 \text{ г/см}^3$); б – категория 2 ($\rho = 6-7 \text{ г/см}^3$); в – категория 3 ($\rho = 5-6 \text{ г/см}^3$); г – категория 4 ($\rho = 3,5-5 \text{ г/см}^3$)

Повышение кислотности на первых этапах обработки объясняется характерным для щелочной среды растворением продуктов коррозии и омылением остатка почвы. Снижение градиента потенциала ионов Fe^{2+} в щелочной среде создает благоприятные условия для пассивации железа и, соответственно, свободного удаления анионов с замещением их на ионы гидроксильной группы OH^- .

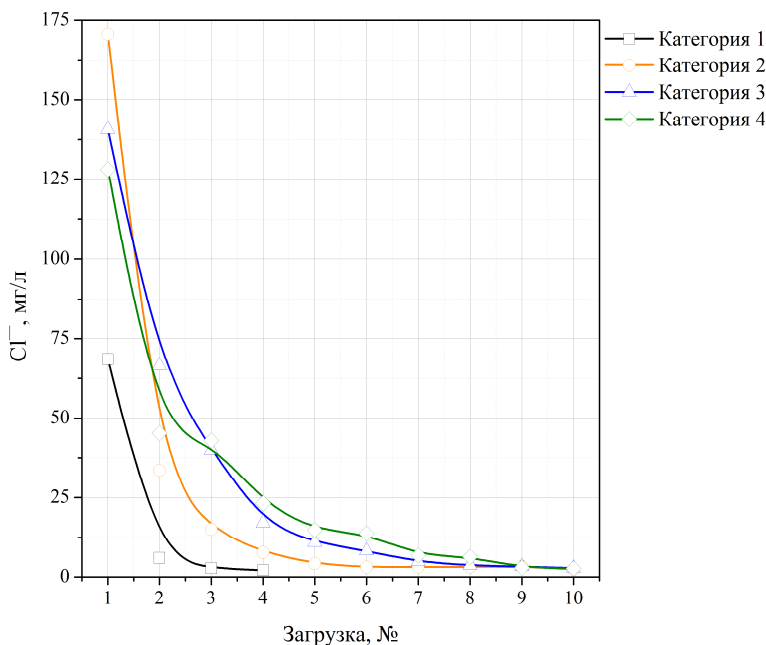


Рис. 2.15. Зависимость среднего значения концентраций анионов Cl^- на различных стадиях дехлорирования образцов, имеющих различную плотность (категория 1 – $\rho = 7\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$; категория 2 – $\rho = 6\text{--}7 \text{ г/см}^3$; категория 3 – $\rho = 5\text{--}6 \text{ г/см}^3$; категория 4 – $\rho = 3,5\text{--}5 \text{ г/см}^3$)

Доступ рабочего раствора к глубинным участкам продукта коррозии на первых этапах обработки ограничен или затруднен. Пористость материала увеличивается по мере размягчения продукта коррозии и удаления остатков почвы, блокирующих доступ рабочего раствора в канальную систему коррозионных слоев. В результате становится возможным удаление хлоридов из глубинных участков, имеющих повышенную концентрацию $\text{FeCl}_x \cdot \text{FeOON}$ и FeOON . В таких случаях на графиках диффузионной кинетики наблюдаются скачки концентраций. Скачки концентраций являются следствием высвобождения анионов из закрытых участков в объеме продукта коррозии. При неполном удалении анионов из канальной системы скопившиеся в ней хлоридсодержащие соединения могут стать причиной дальнейшей нестабильности материала. Термическая сушка приведет к растрескиванию коррозионных слоев, чем будет обеспе-

чен доступ кислорода и влаги к закрытым областям. В будущем это может стать причиной нестабильности материала и приведет к необходимости повторной консервации. Таким образом, несмотря на то, что контрольные замеры для образцов средней и высокой степени минерализации демонстрируют завершенность обработки, завершенность процесса может быть лишь условной. При этом, чем меньше значение плотности материала, тем большая концентрация анионов Cl^- диффундирует в раствор на первых загрузках и тем более вероятны скачки концентраций как на начальных, так и на завершающих стадиях обработки. Здесь можно дать рекомендацию после достижения требуемой концентрации анионов Cl^- выдерживать предмет в растворе еще несколько загрузок. Однако для того, чтобы подтвердить завершенность обработки, следует применить несколько отличный по своему физико-химическому воздействию метод. Так, обработка в деионизированной воде в обычных условиях отличается низкой скоростью протекания массообменных процессов и определяется величиной поверхности соприкосновения реагирующих компонентов. Для интенсификации процессов массообмена необходимо воздействие на поверхность раздела жидкости и твердого тела при одновременном разрушении (смывании) пограничного слоя (между жидкой и твердой фазой), например, кавитационными потоками или сверхтонким диспергированием, достижениями УЗ-колебаниями, что приводит к увеличению межфазной поверхности реагирующих элементов. Кипячение промывочных растворов не рекомендуется, поскольку процесс парообразования в жидкости может привести к разрушению хрупких участков стабилизируемого предмета. Следует указать на невозможность осуществления декомпозиции структуры оксигидроксидов кипячением с замещением анионов Cl^- . Такой метод несостоятелен, что подтверждается проведенными в рамках настоящей работы исследованиями, а также литературными данными [107]. $\beta\text{-FeOOH}$ относится к форма-селективным неорганическим ионообменникам [74], имея при этом два типа обменных областей: туннельные участки и поверхностные участки. Поверхностные области легко подвергаются ионообменным процессам при сравнительно низких температурах (55 °С). Совершенно очевидно, что ионы хлора, адсорбированные на поверхности $\beta\text{-FeOOH}$, подвижны и могут быть полностью или частично удалены в результате замещения при обработке. Известно, что анионы Cl^- (анионный радиус $r_{\text{ион}} = 1,81 \text{ \AA}$) могут быть замеще-

ны в туннельной структуре при температурах, близких к комнатной, на анионы OH^- , имеющие меньший ионный радиус ($r_{\text{ион}} = 1,37 \text{ \AA}$) [84]. Однако такой процесс если и возможен на практике, то, скорее всего, лишь при протекании параллельного процесса старения $\beta\text{-FeOOH}$. При температурах, близких к нормальным, $\beta\text{-FeOOH}$ демонстрирует довольно устойчивые свойства. Экспериментально установлено, что длительная обработка измельченного (менее 250 мкм) продукта коррозии в 1 М водном растворе NaOH приводит к существенному снижению интенсивности пиков оксида кремния на дифрактограмме.

На процесс удаления (растворения) фазы SiO_2 влияют такие факторы, как обработка щелочью, а также температура раствора и длительность обработки. На рисунке 2.16 представлена фазовая дифрактограмма обработанного щелочным раствором на режиме $t = 80^\circ\text{C}$, $\tau = 24 \text{ ч}$ порошка продукта коррозии, собранного с более чем 100 реальных археологических объектов. Установлено, что по мере снижения интенсивности фазы SiO_2 увеличивается интенсивность фазы $\beta\text{-FeOOH}$. По всей вероятности, в щелочной среде $\beta\text{-FeOOH}$ не только оказывается свободным от адсорбированных анионов, но и на его определение в составе порошковой фракции влияет загрязнение SiO_2 .

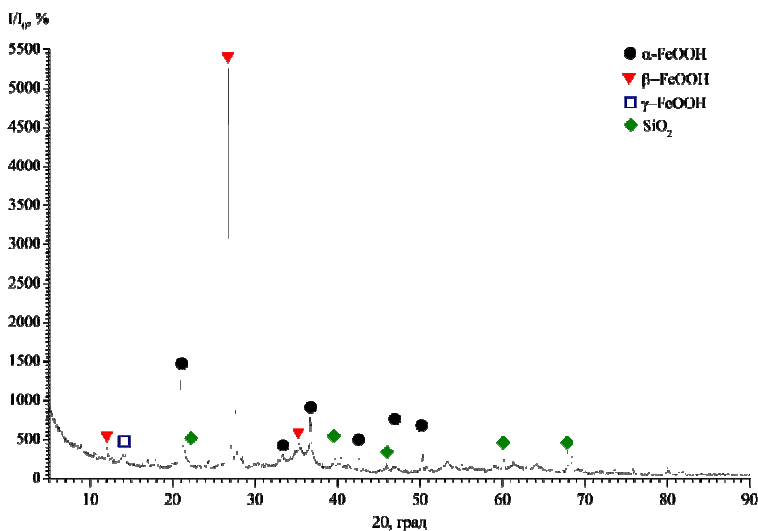


Рис. 2.16. Дифрактограмма порошка продукта коррозии после обработки в 1 М водном растворе NaOH при $t = 80^\circ\text{C}$ и $\tau = 24 \text{ ч}$

В рамках проведенных в настоящей работе экспериментов на этапе смены растворов обработка предметов осуществлялась в ультразвуковой ванне Branson 8510 Ultrasonic Cleaner на режимах $\nu = 10\text{--}40$ кГц, $t = 25$ °С, $\tau = 20$ мин в растворе 0,01 М водного NaOH. Экспериментально установлено, что по условному завершению процесса дехлорирования материала, когда концентрация вышедших в промывочный раствор анионов хлора достигает границ допустимых измерений кондуктометра, дальнейшее использование на последующей стадии обработки ультразвуковой ванны позволяет дополнительно вывести в промывочный раствор от 4 до 40 мг/л СГ.

Ультразвуковая (УЗ) кавитация в промывочном растворе вызывает ускорение массообменных процессов. Ультразвуковой капиллярный эффект ускоряет удаление анионов хлора и повышает полноту их удаления. Применение ультразвука в десятки раз повышает эффективность стабилизирующей обработки и сохранность экспонатов [115]. Это легко объясняется тем, что УЗ волна, проходя через жидкость, создает зоны сжатия и зоны разряжения. УЗ кавитация порождает большое количество эффектов второго порядка, которые, в свою очередь, обеспечивают интенсификацию протекающих технологических процессов. В жидкости возникают такие физико-химические явления, как интенсивное перемешивание, переменное движение частиц, разделение молекул и ионов с различной массой, искажение формы волны и капиллярно-акустические эффекты. Оказывается верным предположение, что УЗ кавитация, вызывая локальные сильные гидродинамические возмущения в жидкости, может привести к разрушению поверхности обрабатываемого сильно-минерализованного предмета в области, где поверхность граничит с кавитирующей жидкостью. По всей видимости, эффект диспергирования плотного продукта коррозии на границе твердое тело–жидкость приводит к чисто механическому разрушению поверхности. Возникающая под действием колебаний в жидкости кавитация и сопровождающие ее микротоки, звуковое давление и звуковой ветер воздействуют на пограничный слой и «смыывают» его. Таким образом, устраняется сопротивление переносу реагирующих веществ и интенсифицируется технологический процесс. Следует, однако, учесть, что при увеличении интенсивности ультразвука растет максимальный размер пузырьков, они не успевают захлопнуться за полупериод волны и из-за этого скорость звукохимической реак-

ции может уменьшаться, в то время как рост пузырьков может оказать негативное влияние на физическое состояние предмета.

Экспериментально установлено, что для железных археологических предметов, имеющих плотность $\rho > 4 \text{ г/см}^3$, видимых физических разрушений не происходит. Для предметов с меньшей плотностью наблюдается отслаивание минерализованного материала с дальнейшим выпадением в осадок. Особенно губительное воздействие такой вид обработки оказывает на различные участки предметов, состоящих из нескольких материалов, например, на участки, имеющие инкрустацию, серебрение и пр.

Общая концентрация удаленных при обработке анионов хлора для предметов, имеющих различную степень минерализации, сведена в табл. 2.5 и представлена в графическом виде на рис. 2.17. Прослеживается ярковыраженная тенденция, согласно которой предметы по своей удельной плотности близкие к плотности металлического железа ($\rho = 7\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$), содержат малые концентрации хлоридов. А предметы, которые в данной работе классифицируются как средне- или высокоминерализованные, могут содержать различные концентрации хлоридов.

Таблица 2.5

Суммарная концентрация анионов Cl^- в промывочном растворе для образцов с различной плотностью

№	Группа образцов			
	Категория 1	Категория 2	Категория 3	Категория 4
1	53,18	162,21	193,42	270,59
2	69,82	334,37	446,97	189,85
3	51,26	347,66	250,95	407,77
4	121,56	110,77	185,66	197,88
5	66,49	319,77	297,48	265,70
6	55,52	128,42	180,97	467,28
7	106,83	316,43	295,87	203,39
8	75,74	123,24	502,67	351,68
9	101,98	335,83	178,22	304,78
10	91,99	284,12	448,00	210,10
Ср. зн.	79,437	246,282	298,021	286,902

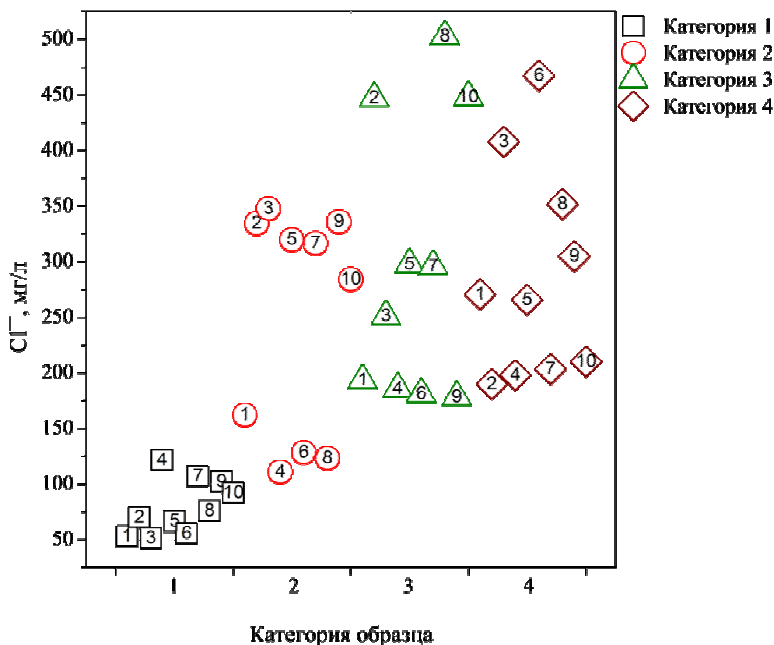


Рис. 2.17. Общая концентрация анионов Cl^- для образцов с различной плотностью (категория 1 – $\rho = 7\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$; категория 2 – $\rho = 6\text{--}7 \text{ г/см}^3$; категория 3 – $\rho = 5\text{--}6 \text{ г/см}^3$; категория 4 – $\rho = 3,5\text{--}5 \text{ г/см}^3$)

Длительность процесса дехлорирования образцов, которые хранились не более 2 месяцев, составила порядка 30 дней. По результатам хранения в течение 6 месяцев (в законсервированном акриловыми смолами состоянии) порядка 12% всех предметов демонстрировали свою нестабильность в той или иной степени. На поверхности предмета наблюдалось появление вторичных очагов коррозии с соответствующими физическими разрушениями и нарушением целостности пленки консервационного материала.

2.2.4. Другие методы обработки

В литературе описаны электрохимические методы удаления хлоридов при обработке железных археологических предметов электролитическим и гальваническим восстановлением в щелочных средах [57], представлены данные по так называемому электрохи-

мическому мониторингу в процессе хранения предметов [116–118] и по применению пульсирующих токов [119]. Электрохимические методы очень эффективны для обработки материала с целью придания ему стабильности, но при этом они плохо контролируются и, таким образом, могут представлять потенциально серьезную опасность. В связи с этим в данной монографии принято решение эти методы не описывать. Такое же замечание справедливо и для плазменной обработки, которая также применяется в реставрационных и консервационных задачах и описана в ряде научных публикаций [120–124]. Помимо этого, в литературе встречается описание альтернативного многообещающего метода стабилизации археологического железа с использованием бактерий [125], но этот метод к настоящему моменту плохо изучен.

2.3. Термическая обработка

Термическая обработка железных археологических предметов как метод приводится в ряде работ [11,126]. В частности, в работе профессора М.В. Формаковского «Консервация и реставрация музейных коллекций» [11] приведены методы, позволяющие использовать термическую обработку в целях очистки предметов от продуктов коррозии. При нагревании железа до температур выше температуры красного каления из-за несогласованности коэффициентов термического расширения происходит неравномерное расширение металлического железа и продуктов его коррозии. Железные окислы имеют меньший коэффициент расширения, чем металлическая сердцевина. Таким образом, чередование нагрева и охлаждения может привести к частичному отделению слоя продуктов коррозии от остатков металлического железа. Воздействие на предмет высокой температурой может использоваться в качестве метода обработки археологического железа. Однако следует понимать, что археологический предмет является ценным источником технологической информации. Технологический портрет предмета – это, в том числе, и та информация, которую можно получить методом металлографии. Воздействие на предмет высокими температурами может лишить предмет его исходной структуры. Поэтому метод термической обработки требует деликатного подхода, а высокие температуры использовать не желательно.

2.3.1. Термическая декомпозиция β -FeOОН

Разработка методов консервации, основанных на термической обработке, требует установления режима термической декомпозиции β -FeOОН. Термическая декомпозиция при 600°C синтезированного в лабораторных условиях β -FeOОН описана в работе [86]. Определенный интерес представляет термическое поведение β -FeOОН в смешанном состоянии с прочими продуктами коррозии, характерными для железного археологического предмета. На рисунке 2.18 представлены результаты термогравиметрического анализа образца β -FeOОН, полученного гидролизом.

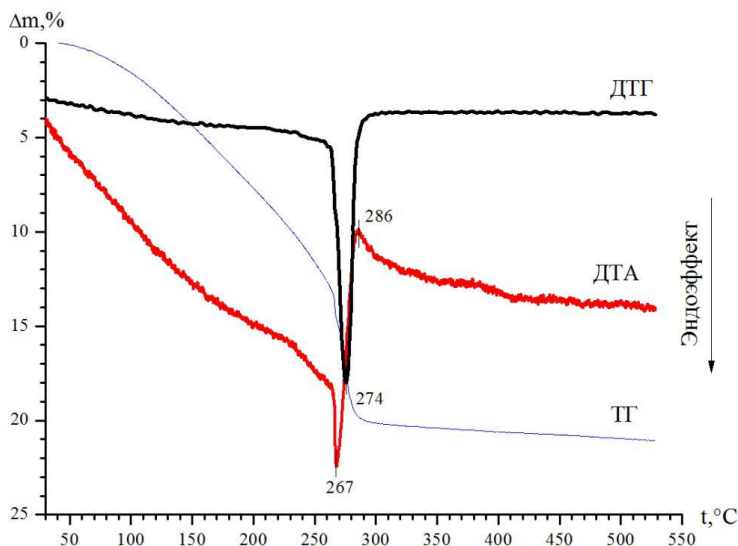


Рис. 2.18. Термогравиграмма¹ β -FeOОН

На кривой ТГ наблюдается постепенное снижение массы нагреваемого образца. Снижение массы обусловлено дегидратацией β -FeOОН в результате испарения физически связанной воды. На кри-

¹ Термогравиграммы сняты на дериватографе Q-1500 системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey фирмы «МОН» (Венгрия) (точность определения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$). Исследование проводили на воздухе в платиновом тигле при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до предельной температуры 1000°C .

вой ДТА наблюдается один яркий эндотермический эффект (при 267°C), который соответствует началу процесса декомпозиции кристалла β -FeOОН, и один экзотермический эффект (при 286°C), который соответствует завершению фазового перехода β -FeOОН $\rightarrow$ α -Fe₂O₃. Эндотермический эффект достаточно близок по своему температурному значению к данным, представленным в различных литературных источниках при отклонении менее 10°C. Резкий эндотермический эффект свидетельствует о том, что дегидроксиляция β -FeOОН не является продолжительным процессом. На кривой ДТГ эндотермический эффект наблюдается при 274°C. На рисунке 2.19 представлена фазовая рентгенограмма конечного продукта термического воздействия (550°C) на порошок β -FeOОН.

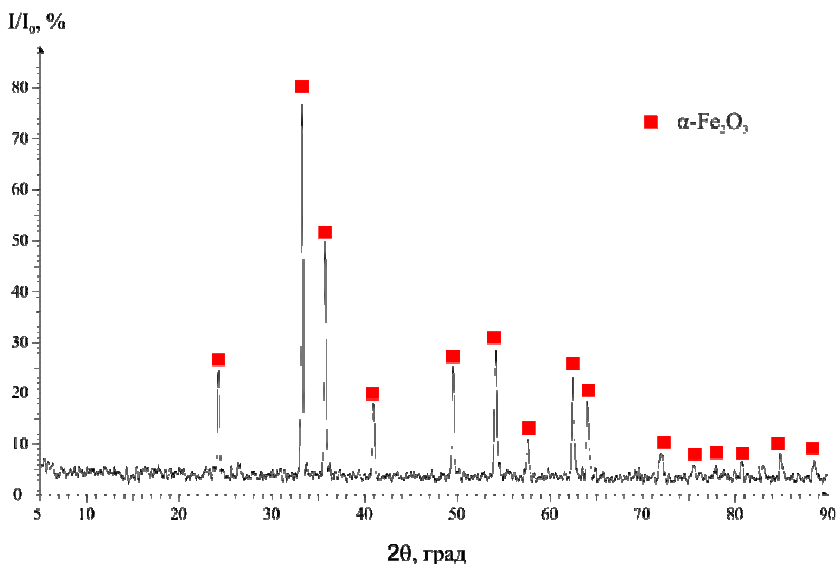


Рис. 2.19. Дифрактограмма продуктов термической обработки (550°C) β -FeOОН

На фазовой рентгенограмме наблюдаются дифракционные пики ромбоэдрического α -Fe₂O₃. Следовательно, в атмосфере воздуха при нормальном давлении декомпозиция тетрагональной структуры β -FeOОН приводит к образованию ромбической структуры α -Fe₂O₃ в температурном диапазоне 267–280°C. При этом суммарные потери массы при удалении физически связанной и гидроксильной воды

нагревом образца до 280°C составляют 20%. В диапазоне температур 280–550°C на кривых ДТА и ДТГ отсутствуют тепловые эффекты, что говорит о завершенности процесса с образованием термодинамически стабильного оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Снижение массы образца в диапазоне 280–550°C не значительно (менее 1%).

2.3.2. Термическая обработка минерализованного слоя археологического предмета

Минерализованный слой железного археологического предмета может быть в значительной степени загрязнен аморфной фазой диоксида кремния, остатками почвы и органическим материалом. Для оценки влияния примесей на фазовые изменения в минерализованном слое был исследован порошок продукта коррозии, собранный с реальных археологических предметов.

На рисунке 2.20 представлена термогравиграмма образца, состоящего из смеси различных продуктов коррозии, собранных с железных археологических предметов.

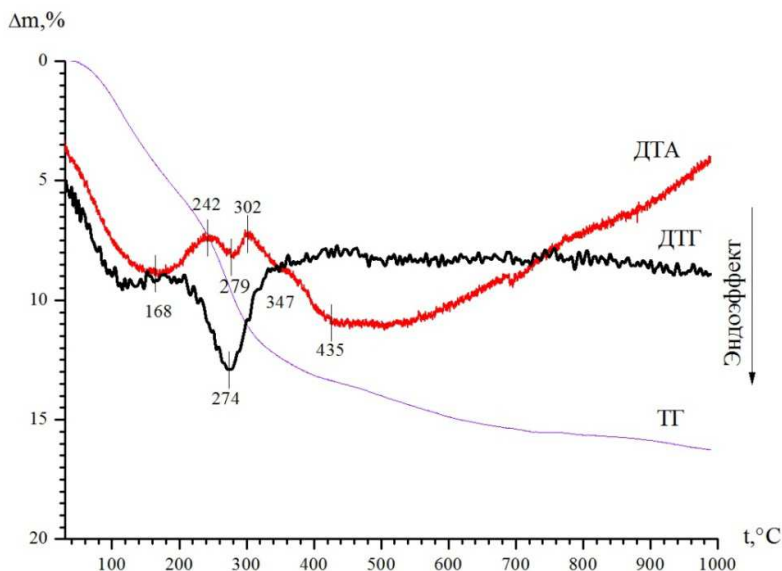


Рис. 2.20. Термогравиграмма минерализованного слоя железных археологических предметов

На кривой ТГ наблюдается постепенное снижение массы нагреваемого образца, обусловленное потерей физико-механически связанной влаги, включающей капиллярную влагу разных видов, различными соединениями, присутствующими в продукте коррозии железа. Скорость снижения массы увеличивается в температурном диапазоне 242–302°C. В отличие от термогравиграммы чистого β -FeOОН на кривой ДТГ наблюдается сильный шум. На кривой ДТГ наблюдается экзотермический эффект при 445°C, это объясняется рекристаллизацией структуры α -Fe₂O₃, что подтверждается литературными данными [86].

На рисунке 2.21 представлена фазовая рентгенограмма продукта термической обработки (1000 °C) минерализованного слоя.

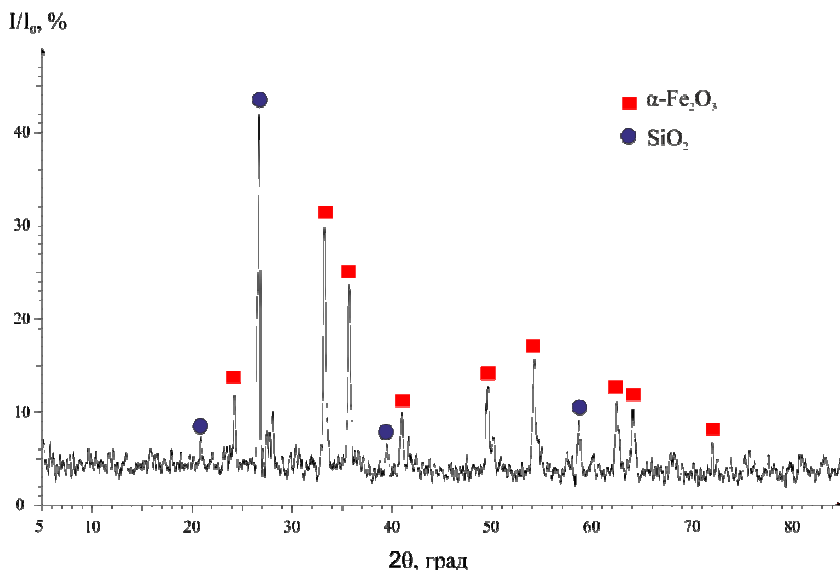


Рис. 2.21. Фазовая рентгенограмма продуктов термической обработки (1000 °C) минерализованного слоя железных археологических предметов β -FeOОН

Фазовый состав продукта термического воздействия (1000 °C) на минерализованный слой железного археологического предмета состоит из ромбоэдрического гематита α -Fe₂O₃ и диоксида кремния SiO₂. Скорость снижения массы продукта становится интенсивнее при достижении температуры 242°C и теряет интенсивность при

достижении температуры 300°C. На кривой ДТГ наблюдается яркий эндотермический эффект при 274°C. Исходя из результатов, представленных на рис. 2.18, эндотермический эффект является следствием превращения оксигидроксидов α -, β - и γ -FeOOH в термодинамически более стабильные соединения оксидов, в том числе в гематит α -Fe₂O₃.

Чтобы отследить динамику изменений фазового состава продукта коррозии, пробы были дополнительно проанализированы на предмет содержания различных соединений железа при нагреве образцов до 245, 300 и 320°C. Результаты представлены на рис. 2.22.

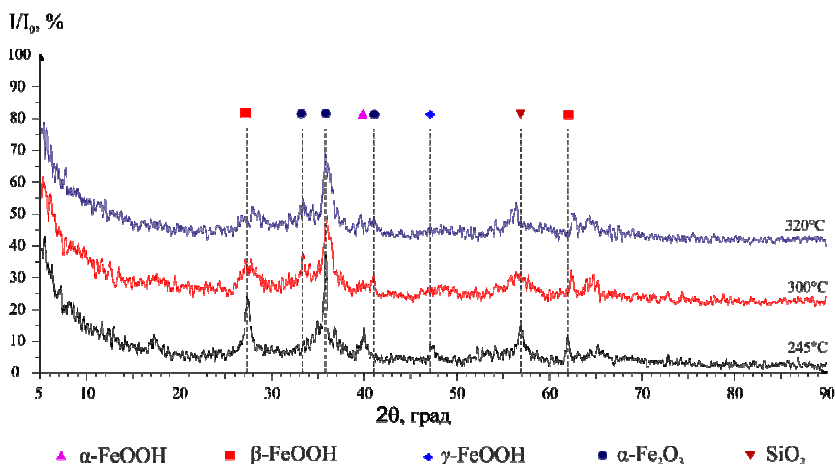


Рис. 2.22. Дифрактограмма продуктов термической обработки на различных режимах минерализованного слоя железных археологических предметов

На фазовой рентгенограмме прослеживается изменение значений пиков интенсивности. Наблюдается снижение интенсивности пиков β -FeOOH, γ -FeOOH и неярко выраженное снижение интенсивности пиков α -FeOOH и SiO₂. Наблюдается рост интенсивности пика α -Fe₂O₃. Для фазы β -FeOOH на углу отражения 60 °2 θ при нагреве наблюдается смещение пиков интенсивности, что говорит об изменении кристаллической решетки, вероятно, с образованием качественно иного соединения. Аналогичное наблюдение описано в работе [34] для углов отражения 24–24,5°2 θ и 27,5–28 °2 θ . Авторы,

используя метод Фурье-спектроскопии и метод рентгенофазового анализа, демонстрируют зависимость параметров решетки от содержания анионов Cl^- в туннелях $\beta\text{-FeOOH}$.

Основываясь на результатах исследований, представленных в работе [105], можно утверждать, что стабильность структуры $\beta\text{-FeOOH}$ зависит от содержания хлорида внутри кристалла. При этом концентрация хлоридов внутри туннелей не оказывает прямого влияния на коррозионный процесс железных археологических предметов после того, как кристалл уже сформирован. Основным негативный эффект присутствия $\beta\text{-FeOOH}$ на железной поверхности обусловлен способностью кристалла к адсорбции анионов на своей поверхности. Следовательно, степень разрушения исторического предмета может быть существенно снижена, если после извлечения предмета из грунта он будет тщательно промыт.

В литературных источниках встречается упоминание о превращении β - и $\gamma\text{-FeOOH}$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах 300 и 500°C, соответственно [127]. Отдельно следует упомянуть, что сформированный при различных условиях $\beta\text{-FeOOH}$ имеет не только различную морфологию, но и может демонстрировать различное поведение при термическом воздействии [86]. Однозначную сходимость, на которую можно сослаться по результатам анализа различных литературных источников, демонстрирует тот факт, что во всех описанных случаях нагрев $\beta\text{-FeOOH}$ до температуры свыше 280°C приводит к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.4. Обработка водными растворами в состоянии субкритических температур и давлений

Обработка железных археологических предметов субкритическими растворами относится к сравнительно новым методам, но к настоящему моменту уже имеется ряд научных публикаций, подтверждающих состоятельность этого метода в целях обработки железных археологических предметов [40, 128, 129], в частности, предметов, претерпевших долговременное пребывание в морской воде [38, 39, 77, 114, 130–132].

В настоящей работе гидротермальная обработка железных археологических предметов условно классифицирована на два режима:

- 1) режим низких¹ субкритических температур (105–145°C) и давлений при длительной выдержке (до 312 ч);
- 2) режим высоких субкритических температур (150–250°C) при кратковременной выдержке (до 3 ч).

2.4.1. Режим низких субкритических температур и давлений

Потребность в проведении экспериментов по гидротермальной обработке в температурном диапазоне 105–145°C обусловлена необходимостью поиска режимов, позволяющих предотвратить структурные изменения в сплаве археологической находки. В таблице 2.6 представлены данные, полученные прямыми испытаниями гидротермальной обработки на археологических железных предметах в условиях низких субкритических температур и давлений при длительной выдержке. При гидротермальной обработке в температурном диапазоне 105–115 °C при выдержке до 96 ч фазовый состав минерализованного слоя изменяется только за счет частичного растворения (вымывания) диоксида кремния из объема материала. При увеличении длительности процесса происходит удаление фазы γ -FeOOH.

¹ Под понятиями «низкие субкритические температуры» и «высокие субкритические температуры» следует понимать значение температур гидротермальной обработки как значения, близкие к минимальной (100°C) и максимальной (250°C) температуре субкритического раствора, допустимой для обработки предмета истории в рамках настоящей работы.

Таблица 2.6

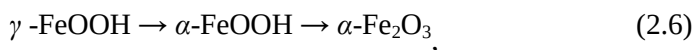
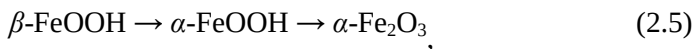
Фазовый состав продуктов коррозии после обработки щелочными растворами в состоянии субкритических температур и давлений

[illegible]

Добиться полного удаления оксигидроксидов из объема минерализованного слоя при различных длительностях (минимальная – 24 ч) можно при температурных режимах в 130°C (Р = 2,7 атм., τ = 168 ч). Однако, как следует из данных, представленных в табл. 2.6, аналогичного фазового состава невозможно добиться при обработке материала в более агрессивных режимах с большей температурой, давлением и выдержкой.

Наблюдается устойчивая тенденция, согласно которой при увеличении температуры и длительности процесса вероятность удаления β - и γ -FeOOH из минерализованного слоя увеличивается. Следует отметить, что в ряде случаев выпадающий при обработке на дно сосуда осадок, будучи проанализированным методом РФА, содержит в себе фазу β -FeOOH. Этот факт может говорить о вымывании кристаллов β -FeOOH в объем раствора, а не о факте декомпозиции его структуры. Теоретически наноразмерный кристалл β -FeOOH может быть вымыт субкритическим раствором не только с поверхности обрабатываемого предмета, но и из скрытых в минерализованном слое участков.

Гидротермальная обработка на режиме низких температур и давлений приводит к снижению интенсивности пиков β -FeOOH на фазовых рентгенограммах при одновременном росте интенсивности пиков α -Fe₂O₃ в конечном продукте гидротермального воздействия. Наблюдается незначительный рост интенсивности пика α -FeOOH. При этом по мере увеличения температуры процесса фаза α -FeOOH исчезает, что, по всей видимости, является следствием стадийного процесса, описанного в работе [106]:



согласно которому в среде воздуха единственной равновесной фазой является α -Fe₂O₃, в остальных случаях может образовываться промежуточная фаза – α -FeOOH. Образование промежуточной фазы, вероятнее всего, является фактором и температуры, и времени. Результаты испытаний согласуются с данными в экспериментальных работах [133], в которых авторы получают соединения монодисперсного α -Fe₂O₃ из концентрированного раствора β -FeOOH при различных температурах кристаллизации, используя водный рас-

твор 2,7 М NaOH. Такой подход, при котором температура процесса снижена, а длительность увеличена, может благоприятно сказываться на механической целостности обрабатываемого материала, поскольку частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как показано в работе [133], в зависимости от температуры кристаллизации могут иметь различную форму, размер и пористость. Однако, помимо того, что при большей температуре кристаллизации образуется большая по размеру частица $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с более развитой пористой структурой, в работе [134] на примере диаграмм распределения частиц по размеру показана ярко-выраженная зависимость увеличения размера частиц при увеличении длительности обработки. Так как частица $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (имеющая форму двух соединенных сфер с кольцом между ними) образуется из более мелких частичек $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, непосредственное влияние на механическое разрушение обрабатываемого предмета будет оказывать не только скорость образования такого агломерата, но и длительность. Таким образом, наиболее благоприятным условием превращение $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в случае обработки железных археологических предметов, по всей видимости, будет такая обработка, когда режимные параметры достигаются за короткий промежуток времени.

Видимое физическое разрушение предметов в процессе обработки не наблюдается. Таким образом, несмотря на то, что фазовые превращения $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ протекают с изменением плотностей и образованием кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ различного размера, эти структурные изменения проходят на наноразмерном (в пределах 200–500 нм) уровне и, по всей видимости, не вызывают концентраций механических напряжений в объеме продукта коррозии, которые могли бы привести к серьезным физическим разрушениям материала.

Частицы $\beta\text{-FeOOH}$ при субкритической обработке в щелочном растворе разрушаются при 120 °С с дальнейшей кристаллизацией $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Увеличение температуры и времени кристаллизации приводит к увеличению размера и пористости частиц [133,134]. На основании выводов, представленных в работах, можно сделать заключение о том, что фазовые превращения $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ протекают параллельно с наименьшим физическим разрушением по причине роста плотностей в случае предварительной деагломерации кристаллов $\beta\text{-FeOOH}$, которые являются наноразмерны-

ми монокристаллами. Здесь имеет место предположение, что стремительное фазовое превращение $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при котором $\beta\text{-FeOOH}$ в своем исходном состоянии представленный сферолитом, имеющим размер 2–3 мкм, увеличиваясь в объеме, сыграет роль локального концентратора напряжений в объеме продуктов коррозии. Очевидно, что предварительной декомпозиции структуры $\beta\text{-FeOOH}$ должны предшествовать его деагломерация и снижение концентрации кристаллов в отдельно взятых локальных участках. В этом отношении интерес представляет набор режимных параметров, который позволит последовательно осуществить деагломерацию кристаллов $\beta\text{-FeOOH}$ с образованием монокристаллов малого размера, их вывод из структуры обрабатываемого материала и параметры, которые позволят осуществлять декомпозицию кристаллов без их вывода непосредственно в продукте коррозии.

2.4.2. Режим высоких субкритических температур и давлений

Для изучения режимов высоких субкритических температур и давлений был разработан опытный реактор для проведения экспериментов. Реактор (рис. 2.23) представлял собой сосуд малого объема из аустенитной нержавеющей стали 08X18H10 с предельно допустимыми режимом работы: $t_{\text{крит}} = 300^\circ\text{C}$, $P_{\text{крит}} = 100$ атм.

Герметизация реактора достигалась за счет сопряжения внутренней конической поверхности корпуса и сферической поверхности ниппеля. Давление внутри реактора создавалось за счет расширения рабочей жидкости при нагреве. Оценка величины давления в реакторе производилась по фазовой диаграмме воды.

Эксперименты по гидротермальную обработку проводили в реакторе производства США компании Parr Instrument (рис. 2.24) В данном случае обработка осуществлялась при более низких температурах, но с приложением более высокого давления, которое создавалось не только расширением рабочего раствора в реакторе при нагревании, но и нагнеталось извне.

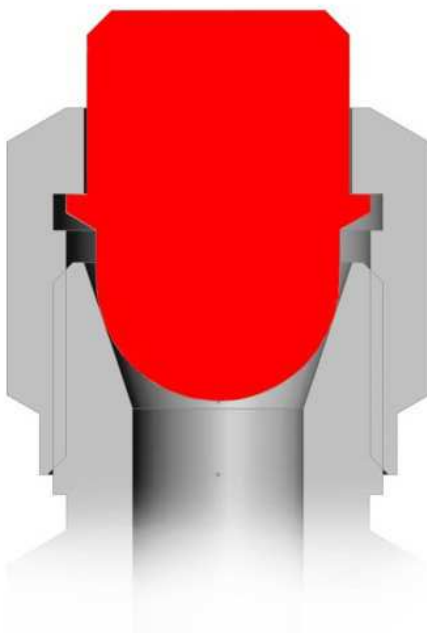
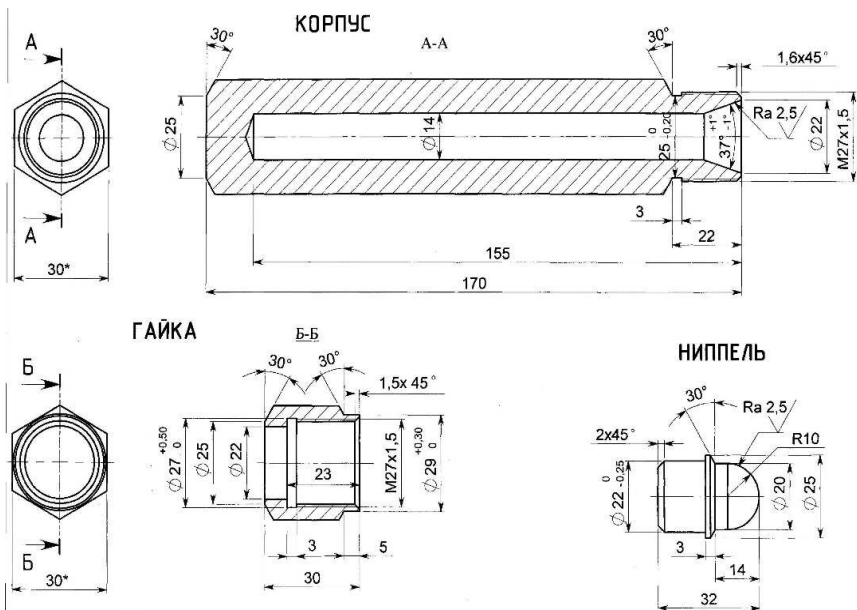


Рис. 2.23. Гидротермальный реактор малого объема



Рис. 2.24. Гидротермальный реактор Parr Instrument

Таблица 2.7

Фазовый состав продуктов гидротермальной обработки минерализованного слоя железных археологических объектов (давление в системе формируется за счет расширения раствора при нагреве)

Режим обработки	t, °C	τ, мин	P, атм.	FeOOH			Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄	SiO ₂
				α	β	γ	α	γ		
1	150	60	4,70	+	+	+	+	+	+	—
		120		+	+	+	+	+	+	—
		180		+	+	+	+	+	+	—
2	200	60	15,35	+	+	+	+	+	+	—
		120		+	+	+	+	+	+	—
		180		+	+	+	+	+	+	—
3	250	60	39,54	+	+	+	+	+	+	—
		120		+	+	+	+	—	—	—
		180		+	—	—	+	—	—	—

Примечание: (+/-) – наличие/отсутствие фазы.

Реактор объемом 600 мл, укомплектованный термопарой, манометром, перемешивающим устройством, электрическим нагревателем, охлаждающим змеевиком, позволил провести эксперименты по стабилизации железных сплавов при различных температурах в диапазоне изменения давлений. Давление в реакторе создавали за счет расширения рабочей жидкости при нагревании и дополнительное давление нагнетали азотом из газового баллона. Реактор заполнялся рабочим раствором – 400 мл, остальной объем рабочей камеры занимала газовая подушка.

Результаты экспериментов по гидротермальной обработке в условиях высоких температур и давлений представлены для сосуда высокого давления в табл. 2.7 и для гидротермального реактора Parg Instruments в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Фазовый состав продуктов гидротермальной обработки минерализованного слоя железных археологических объектов (давление в системе формируется за счет расширения раствора при нагреве и введенного в систему азота)

Группа объектов	№	t, °C	τ, мин	P, атм.	FeOOH			Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄	SiO ₂
					α	β	γ	α	γ		
1	1	—	—	—	+	+	+	—	+	—	—
	2	85	60	10	+	—	+	—	—	+	—
	3	200	60	60	+	—	+	+	+	—	—
2	4	—	—	—	+	+	—	+	—	+	—
	5	85	60	10	+	—	+	—	—	+	—
	6	200	60	60	+	—	—	—	—	+	+
3	7	—	—	—	+	+	+	—	—	—	+
	8	85	60	10	—	—	—	+	—	+	+
	9	200	60	60	—	—	—	+	—	—	—

В процессе обработки происходит изменение цвета (со смещением тона в сторону малинового или красного оттенков) поверхности предмета (рис. 2.25). Согласно цветовой шкале Манселла, цвет соответствует α -Fe₂O₃, что подтверждает РФА. На дне контейнера наблюдается осадок металлической пыли. В случае проведения экспериментов на порошке продукта коррозии он в процессе обработки сильно спрессовывается, принимая форму внутренней полости реактора. Спрессованная масса полностью распадается на фракции после суточной выдержки в водном растворе.



Рис. 2.25. Цвет продукта коррозии до обработки (слева) и после обработки (справа)

Изменение значения pH в процессе обработки происходит в допустимых значениях ($\Delta\text{pH} \leq 0,6$).

Исходя из результатов, представленных в табл. 2.7, оптимальный по показателю времени режим обработки: $\tau = 180$ мин, $t = 250^\circ\text{C}$ и $P \approx 40$ атм. При обработке в указанном режиме происходит изменение химического состава материала с образованием свободных от хлора соединений железа.

На фазовых рентгенограммах конечного продукта гидротермальной обработки наблюдается рост интенсивности пиков α -FeOOH и α -Fe₂O₃, незначительное снижение интенсивности гидратной формы оксида железа Fe₃O₄ · nH₂O и гидроксида железа Fe(OH)₂. Фаза SiO₂ на рентгенограммах отсутствует. РФА при

послойном отделении коррозионного слоя показывает отсутствие β - и γ -FeOOH.

При введении в систему дополнительно давления РФА продукта гидротермальной обработки для ряда случаев не содержит фазы β -FeOOH и γ -FeOOH. Причем отсутствие фазы β -FeOOH и γ -FeOOH после обработки в режимах с температурой ниже 100°C может говорить о вероятности чисто механического вымывания кристаллов β -FeOOH из объема материала. Обработка при $t = 200^\circ\text{C}$ и $P = 60$ атм. позволяет получить фазу с наибольшей плотностью α -Fe₂O₃, которая отсутствовала в режимах с более низким давлением. Таким образом, состав продуктов реакции при сложных процессах преобразования оксигидроксидов может претерпевать существенные изменения в зависимости от применяемого давления.

β -FeOOH начинает терять физически адсорбированную воду при $t = 150^\circ\text{C}$ [68] с дальнейшей дегидроксилизацией в диапазоне температур 150–300°C. Это приводит к частичному разрушению кристаллической решетки с выходом анионов Cl⁻ из туннелей β -FeOOH. Так как концентрация анионов Cl⁻ снижается, дальнейшее образование β -FeOOH в этой области маловероятно. Таким образом, формируются термодинамически стабильные α -FeOOH и α -Fe₂O₃, пассивирующие поверхность.

Широкий диапазон температур дегидроксилизации связан с различными условиями формирования осадков, их химической чистотой и обводненностью. Известно [68], что при растворении гидроксидов и оксигидроксидов с возрастанием размера анионов растворителя скорость растворения уменьшается вследствие затруднения диффузии растворителя в межслоевое пространство. Таким образом, свежие, не постаревшие, более обводненные неструктурной (межслоевой) водой осадки должны растворяться быстрее. Следовательно, те образцы, обработке которых не предшествовало длительное хранение, требуют менее агрессивных режимов и меньшего количества загрузок. Этим же может объясняться отсутствие абсолютной сходимости результатов в случае экспериментов на реальных археологических предметах или их минерализованных фрагментах.

Наличие ионообменной среды в виде щелочного раствора и увеличение давления имеет своим непосредственным результатом разрушение структуры β -FeOOH во всех обработанных образцах. Температура декомпозиции β -FeOOH определяется кинетической

способностью анионов удерживаться в туннелях при нагреве. Анионы с высокой электроотрицательностью могут взаимодействовать с решеткой β -FeOOH и поддерживать туннельную структуру при высоких температурах. Наличие фазы β -FeOOH при термической обработке объясняется отсутствием ионообменной среды в системе. Так как замещение анионов Cl^- на OH^- не происходит (либо происходит, но частично), образуется β -FeOOH. Таким образом, на скорость реакции оказывает влияние концентрация гидроксил-ионов OH^- в рабочем растворе.

При субкритическом состоянии раствор заполняет мельчайшие поры в материале. Высокое давление формирует в системе особые транспортные условия среды. Транспортные условия оказывают влияние на превращение некоторых продуктов коррозии железа в более стабильные соединения за счет ускорения их старения [40, 135, 136]. В таких условиях одновременно с топохимической реакцией превращения происходит увеличение среднего размера частиц, вследствие структурных изменений плотностей [66] происходит увеличение пористости материала. Деформируя и увеличивая плотность вещества, высокое давление изменяет реакционную способность молекул, что сопровождается незначительным ростом внутренней энергии. Процесс старения β -FeOOH в значительной степени ускоряется.

Скорость твердофазных реакций с повышением давления, очевидно, будет возрастать в результате увеличения контакта между зернами. Однако при слишком высоких давлениях следует, по видимому, ожидать уменьшения скорости реакций в результате уменьшения интенсивности массообмена (коэффициента диффузии), что возможно при протекании твердофазных реакций с выделением жидких продуктов, например, реакция разрушения оксогидроксида при воздействии температуры с образованием оксида железа, имеющего более высокую плотность.

К настоящему моменту нет точных экспериментальных данных о смещении химического равновесия реакций в твердой фазе при высоких давлениях, поэтому сложно сформулировать основные закономерности этих процессов. Очевидно, что уменьшение объема продукта коррозии при реакциях в твердой фазе может быть довольно значительным. Плотность продуктов реакции будет больше плотности исходных веществ. Из этого можно сделать вывод, что увеличение давления путем сжатия системы, состоящей из твердых

фаз оксидов и оксогидроксидов, сдвигает равновесие реакций в сторону уменьшения общего объема фаз с образованием наиболее плотных соединений (α -FeOOH, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃), что подтверждается экспериментальными результатами, приведенными выше.

Апробация метода субкритической стабилизации на реальных археологических предметах. Ряд экспериментов по гидротермальной обработке проведен на отдельных (идентичных) фрагментах одной археологической находки (рис. 2.26). Объект был сильно минерализован, но с сохранившейся металлической сердцевинной, имел значительные рыхлые коррозионные наслоения с большим количеством пор и дефектов.



Рис. 2.26. Металлическая пластина¹

РФА каждого образца проводился дважды: первоначально с поверхности каждого фрагмента и повторно для уточнения результата готовилась проба в виде порошка. Для этого с поверхности образцов механически отделялись коррозионные наслоения, измельчались в агатовой ступке, отсеивалась однородная фракция. Рентгенограммы образцов до и после обработки представлены на рис. 2.27.

¹ Лазовское городище. Предполагаемый возраст находки 800 лет.

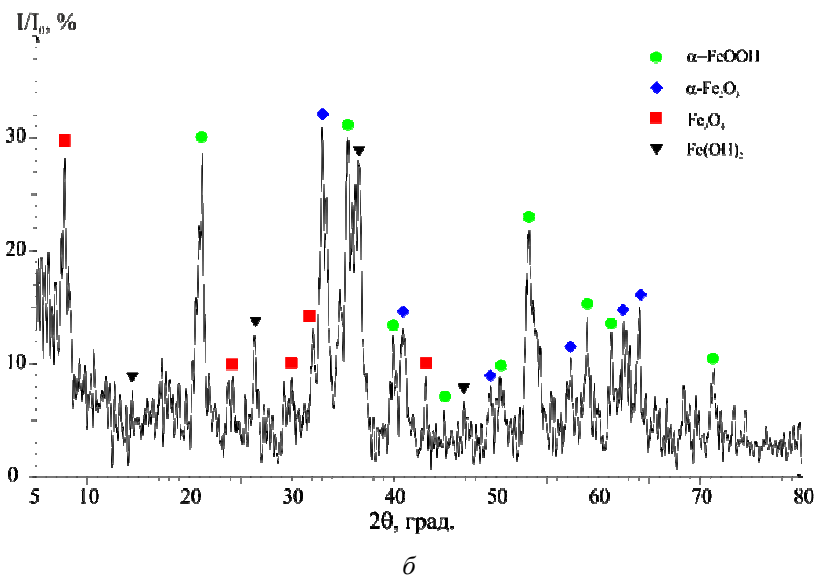
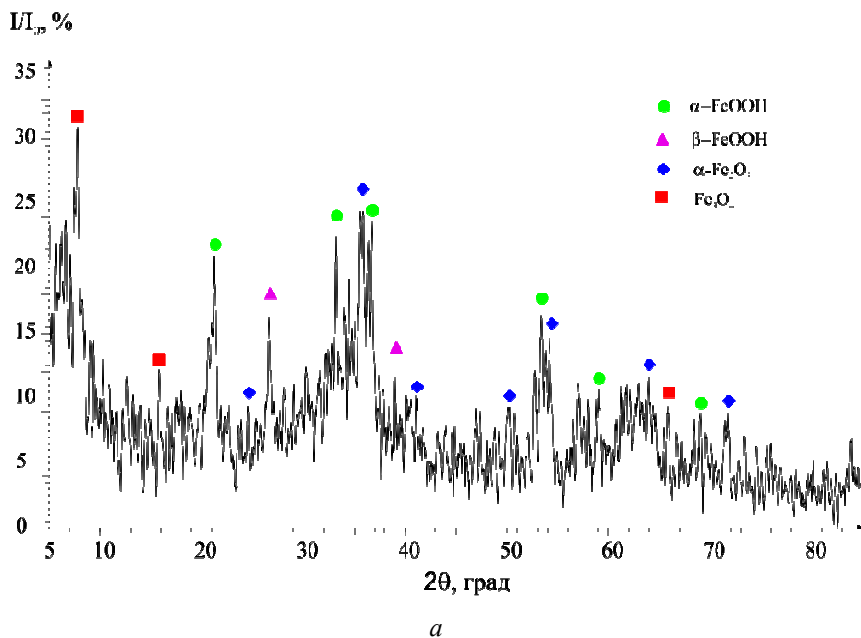


Рис. 2.27. Фазовый состав образцов до (а) и после (б) обработки в режиме 250°C и $\tau = 180$ мин

Влияние метода субкритической стабилизации на эстетическую составляющую оценивалось на ряде образцов, представленных накопечниками стрел средневековой эпохи. Фотографии двух образцов до и после обработки представлены на рис. 2.28. Использовались образцы с различной степенью минерализации: объект с ярковыраженной металлической структурой и минерализованный объект.



a



б

Рис. 2.28. Образец до (а) и после (б) гидротермальной обработки

По результатам прямых испытаний эмпирическим путем установлено, что материал, плотность которого составляет менее $5,5 \text{ г/см}^3$, в процессе обработки склонен терять минерализованный слой. Такого рода разрушения часто наблюдаются и в практике применения классического метода стабилизации промывкой в водном щелочном растворе при нормальных условиях; обычно при этом рекомендуют закреплять материал перед промывкой и использовать менее агрессивные среды (менее концентрированные щелочные растворы при более низких температурах). В гидротермальных условиях использование закрепляющих консервационных материалов спорно из-за их склонности к разрушению под воздействием

агрессивных условий среды. Таким образом, плотность материала обрабатываемых предметов является одним из ограничивающих факторов в выборе этого метода обработки.

2.5. Консервация железных археологических предметов

Стабилизация материала археологических железных предметов, устраняя внутренние процессы разрушения в материале, сводит вопрос дальнейшей долговременной сохранности объекта консервации к качеству защитного покрытия. При выборе любого защитного покрытия учитывается динамика изменения основных коррозионно-защитных, механических и технологических свойств. В первую очередь, покрытия должны защищать археологический предмет от воздействия влажного атмосферного воздуха и содержащихся в нем примесей, т.е. иметь эластичную гомогенную пленку, способную препятствовать диффузии молекул агрессивного реагента. Помимо этого, среди основных требований для консервационных материалов предъявляются: (1) инертность по отношению к консервируемому материалу; (2) устойчивость материала к фотоокислительным процессам; (3) хорошие пенетрационные и адгезионные свойства; (4) достаточная эластичность для противостояния нагрузкам вследствие теплового расширения металла; (5) прочность и твердость укрепляющих веществ должны соответствовать прочности укрепляемого материала и характеру находки, ее размерам, весу и т.д. От консервационного материала не требуются особых условий устойчивости к механическому воздействию, поскольку уровень износостойкости для консервационного покрытия ограничен обращением с объектом консервации в музейных условиях.

Один из важнейших принципов реставрации заключается в обратимости результатов реставрационного вмешательства. Таким образом, консервационные материалы не должны искажать информацию и препятствовать повторным реставрациям, т.е. должны быть полностью удаляемы без вреда для объекта консервации. Толщина покрытия играет роль в эффективности барьерных пленок. На прозрачность защитного слоя влияет его гомогенность. Безупречно прозрачный бесцветный аморфный полимер не имеет внутренних разрывов в своем слое. Для получения плоской поверхности покрытия молекулы материала должны быть достаточно мобиль-

ными. Блеск поверхности регулируется применением матирующих примесей. Прочность и твердость применяемых веществ должны находиться в соответствии с прочностью металла и характером нагрузки. Маленькие и легкие предметы требуют менее прочного укрепления, чем большие и тяжелые. Материал по возможности не должен требовать специальных условий применения и быть минимально токсичным.

Большинство современных клеев были разработаны для получения соединений, которые хороши с точки зрения критериев массового производства (мебельного, автомобильного и пр.). Это означает, что большинство материалов способны к образованию очень крепких соединений и не поддаются химическому растворению (разложению) при воздействии на них химических веществ и окружающей среды. Это обычно означает, что швы, полученные с помощью таких материалов, являются трудными для удаления, например, растворением в обычных растворителях, таких как вода или простые органические жидкости. Эти потребности для сильных, химически нерушимых клеев, как правило, противоречат требованиям, которые предъявляет консервационное вмешательство – возможность удалить вещество без нанесения вреда объекту консервации. Необходимо учесть вероятность возникновения возможных изменений материала, предусмотрев необходимые меры для удаления материала, которое однозначно потребуется при последующих консервациях в будущем. К используемым в промышленности клеям не всегда предъявляются эстетические требования.

Большинство современных клеев являются синтетическими полимерами. Многие из традиционных клеев, некоторые из которых все еще используются, можно встретить в объектах, которые были отреставрированы ранее, основаны на природных полимерах, такие, как крахмал, целлюлоза, каучук и белок, полученный из костей или растений.

На практике клей наносят в виде жидкости, затем следует его модифицирование с получением твердого вещества. Есть три способа сделать это:

1. Клей получают в виде твердого вещества, нагревают и наносят на поверхности, подлежащие соединению в виде расплавленной жидкости, затем дают затвердеть. Примером такого типа клея, используемого в сохранении, являются, например, воски.

2. Клеи на основе растворов. После того как раствор такого клея нанесен на поверхность, растворитель испаряется, оставляя твердый клей. Примеры этого типа – клеи на основе крахмала, шеллак (растворенный в спирте) и нитрат целлюлозы. Клей в виде порошка смешивается с подходящей жидкостью с получением дисперсии (эмульсии, суспензии или пасты). Жидкость испаряется, оставляя твердое вещество.

3. Реакционные клеи. В этом типе два или более жидких соединений смешивают и наносят на поверхности, чтобы получить соединение в результате химической реакции. Общие современные примеры этого типа клеев – эпоксидные смолы (например Araldite) и формальдегид мочевины (например Cascamite). В зависимости от требований к полимеризации или застыванию используемого материала может быть применен нагрев. Нагрев может вызвать растрескивание или реакцию наносимого клея или покрытия с материалом объекта консервации.

Чем больше площадь контакта между клеем и объектом, тем большая эффективность соединения. Чтобы получить максимальную площадь контакта, важны три вещи:

1. Поверхности должны быть как можно более чистым, то есть как можно более свободным от химических веществ, которые препятствуют связи между клеем и подложкой. Пленочные консервирующие покрытия, как правило, требуют наличия обезжиренной, осушенной и прогретой химически нейтральной поверхности, очищенной от оксидных и других загрязнений, ухудшающих прочность сцепления покрытия с поверхностью материала, но при этом обладающей шероховатостью, достаточной для адгезионного контакта. Структура консервируемой поверхности не должна содержать излишков воды, обладать электрохимической пассивностью, не способствовать отрыву пленочного изолирующего покрытия за счет неполного обратного осмоса при газообразовании и рецидивных коррозионных процессах.

2. Покрываемая (склеиваемая) поверхность должна иметь в зависимости от требований соответствующую шероховатость. Шероховатая поверхность имеет большую площадь, чем гладкая. Придание поверхности предмета истории, культуры и искусства шероховатости не подходит для большинства реставрационных работ. Но полезно знать, что огрубление поверхности склеиваемого материала дает повышенное сцепление.

3. Для достижения тесного контакта и равномерного распределения по поверхности клей должен смачивать поверхности и быть достаточно жидкотекучим, чтобы попадать в поры и трещины на поверхности. При подборе клея или покрытия необходимо в первую очередь определить подходящий материал, оперируя его основными свойствами: вязкостью и поверхностным натяжением. Степень, до которой жидкость проникает в неровную поверхность, зависит от явления, связанного с поверхностным натяжением: капиллярного действия.

Консервируемый материал должен быть тщательно просушен. Пористый продукт коррозии железа благодаря капиллярным силам способен удерживать воду. Дехлорированное и тщательно промытое от остатков химических веществ археологическое железо сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре 105°C [95]. В некоторых случаях, однако, с демонстрируемой меньшей эффективностью, допускается сушка феном или сушка в камере с инфракрасными лампами. В случае, когда объект состоит из нескольких материалов, учитывается их термостойкость. Если же термическая сушка невозможна, то дегидратация материала осуществляется в безводных растворах (этанол, метанол, изопропиловый спирт, ацетон).

Для консервации железных археологических предметов традиционно применяются два типа покрытий – полимеры класса акрилатов и микрокристаллические воски.

Полиакрилаты – полимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот общей формулы $[-CH_2-CH(COOR)-]_n$, устойчивые к воздействию света и кислорода. Наиболее известный и широко применяемый полимер этого класса – Paraloid B-72. Paraloid B-72 представляет собой термопластичный полимер, который был создан американской компанией «Rohm and Haas» для использования в качестве поверхностного покрытия и основы для флексографических красок. В настоящее время Paraloid B-72 используется в качестве клея в реставрации и консервации широкого спектра материалов. В США этот материал производится под маркой Acryloid B-72. Paraloid B-72 выпускается в виде прозрачных гранул (рис. 2.29) или уже в виде готового раствора. Он растворим в ксилоле, толуоле и ацетоне; отличается следующими свойствами: (1) прочность; (2) стойкость к воздействию света; (3) прозрачность образованных пленок; (4) малый блеск; (5) обладает отличной стойкостью к воздействию воды, спиртов, щелочей, кислот, нефтепродуктов, расти-

тельных масел и жиров; (6) сохраняет отличную гибкость; (7) имеет низкую реактивность и чувствительность к пигментам; (8) совместим с другими пленкообразующими материалами, такими как поливинилацетат и нитрат целлюлозы, может быть использован в сочетании с ними для получения стабильного, прозрачного покрытия с широким спектром характеристик; (9) при высоких концентрациях может использоваться в качестве клея. Помимо того, что Paraloid B-72 используется как защитное покрытие и закрепитель на изделиях из металла, его используют и для укрепления красочных слоев всех видов живописи, пропитки древесины, он используется как связующий материал в различных реставрационных массах и как клей для реставрации текстиля, керамики стекла и кости. Этот консервационный материал отличается универсальностью, проверен временем, что и обуславливает его широкую распространенность в реставрационно-консервационной практике вот уже на протяжении многих десятилетий.



Рис. 2.29. Гранулы акриловой смолы Paraloid B-72

Глубина проникновения раствора зависит от его концентрации. Чем выше концентрация, тем выше вязкость.

Рабочие концентрации консервационных растворов на основе Paraloid B-72 лежат в диапазоне 3–15%. Для закрепления всех типов металлов достаточно применения раствора Paraloid B-72 на основе ацетона. Хранить растворы следует в непрозрачных герметичных емкостях. Необходимо учитывать скорость испарения ацетона, что будет оказывать влияние на глубину пропитки. Применение растворов на основе толуола и ксилола обосновано в случаях, когда закрепляемый минерализованный слой отличается объемом, пористостью, неоднородностью и неравномерной плотностью. Следует учитывать, что удалить полимер полностью из капилляров материала предмета будет сложно.

Микрокристаллические воски. Микрокристаллические воски имеют высокую температуру плавления и достаточную твердость, они слабопроницаемы для водяных паров. Однако у воска плохая устойчивость к механическим воздействиям, восковые пленки легко стираются. Частицы в восковой дисперсии имеют относительно большой размер, что затрудняет их проникновение в тонкие капилляры. Плюс ко всему воски формируют жирные поверхности, аккумулирующие на себе пыль.

Воски могут использоваться в комбинации с другими материалами, например, в литературе описано их применение вместе с покритиями на основе силана [137].

Цианоакрилатные клеи и эпоксидные смолы отличаются высокой твердостью. К настоящему моменту нами накоплен позитивный опыт использования цианоакрилатных клеев Axia (производство Южной Кореи) и двухкомпонентной эпоксидной смолы Araldite (производство Швейцарии) (рис. 2.30).

Использование ингибиторов. При качественно проведенной стабилизации применением ингибиторов следует пренебречь. Однако известен положительный эффект добавления ингибиторов в консервационные растворы [74]. На практике встречается применение танина. Танины – группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество гидроксильных групп ОН^г. Танин позволяет, не удаляя продукт коррозии, образовывать с ним прочные нерастворимые таннатные комплексы [104]. Применение танина обосновано для предметов, состоящих из нескольких материалов, например металл-дерево, т.е. тогда, когда химические способы стабилизации одного материала могут повредить

сопутствующий материал, а также для работы с сильно разрушенным коррозией железным предметом с деталями инкрустации.



а



б

Рис. 2.30. Клей Axia 254 (а) и двухкомпонентная эпоксидная смола Araldite (б)

В работе [138] авторы, сравнивая различные органические ингибиторы класса аминов, установили эффективность триизооктиламина.

Нанесение консервационного покрытия. Для получения плоской поверхности покрытия молекулы материала должны быть достаточно мобильными и иметь достаточно времени для движения. Из-за поверхностного натяжения раствора и быстрой скорости испаряемости растворителя поверхность на участках сложной геометрической формы оказывается покрытой не полностью. Решение этой проблемы заключается в использовании растворителей, имеющих меньшую скорость испарения (оксилол, толуол). После пропитки требуется повторно нанести покрытие на участки сложной геометрической формы. Для увеличения толщины нестекающего мокрого слоя покрытие может иметь большую концентрацию.

Нанесение консервационного покрытия может осуществляться методом вакуумной пропитки, нанесением кистью или тампонированием. Для снижения точки кипения ацетона в разреженной среде перед началом пропитки раствор охлаждается до 0°С. Внутри камеры формируется давление –0,08 МПа (и менее), после чего в камеру подается консервирующий раствор. Время пропитки составляет 10 мин. Законсервированный материал в дальнейшем сушится на воздухе в вытяжном шкафу в течение суток.

Нами ранее проводились экспериментальные работы по изучению устойчивости ряда консервационных покрытий на основе исследования электрохимической кинетики процессов путем определения проницаемости пленок через измерения электрической проводимости покрытия в нейтральном растворе хлористого натрия. Нарушение изолирующих свойств покрытия протекает вместе с появлением признаков коррозии. По истечении некоторого времени, по мере уплотнения структуры минерализованного слоя, сформированные на поверхности оксидные и гидрооксидные образования, как правило, начинают демонстрировать барьерные свойства. Визуальное обследование поверхности образцов после испытаний показывает коррозионные разрушения различного вида. Материал образцов, покрытых Paraloid B-72, менее всего подвержен коррозии. Однако для образцов характерны локализованные участки питтинговой коррозии. Столь активное разрушение материала на участках углов объясняется малой площадью контакта пленки покрытия с электролитом, что приводит к интенсификации коррозионных процессов в этих участках. Таким образом, целостность покрытия является критически важным фактором.

Любая жидкая пленка, распространяясь по поверхности твердого тела (имеющего неровности), не способна иметь одинаковую толщину. Образцы склонны терять свой материал с краев, поскольку в этих участках материал плохо покрывает углы в силу текучести, делая эти участки центрами активной коррозии. Это связано с явлением поверхностного натяжения. Пленка становится тоньше на вершинах ребер неровной поверхности (рис. 2.31). Такие участки наиболее чувствительны к повреждениям и химическому воздействию.



Рис. 2.31. Неравномерность толщины защитного покрытия по поверхности твердого тела

Помимо описанных выше способов нанесения покрытий на поверхность археологических железных предметов существует еще и альтернативные способы, которые на практике встречаются крайне редко. К таким способам, в частности, относится нанесение полимерного покрытия на металлические предметы истории с помощью плазменной обработки [139].

2.6. Долговременное хранение железных археологических предметов

Долговременное хранение железных археологических предметов, особенно в смешанных коллекциях, требует настройки, контроля и поддержания параметров микроклимата в музейных помещениях. Этот вопрос предполагает крайне широкий спектр задач и вовлекает в себя множество микрорешений, опыт применения которых к настоящему моменту в достаточной степени подробно представлен в научной литературе [140–153]. В самом общем виде рекомендации по планированию и организации систем хранения в музеях представлены в техническом руководстве под изданием UNESCO [154].

В последние годы наблюдается общемировая тенденция к возрастанию количества археологических находок. Как следствие, перед музейными и научными учреждениями встает необходимость расширения площадей помещений, неизбежно возрастают время- и трудозатраты на проведение реставрационно-консервационных мероприятий. Нехватка площади предполагает расширение лабораторной базы, увеличение рабочих мест, а также необходимость выделения площадей для хранения предметов в их необработанном состоянии и в процессе обработки. Увеличение площадей, используемых для хранения, влечет за собой дополнительную необходи-

мость в приобретении оборудования и различных средств для формирования и контроля микроклимата. Так, например, в Лаборатории научной консервации Государственного музея Республики Корея (г. Сеул) была разработана и внедрена дорогостоящая система централизованного климат-контроля, а в качестве материала для обшивки стен хранилища и изготовления стеллажей применена дорогостоящая древесина *Paulownia tomentosa* (павлония войлочная), известная как «адамово дерево» [95]. В музее существует система централизованного мониторинга, кондиционирования. В помещениях фондохранилища применяется фумигация. Особо ценные экспонаты представлены в выставочных залах со специально отрегулированным освещением. Само оборудование для хранения археологических коллекций изготавливается из металла и сухого дерева, обработанного антисептическим составом. Далеко не многие музеи могут позволить себе систему централизованного мониторинга, кондиционирования и фумигации.

При долгосрочном хранении археологических находок необходимо учитывать, что основными причинами их повреждения или разрушения являются:

- нарушения норм и резкие колебания температуры и относительной влажности в помещении хранилища;
- воздействие биологических агентов (микроорганизмов, насекомых);
- засорение воздуха пылью и вредными газами;
- длительное хранение укрепленных в полевых условиях находок без лабораторной обработки.

В хранилище установлена высокотехнологичная система безопасности. Не допускается хранение в одном и том же шкафу стекла с металлами, керамики с тканями и т.п. Нельзя хранить археологические предметы, прошедшие полевую обработку, вместе с необработанными.

Температуру и влажность необходимо рассматривать в комплексе, так как они взаимосвязаны. Если точка росы воздуха выше, чем температура поверхности металлического объекта, то на поверхности будет происходить конденсация влаги. Опасны не только выходы за допустимые границы, но и изменения этих величин внутри заданного диапазона. Оптимальная относительная влажность для железных объектов – 45%, рекомендуемая температура – 22°C.

Огромное значение имеет загрязнение воздуха, особенно в больших городах. Именно поэтому часто музейные здания строятся за городом и окружаются садами во избежание близкого соседства с промышленными предприятиями. Воздух представляет собой смесь газов, основные из которых – азот и кислород. Кроме того, в воздухе находятся ничтожные количества инертных газов (аргона, неона, ксенона и др.) и более значительные количества водяных паров и углекислоты. К случайным примесям воздуха, наиболее часто встречающимся в условиях города, кроме углекислоты, относятся сернистый газ, сероводород и аммиак. При нормальном незагрязненном воздухе идет медленное и неуклонное окисление всех материалов органического происхождения.

Эффективным решением проблем стабилизации микроклимата является оборудование помещений музея системами кондиционирования воздуха. Наряду с центральными системами кондиционирования широкое применение нашли местные установки осушения – увлажнения воздуха и специальные витрины с различными способами стабилизации микроклимата (сбалансированные сорбенты, механические установки кондиционирования, создания бескислородной среды).

В музейной практике нашли широкое применение централизованные системы точного мониторинга параметров окружающей среды.

Научные исследования последних лет показывают, что создание оптимальных климатических условий при хранении, экспонировании, транспортировке – недостаточная мера для поддержания стабильности археологических объектов в случаях со спонтанными неконтролируемыми процессами разрушения внутри материала. В этих случаях применяются исключительные консервационные меры: помещение объекта в среду с инертным газом.

2.7. Комплекс консервационных мероприятий с использованием метода стабилизации субкритическими растворами

С учетом вышеизложенных результатов аналитического обзора и проведенных экспериментальных исследований комплекс консервационно-реставрационных мероприятий можно представить как ряд последовательных операций, которые проводятся дифференци-

рованно в зависимости от состояния археологической находки и решаемой задачи (рис. 2.32). Комплекс может быть разделен на несколько последовательных этапов: (1) мероприятия, предпринимаемые в условиях археологической экспедиции; (2) мероприятия, предпринимаемые в лабораторных условиях; (3) мероприятия, предпринимаемые в условиях долговременного хранения в условиях музея.

Наиболее желателен такой подход к реализации мероприятий реставрационно-консервационного комплекса, когда процесс обработки материала начинается непосредственно в условиях археологической экспедиции в условиях мобильной полевой лаборатории. В случае, если начало работ в полевых условиях невозможно, железные археологические находки упаковываются в герметичный контейнер. В контейнере формируется специальный микроклимат: относительная влажность снижается силикагелем до 45 %, в контейнер помещается адсорбер кислорода и ограничивается доступ солнечного света. Временной промежуток между извлечением находки из грунта и началом комплекса мероприятий в лабораторных условиях сводится к минимуму. В идеале лабораторные мероприятия должны начинаться немедленно, без какого-либо хранения.

В лабораторных условиях осуществляются следующие этапы комплекса консервационных мероприятий: анализ предмета, стабилизация материала, реставрационное вмешательство, нанесение защитных покрытий и контроль качества консервации.

Находка анализируется на предмет скрытых дефектов методом рентгенодефектоскопии. Неразрушающим методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии проводится определение количественного элементного состава сплава и минерализованного слоя. Проводится комплексный анализ находки на предмет обнаружения технологических и художественных особенностей, скрытых под слоем коррозионных наслоений, сформированных на протяжении длительного времени. На основе анализа принимается решение о масштабе вмешательства в материальную структуру предмета. Далее предмет расчищается. В случае если для предмета рассматривается метод обработки субкритическим раствором, проводится измерение плотности материала предмета методом погружения в безводный раствор этилового спирта. При условии, что плотность предмета больше $5,5 \text{ г/см}^3$, обработка с использованием субкритического раствора допускается. Если же плотность меньше, то стабилизация проводится в щелочных растворах при нормальных температурах и давлении.

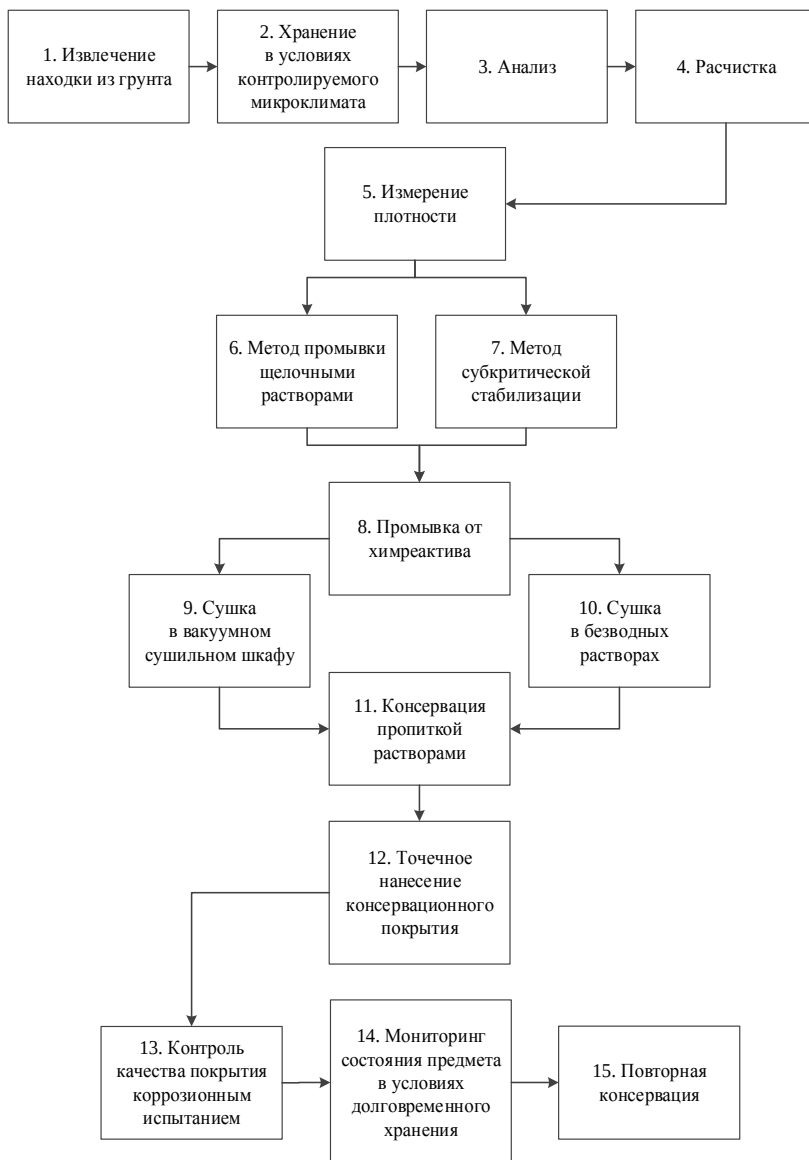


Рис. 2.32. Комплекс консервационных мероприятий с использованием метода стабилизации субкритическими растворами

Стабилизация предмета в субкритических щелочных растворах осуществляется в автоклаве или в гидротермальном реакторе в диапазоне температур от 105 до 250°C, давлений от 1 до ~40 атм. и продолжительностью до 312 ч. Оптимальный режим обработки составляет 250°C при давлении ~40 атм. и продолжительности 3 ч. Контроль завершенности процесса осуществляется путем измерения pH раствора методом газожидкостной хроматографии или кондуктометрическим методом.

Обработанный в субкритических щелочных растворах предмет тщательно промывается от остаточного реактива в дистиллированной воде и подвергается термической сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 105°C или же подвергается сушке в безводных растворах спирта или ацетона. При необходимости осуществляется реставрационное вмешательство: восстанавливается цвет предмета и осуществляется его укрепление.

Нанесение консервационных покрытий осуществляется вакуумной пропиткой охлажденным до 0°C раствором акриловой смолы Paraloid B-72 при давлении –0,08 МПа с выдержкой в 10 мин. и последующей сушкой в атмосфере воздуха. Для изолирования отдельных участков, которые в дальнейшем могут стать концентраторами коррозионных очагов, поверхность предмета тщательно просматривается под микроскопом, на неровные участки точечно наносится консервационный материал. Качество консервационного покрытия проверяется коррозионным испытанием в эксикаторе с влажным воздухом. В случае отсутствия видимых изменений поверхности предмет передается на хранение в музей. В музейной среде предмет хранится в условиях относительной влажности 45 ± 5 % при 25 ± 3 °C.

В первые два месяца хранения предмета в музейных условиях мониторинг состояния осуществляется еженедельно. Консервация считается успешной в случае отсутствия видимых разрушений по истечении срока хранения 6 месяцев. В случае нарушения целостности и изменения цвета консервационного покрытия предмет возвращается в лабораторию на повторную консервацию.

Глава 3. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РЕСТАВРАЦИОННО-КОНСЕРВАЦИОННОЙ ПРАКТИКИ

В настоящей главе предпринята попытка рассмотреть ряд аспектов реставрационно-консервационной практики и выявить основные особенности профессионального мировоззрения и обучения реставратора, обладание которыми влияет на профессиональную пригодность. При этом мы рассматриваем практическую сторону вопроса, используя, в первую очередь, опыт консервации металлических предметов из археологических коллекций, в том числе, выполненных из железоуглеродистых сплавов.

Рассмотреть специфику реставрационно-консервационной практики предлагается, ответив на вопросы: кто же такой реставратор, какими компетенциями, навыками и личностными установками он должен обладать. В настоящей главе предлагается сделать это посредством постулирования и предметного рассмотрения нескольких тезисов:

1. *Отсутствие четкого определения основной деятельности реставратора-консерватора.* Этот вопрос широко рассмотрен в ряде объемных трудов [7, 8, 13, 155] и ряде статей [15, 156, 157]. В целом можно выделить три типа специалистов в области сохранения культурного наследия: (1) ученый-консерватор, как правило, вовлекаемый в работу «со стороны», занимающийся или привлекаемый к разработке методов исследования, реставрации или консервации; (2) профессиональный реставратор-консерватор – это тот, кто непосредственно проводит реставрационно-консервационное вмешательство в материал предметов, он непосредственно реставрирует; (3) косвенно связанные с сохранением культурного наследия специалисты, оказывающие влияние на объект сохранения, рассматривая его с позиций правового поля, страхования, политики, музейного дела и т.д. На практике знания и навыки во всех этих областях, естественно, в той или иной степени перемешаны, этого требует сама уникальная специфика области.

2. *В реставрационном деле крайне важны личностные установки реставратора.* Например, история российской реставрации знает таких специалистов, как химик и искусствовед В. А. Шавинский, чей персональный интерес к искусству дополнялся глубоким

научным знанием. В настоящее же время мы можем встретить прекрасно обученных специалистов, не имеющих призвания. Отчасти это может быть связано с тем, что во второй половине XX столетия консервация стала университетской дисциплиной, процесс получения знания и навыков стал более доступным, что не могло не снизить уникальный статус этой редкой профессии. Так, Государственный университет культурного наследия Республики Корея ежегодно выпускает до 20 бакалавров по направлению научной консервации. Однако более половины из них оказываются нетрудоустроенными по специальности, как правило, по двум причинам: во-первых, конечно же, высокая конкуренция, а во-вторых, неудовлетворенность выбранной профессией. Здесь крайне интересен личный опыт общения с контингентом студентов, обучающихся по специальности. Как правило, студенты приходят в эту специальность, имея о ней одно из двух представлений. Первое связано с некой «реставрационной романтикой». Студент видит себя будущего в роли соавтора великих мастеров прошлого. У такого представления есть соответствующий ассоциативный ряд: спокойная обстановка реставрационной мастерской, приглушенный свет, кропотливая творческая работа под увеличительным стеклом, атмосфера буддийского спокойствия. Вторая категория абитуриентов представляет себя в роли ученых. Однако не тех, которые делают нечто скучное и малоинтересное обывателю, а тех, которые работают с чем-то таким, что интересует любого. Ассоциативный ряд этой категории абитуриентов: белый халат, лабораторная атмосфера, сложное аналитическое оборудование. Таких студентов привлекает фундаментальная естественная наука и операционная работа на сложном оборудовании. Оба этих представления подпитываются уникальностью профессиональных навыков и высокой социальной значимостью профессии реставратора. В реальности же дело обстоит более прозаично. Большинство объектов консервации (например, массовые археологические находки) требует минимального, весьма примитивного комплекса мероприятий – совокупности крайне длительных монотонных процессов, для которых необходимы предельная сосредоточенность и терпение. Профессиональная пригодность в таких случаях определяется исключительно предрасположенностью человека к выполнению им медитативной работы. Если же студент такой усидчивостью не обладает, ничего, кроме разочарования от выбора специальности, его не ждет. Таким образом, абитуриент должен

быть готовым до 50% рабочего времени проводить, глядя в бинокляр и удаляя с поверхности, скажем, бронзового столового прибора тысячелетнюю грязь, часто со скоростью расчистки поверхности не более чем $2 \text{ см}^2/\text{ч}$, или, что куда сложнее, восстанавливая «археологический» облик предмета, если тот по какой-то причине (например, по причине некачественной консервации) был утерян. Далеко не каждый человек имеет внутренние установки, сопоставимые с работой такого плана.

3. *Реставрация не имеет четких теоретических основ.* Профессионально образованный реставратор в своей работе ограничен рамками научных принципов и требованиями этического кодекса. Несмотря на то, что существует целый пласт литературы, посвященной так называемой теории реставрации и ее методологии [13, 155], литературы, посвященной консервации материалов [20, 21, 158], в том числе в полевых условиях [91], учебных изданий по фундаментальным основам реставрации и консервации материалов, в том числе непосредственно о реставрационно-консервационных материалах [25], а также литературы по аналитическим техникам, применимым в анализе материалов [63, 159], обобщенной общепринятой теории реставрации не существует. Реставрационно-консервационное вмешательство не может быть строго регламентированным процессом, поскольку его объект по своей природе всегда уникален и требует индивидуального подхода. Специфика реставрационной деятельности такова, что ей во многом свойственны противоречия, эмпирические суждения и предрассудки профессиональной психологии. Таким образом, любому профессиональному реставратору должна быть присуща гибкость мышления. Рассматривая прикладную сторону реставрации, уместно провести параллель с ювелирным делом и графическим дизайном, которым, как и реставрации, присущ широкий инструментарий. Разнообразие инструментов предполагает достижимость результата несколькими или множеством различных способов. Адекватность этих способов будет определяться экономической целесообразностью, лабораторным оснащением, время- и трудозатратами. Несмотря на то, что изучение и сохранение материально-культурного наследия относится к важным задачам цивилизованного общества, решение этой задачи крайне часто финансируется по остаточному принципу. Не стоит ожидать, что лаборатория краеведческого музея будет оснащена по последнему слову техники. Чаще всего такая лаборатория

существует и развивается благодаря личностным установкам своих сотрудников. Поэтому адекватность выбранных методов изучения и сохранения чаще всего определяется, в первую очередь, лабораторным оснащением. Существует три основных принципа реставрационно-консервационного вмешательства: (1) минимальное вмешательство; (2) обратимость; (3) долговечность. Так как результат реставрационного вмешательства практически всегда отложен во времени, крайне важно не совершать при обработке ошибок, приводящих к необратимым последствиям. Современный уровень научно-технического развития позволяет максимально снизить неизбежный риск, объективно присущий реставрационно-консервационному вмешательству. В настоящее время консервационные техники намного эффективнее и безопаснее для объекта, чем несколько десятилетий назад, только потому, что разработаны в соответствии с научными методами. В свою очередь, центры реставрации по своему лабораторному и аппаратному оснащению становятся все более и более похожи на химические институты.

4. Образ мыслей и реставрационные навыки трудно преподаваемы и трудно изучаемы. Для проведения реставрационно-консервационных работ чрезвычайно важны адаптивные умственные способности, поскольку в основе деятельности большинства профессионалов-практиков лежат так называемые микрорешения, которые сложно отобразить в отчетной форме или в реставрационном паспорте. Знания и опыт в реставрации приобретаются исключительно на практике от мастера к ученику, через личные ошибки – к личному опыту. Качество этих знаний и навыков не может быть измерено объективно. Литература, посвященная методам реставрации, предоставляет читателю крайне малую часть информации, необходимой для качественной работы. А сама специфика практической работы профессионального реставратора не только не обязывает его делиться своим опытом посредством публикаций, но в некоторой степени, наоборот, делает предпочтительным его неразглашение.

Научная компетенция и широта профессиональных интересов реставратора оцениваются по таким же высоким меркам, как и умение владеть скальпелем и кистью. Разработка и реализация реставрационных процессов требуют от практиков умения анализировать результаты применения различных методов, принимать важные решения по технологическому использованию материалов, ориенти-

роваться в вопросах регулирования температурно-влажностного и светового режимов.

Перед реставратором всегда стоят проблемы выбора цели и средств. Многообразие инструментов и средств консервации говорит о том, что специалист должен иметь широкое представление о научных методах и оборудовании. Но, к сожалению, консерватор не может обладать энциклопедическими знаниями. Достаточно редко встречается специалист, способный проводить работу с различными типами материала на равновысоком уровне. При восстановлении металлических и керамических изделий, даже такая, казалось бы, примитивная операция, как склеивание разбитого керамического сосуда или железной панцирной защиты, может растянуться на месяцы лишь потому, что аккуратности и логики мысли здесь не всегда достаточно. Часто из нескольких сотен фрагментов практически невозможно с первой попытки собрать единое целое. А необходимость «переделать» такую работу представляет собой не что иное, как нарушение методики, и однозначно влечет за собой в той или иной степени дестабилизацию материала. Именно поэтому, говоря о времени, необходимом для обучения, профессиональные реставраторы часто называют срок в 10 лет.

5. Реставрация требует понимания естественнонаучных методов исследования. Современное археологическое исследование уже невозможно представить без применения естественнонаучных методов, которые требуют грамотно поставленной цели анализа, подбора адекватной методики пробоподготовки и, самое сложное, – интерпретации полученных данных.

Прежде всего, консервация упирается в точное определение материала объекта. Без точных сведений о природе материала, его свойствах и технике изготовления приступать к консервации нельзя. Естественнонаучный анализ позволяет получить информацию о предмете, которую невозможно извлечь, используя традиционные приемы. Он позволяет понять связь между составом и свойствами, роль различных элементов, сознательность и случайность их использования, определить, почему одни материалы в определенных условиях разрушаются почти полностью, а другие остаются неповрежденными.

6. В реставрации существует проблема коммуникации. Существует определенного рода проблема в коммуникации ученых и реставраторов, поскольку научные методы решения реставрацион-

ных задач зачастую слишком сложны в практическом исполнении или вообще далеки от реальной реставрационной практики. Действительно, научное исследование в этой области может быть и не применимо на практике, поскольку у практической реставрации нет особой нужды выходить за рамки решения поставленной перед ней конкретной задачи с целью выявления общих законов природы, которые совершенно не применимы на практике, и могут казаться для реставратора информацией, призванной не более чем расширять его кругозор или вообще казаться некоей занятой абстракцией. Иными словами, между научным исследованием и его практическим воплощением далеко не всегда есть корреляция. Ученый приходит в консервацию, не имея опыта консервационной работы и не предполагая в дальнейшем его приобретать. Он зачастую должен вступать в дискуссию с реставратором, причем боится получить не всегда хорошо сформулированный вопрос. Здесь уместно процитировать доктора Мэри Стригел (Mary Striegel): «The scientist searches for truth. The conservator searches for solutions»¹ (Цит. по: [13, с.124]).

Этот же тезис можно экстраполировать и в сторону работы как ученого, так и профессионального реставратора с непосредственным заказчиком самого исследования или самой реставрации. Проще всего это можно проиллюстрировать на примере работы с археологическими предметами. Археолог, как правило, не может самостоятельно расшифровать полученные с помощью современных методов исследования данные. При этом, бывает, археолог дает крайне непрозрачную задачу «найти хоть что-нибудь», тем самым ставя, например, химика в тупик, поскольку у последнего тут же возникает масса вопросов: что именно искать, каким методом и с какой точностью.

Немаловажно и то, что информация, полученная при анализе предмета истории, чаще всего не имеет существенной значимости за пределами археологического исследования. Но даже в русле археологического исследования однозначный результат исследования, полученный методом точных наук, без грамотной интерпретации рискует остаться всего лишь численным значением в массиве данных.

Можно проиллюстрировать частный случай исследования археологических материалов точными физико-химическими методами, интерпретация результатов которого никогда не будет одно-

¹ Ученый ищет правду. Консерватор ищет решение.

значной, а всегда будет оставлять определенные сомнения. Авторы имеют опыт установления подлинности древних бронзовых сплавов, число подделок которых в настоящее время растет. Археология все чаще и чаще встречается с необходимостью установления подлинности предметов. Проблема в том, что при современном уровне знания истории и технологии прошлого изготовить подделку не составляет труда, причем установить ее «современность» бывает крайне затруднительно. Низкокачественные подделки под древнюю бронзу легко выявить полуколичественным рентгенофлуоресцентным спектрометрическим анализом путем определения в сплаве современных легирующих элементов, их чрезмерно точного (а, значит, потенциально подозрительного) соотношения или же высоких процентных содержаний отдельных элементов, чье сознательно введение в высоких концентрациях в сплав сомнительно, ввиду отсутствия технологии производства в древности. Химический состав сплава может очень точно соответствовать современным аналогам, что одновременно и удивляет, и настораживает. А методы нанесения декоративных покрытий, имитирующих налет старины, в целом известны и представлены в литературе, в частности, не составляет труда сформировать имитирующие патины покрытия для археологических бронз. Проведенные недавно исследования получения патины с различными колористическими характеристиками тому яркий пример [160–162]. Случается так, что комплексный физико-химический анализ материала не показывает никаких отклонений от нормы, но при этом однозначно подтвердить подлинность не удастся. В таких случаях единственный способ быть полностью уверенным в подлинности предмета – это лично найти его в экспедиции. Так, например, стоит отметить, что амбициозная задача разработать стройную методику определения-опровержения подлинности археологических бронзовых сплавов, поставленная перед командой магистрантов кафедры материаловедения, вовлекающая в себя более 10 методов исследования, в итоге превратилась в работу про «комплексный анализ» материала. Причина такова: массив полученных данных не позволяет констатировать подлинность предмета, поскольку его происхождение оставляет массу сомнений, однако и поводов опровергнуть подлинность тоже не установить. Руководствоваться принципом «не пойман – не вор» было бы не совсем корректно, поскольку есть крайне искусные

мастера, способные изготовить подделку как антиквариата, так и археологических предметов.

Известны работы [28], направленные на понимание механизмов разрушения металлов в условиях многовековой грунтовой коррозии, поскольку археологическое железо представляет собой единственный возможный образец такого разрушения. Предполагалось, что результаты подобных исследований могут использоваться в прогнозировании поведения материала железных контейнеров, предназначенных для утилизации опасных отходов.

В работе [1] отмечены актуальные для Дальнего Востока проблемы, связанные с использованием естественно-научных методов исследования в археологии, консервации и хранении предметов истории: (1) отсутствие специализированного реставрационного центра; (2) отсутствие методик лабораторной консервации материалов, слабое внедрение методов консервации в полевой археологической работе; (3) необходимость оснащения музейных выставочных залов и хранилищ оборудованием по контролю температурно-влажностного режима и освещения; (4) низкий уровень использования естественно-научных методов анализа в археологическом исследовании. Однако на сегодняшний день следует отметить еще и кадровую проблему. Практика показала, что в отсутствии комплексного реставрационного центра реставрационно-консервационные работы можно проводить при наличии оборудования, подобранного по принципу «необходимо и достаточно». Однако это возможно при выполнении всего одного условия – профессиональной пригодности сотрудников, замотивированных на работу благодаря своим личностным установкам, поскольку исследовательская работа и работа профессионального реставратора оказываются непомерно сложны и кропотливы для человека, который не питает подлинного интереса как к самой работе, так и к объекту исследования и реставрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии представлены сведения о консервации железных археологических предметов методом водной щелочной обработки в условиях нормальных и субкритических температур и давлений. Также обобщаются сведения о физико-химических основах разрушения железных археологических предметов на различных этапах их существования.

Археологический железный предмет представляет собой железоуглеродистый сплав, подвергнутый комплексному разрушению в условиях многовекового пребывания в грунте. В грунтовых условиях основное разрушение археологического железного предмета происходит вследствие процесса химической коррозии в присутствии электролита, роль которого играет почвенный раствор. Характер коррозии металла напрямую зависит от химического состава и структурных составляющих сплава и состава почвенного раствора.

Интенсивность разрушения металла зависит от примесей в почвенном растворе. Основные катализаторы химической коррозии в грунтовых условиях – отрицательно заряженные ионы хлора. Анионы хлора обладают способностью увеличивать проводимость электролита, активировать металл, разрушать защитные пленки на поверхности металла и облегчать переход ионов из металла в раствор электролита. Снижению скорости коррозии способствуют постепенная деполяризация анодной области процесса вследствие образования и последующего утолщения на металлической поверхности слоя продуктов коррозии, который играет роль барьерной пленки. Эти процессы в конечном итоге приводят железо к относительно стабильному состоянию, в котором археологические предметы, медленно разрушаясь, могут находиться несколько столетий. Решающее значение в их разрушении будут иметь предпринятые в условиях раскопок консервационные мероприятия. Наиболее желателен такой подход к реализации мероприятий реставрационно-консервационного комплекса, когда процесс обработки материала начинается непосредственно в условиях археологической экспедиции в условиях мобильной полевой лаборатории. Ее обеспечение химическим реактивами не представляет особой трудности.

Центральное место в комплексе мероприятий по реставрации и консервации железных археологических предметов занимает про-

цесс стабилизации. Стабилизация предполагает удаление влаги и растворенных в ней катализаторов коррозии с дальнейшим нанесением защитного покрытия, изолирующего объект от контакта с окружающей средой. В роли катализаторов коррозии в случае с железными археологическими предметами выступают хлоридсодержащие соединения. Помимо хлоридов на долговременную стабильность материала влияет наличие в объеме минерализованного слоя термодинамически нестабильных оксигидроксидов железа.

В мировой практике наибольшее распространение получил метод дехлорирования железных археологических предметов водными щелочными растворами. В монографии представлены результаты исследования кинетики массообмена основных анионов в процессе дехлорирования железных археологических предметов смешанных коллекций. Дано объяснение недостатков обработки в водных щелочных растворах при нормальных температурах. Основное несовершенство метода связано, в первую очередь, с качеством обработки, так как щелочные растворы при нормальной температуре и давлении не обеспечивают должного дехлорирующего эффекта и не способны вызывать фазовые превращения оксигидроксидов. При этом дехлорирование щелочными растворами представляет собой крайне длительный процесс. Устранить недостатки щелочной обработки можно путем интенсификации диффузионного процесса за счет изменения транспортных и пенетрационных свойств дехлорирующего раствора. Такой метод обработки предполагает использование в качестве диффузионной среды растворы в состояниях субкритических температур и давлений.

В работе также описан процесс и даны рекомендации по использованию консервационных покрытий, а также обсужден вопрос долговременного хранения железных археологических предметов. Рассмотрены некоторые особенности реставрационно-консервационной практики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Буравлев, И.Ю. Некоторые аспекты реставрационно-консервационной практики / И.Б. Буравлев // Вестник ДВО РАН. – 2012. – № 5. – С. 94–105.
2. Крадин, Н.Н. Итоги и перспективы развития археологии Дальнего Востока России / Н.Н. Крадин // Вестник ДВО РАН. – 2013. – № 1. – С. 10–20.
3. Леньков, В.Д. Metallurgy and metalworking of the Churchev in the XII c. (on the materials of the investigations of the Shaginskoye site) / В.Д. Леньков. – Новосибирск: Наука, 1974. – 175 с.
4. Леньков, В.Д. Методы естественных наук в археологическом изучении древних производств на Дальнем Востоке СССР / В.Д. Леньков. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1986. – 148 с.
5. Конькова, Л.В. Бронзолитейное производство на юге Дальнего Востока СССР (рубеж II–I тыс. до н.э. – XIII век н.э.) / Л.В. Конькова. – Ленинград: Наука, 1989. – 124 с.
6. Александров, А.В. Палеометалл северо-западной части Тихого океана / А.В. Александров, С.А. Арутюнов, Д.Л. Бродянский. – Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 1982. – 104 с.
7. Бобров, Ю.Г. Теория реставрации памятников искусства: закономерности и противоречия / Ю.Г. Бобров. – М.: Эдсмит, 2004. – 344 с.
8. Зверев, В.В. От поновления к научной реставрации / В.В. Зверев. – М.: РИО ГосНИИР, 1999. – 100 с.
9. Яхонт, О.В. Проблемы консервации, реставрации и атрибуции искусства // Избранные статьи / О.В. Яхонт. – М.: СканРус, 2010. – 463 с.
10. Ancient and historic metals. Conservation and scientific research // Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute November 1991 / ed. Scott D.A., Podany J., Considine B.B. 1991. – P. 304.
11. Формаковский, М.В. Консервация и реставрация музейных коллекций / М.В. Формаковский. – М., 1947. – 144 с.
12. Kim, Y.-H. Conservation of cultural properties in Korea // The 6th Workshop for Korean art curators, Oct. 2004 / Y.-H. Kim. – Seoul: Korea Foundation, 2004. – P. 63–67.

13. Muñoz-Viñas, S. *Contemporary Theory of Conservation* / S. Muñoz-Viñas. – Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. – 239 p.
14. Torraca, G. The application of science and technology to conservation practice / G. Torraca // *Science, technology and European cultural heritage: Proc. of the Europ. Symp. Bologna, Italy, 13–16 June 1989*. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1989. – P. 221–232.
15. Torraca, G. The scientist in conservation / G. Torraca // *GCI Newsl.* – 1999. – Vol. 14(3), № 8. – P. 8–11.
16. Кирьянов, А.В. Реставрация археологических предметов / А.В. Кирьянов; под ред. О.Н. Бадер. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 96 с.
17. Формаковский, М.В. Очерки по методике технологического исследования, реставрации и консервации древних металлических изделий / М.В. Формаковский. – М.–Л.: ОГИЗ Государственное социально-экономическое издательство, 1935. – 121 с.
18. Яхонт, О.В. О реставрации и атрибуции / О.В. Яхонт. – М.: ГосНИИР, 2007. – 272 с.
19. Antunes, R.A. Characterization of corrosion product formed on steels in the first months of atmospheric exposure / R.A. Antunes, I. Costa, D.L.A. de Faria // *Materia.* – 2003. – Vol. 8, № 1. – P. 27–34.
20. Cronyn, J.M. *The Elements of Archaeological Conservation* / J.M. Cronyn; ed. W.S. Robinson. – London: Routledge, 1990. – 326 p.
21. Rodgers, B.A. *The archaeologist's manual for conservation. A guide to non-toxic, minimal intervention artifact stabilization* / B.A. Rodgers. – Kluwer Academic: Plenum Publishers, 2004. – 214 p.
22. Moncrieff, A. *The science for conservators. Vol. 1: An Introduction to Materials*. 1st ed. 2nd ed / A. Moncrieff, G. Weaver; ed. H. Wilks. – Routledge, 1992. – 120 p.
23. Moncrieff, A. *The science for conservators. Vol. 2: Cleaning*. 2nd ed. / A. Moncrieff, G. Weaver; ed. H. Wilks. – Routledge, 1992. – 140 p.
24. Newey, C. et al. *The science for conservators. Vol. 3: Adhesives and Coatings*. 2nd ed. / C. Newey et al.; ed. H. Wilks. – Routledge, 1992. – 144 p.
25. Horie, C.V. *Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings* / C.V. Horie. – 2nd ed. – Butterworth-Heinemann, 2010. – 504 p.

26. Horie, C.V. Materials for Conservation: organic consolidants, adhesives and coatings / C.V. Horie. – 1st ed. Butterworth-Heinemann, 1987. – 296 p.

27. Федосеева, Т.С. Материалы для реставрации живописи и предметов прикладного искусства / Т.С. Федосеева; под ред. В.В. Зверева. – М.: РИО ГосНИИР, 1999. – 120 с.

28. Dillmann, P. et al. Corrosion of metallic heritage artifacts. Investigation, conservation and prediction for long-term behavior / P. Dillmann, et al. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007. – 416 p.

29. Wang, Z. Localized corrosion and phase transformation of simulated archaeological iron / Z. Wang, C. Xu, X. Dong // Chinese J. Chem. Eng. – 2008. – Vol. 16, № 2. – P. 299–305.

30. Feller, R.L. Evaluation of cellulose ethers for conservation / R.L. Feller. – Marina del Rey, California: The Getty Conservation Institute, 1993. – 162 p.

31. Selwitz, C. Epoxy resins in stone conservation / C. Selwitz. – The Getty Conservation Institute, 1992. – 112 p.

32. Hou, B. Study on corrosion simulation device for marine structural steel / B. Hou, B. Xiang // Bull. Mater. Sci. – 2003. Vol. 26, № 3. – P. 307–310.

33. Feller, R.L. Accelerated aging. Photochemical and thermal aspects / R.L. Feller. – The Getty Conservation Institute, 1994. – 280 p.

34. Barbara, Lubelli R.P.J. The effect of environmental conditions on sodium chloride damage / Barbara, Lubelli R.P.J. van H.& C.J.W.P.G. // Stud. Conserv. – 2006. – Vol. 3630, № 51. – P. 41–56.

35. Watkinson, D. et al. ss Great Britain: Teamwork as a platform for innovative conservation / D. Watkinson et al. // Conserv. – 2005. – Vol. 29, № 1. – P. 73–86.

36. Watkinson, D. ss Great Britain iron hull: modelling corrosion to define storage relative humidity / D. Watkinson, M. Lewis // Met. – 2004. – Vol. 44, № October. – P. 88–102.

37. Rimmer, M. The impact of chloride desalination on the corrosion rate of archaeological iron / M. Rimmer, D. Watkinson, Q. Wang // Stud. Conserv. – 2013. – Vol. 58, № 4. – P. 326–337.

38. González, N.G. et al. Hunting free and bound chloride in the wrought iron rivets from the American Civil War submarine H.L. Hunley / N.G. González et al. // J. Am. Inst. Conserv. – 2004. – Vol. 43, № 2. – P. 161–174.

39. Drews, M.J. et al. The application of subcritical fluids for the stabilization of marine archaeological iron / M.J. Drews et al. // *Stud. Conserv.* – 2013. – Vol. 58, № 4. – P. 314–325.
40. de Viviés, P. et al. Transformation of akaganeite in archaeological iron artefacts using subcritical treatment / P. de Viviés et al. // *Metal 2007: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, September 17–21, 2007, – Amsterdam. 2007.* – P. 26–30.
41. Balasubramaniam, R. On the astronomical significance of the Delhi iron pillar / R. Balasubramaniam, M.I. Dass // *Curr. Sci.* – 2004. – Vol. 86, № 8. – P. 1134–1142.
42. Balasubramaniam, R. Characterisation of ancient indian iron / R. Balasubramaniam, A.V.R. Kumar, P.Dillmann // *Sci. Archaeol. Archaeomaterials.* – 2005. – Vol. 85, № 11. – P. 275–314.
43. Jegdić, B.V. Corrosion of an archaeological find from the roman period in Serbia / B.V. Jegdić, S.R. Polić Radovanović, S.S. Ristić, A.B. Alil, V. Rajaković-Ognjanović // *Zaštita Mater.* – 2012. – Vol. 53. – P. 247–252.
44. de Figueiredo, J.C.D. et al. Characterization of corrosion products on metals excavated from seal hunters' occupation in Antarctica in the eighteenth and nineteenth centuries / J.C.D. de Figueiredo et al. // *Stud. Conserv.* – 2015. – Vol. 60, № 3. – P. 211–216.
45. Degriigny, C. et al. Characterisation of corrosion product layers on atmospherically corroded historic ferrous objects: application to the armour of the Palace Armoury, Valletta, Malta / C. Degriigny et al. // *International conference on conservation strategies for for Saving Indoor Metallic Collections with a special section on legal issues in the Conservation of Cultural heritage (26–28 February 2007).* – Cairo, 2007. – P. 31–39.
46. Fell, V. Cremated: Analysis of the metalwork from an Iron Age grave / V. Fell // *Metal.* – 2004. – 4–8 October. – P. 514–519.
47. Fell, V. Monitoring of archaeological and experimental iron at Fiskerton, England / V. Fell, J. Williams // *Met. 04 Proc. Int. Conf. Met. Conserv. actes la conférence Int. sur la Conserv. des métaux, Canberra.* – Aust. 4-8 Oct. 2004. – P. 17–27.
48. Jegdić, B. et al. Corrosion stability of corrosion products on an archaeological iron artifact / B. Jegdić et al. // *Int. J. Conserv. Sci.* – 2012. – Vol. 3, № 4. – P. 241–248.

49. Matthiesen, H. et al. Corrosion of archaeological iron artefacts compared to modern iron at the waterlogged site Nydam, Denmark / H. Matthiesen et al. // *Eurocorr.* – 2004. – P. 1–12.

50. Rehren, T. et al. 5,000 years old Egyptian iron beads made from hammered meteoritic iron / T. Rehren et al. // *J. Archaeol. Sci.* – 2013. – Vol. 40, № 12. – P. 4785–4792.

51. Saheb, M. et al. Characterisation of corrosion layers formed on ferrous archaeological artefacts buried in anoxic media / M. Saheb et al. // *Corros. Eng. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 45, № 5. – P. 381–387.

52. Caple, C. et al. Identification and valuation of archaeological artefacts: developments using digital X-radiography / C. Caple et al. // *J. Inst. Conserv. Taylor & Francis.* – 2018. – Vol. 41, № 2. – P. 128–141.

53. Gil, M.L.A. et al. Use of X-ray and other techniques to analyse the phase transformation induced in archaeological cast iron after its stabilisation by the electrolytic method / M.L.A. Gil et al. // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 494, № 1–2. – P. 245–254.

54. Wagner, U. et al. The stabilization of archaeological iron objects: Mössbauer and XRD studies / U. Wagner et al. // *Hyperfine Interact.* – 2012. – Vol. 208, № 1–3. – P. 111–116.

55. Kiefer, W. Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products Solenn / W. Kiefer, A.P. Mazzolini, P.R. Stoddart // *J. Raman Spectrosc.* – 2007. – Vol. 38. – P. 389–397.

56. Neff, D. et al. Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms / D. Neff et al. // *J. Raman Spectrosc.* – 2004. – Vol. 35. – P. 739–745.

57. Coelho, J.C. et al. The efficiency of electrochemical methods for the removal of chloride ions from iron marine archaeological objects: A comparative study / J.C. Coelho et al. // *Mater. Corros.* – 2014. – Vol. 65, № 1. – P. 38–44.

58. Wagner, F.E. et al. Study of archaeological iron objects by PGAA, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / F.E. Wagner et al. // *Hyperfine Interact.* – 2016. – Vol. 237, № 1.

59. Chadwick, A.V. et al. The application of X-ray absorption spectroscopy in archaeological conservation: Example of an artefact from Henry VIII warship, the Mary Rose / A.V. Chadwick et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2016. – Vol. 451. – P. 49–55.

60. Reguer, S. et al. Investigation of Cl corrosion products of iron archaeological artefacts using micro-focused synchrotron X-ray absorption spectroscopy / Reguer, S. et al. // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2006. – Vol. 83, № 2. – P. 189–193.

61. Fedrigo, A. et al. Extraction of archaeological information from metallic artefacts – A neutron diffraction study on Viking swords / A. Fedrigo et al. // *J. Archaeol. Sci. Reports.* Elsevier Ltd. – 2017. – Vol. 12. – P. 425–436.

62. Watkinson, D. et al. The use of neutron analysis techniques for detecting the concentration and distribution of chloride ions in archaeological iron / D. Watkinson, et al. // *Archaeometry.* – 2014. – Vol. 56, № 5. – P. 841–859.

63. Stuart, B.H. *Analytical techniques in materials conservation* / B.H. Stuart. – John Wiley & Sons Ltd, 2007. – 446 p.

64. Selwyn, L.S. The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganéite / L.S. Selwyn, P.I. Sirois, V. Argyropoulos // *Stud. Conserv.* – 1999. – Vol. 44, № 4. – P. 217–232.

65. Turgoose, S. Structure, composition and deterioration of earthenware iron objects / S. Turgoose // *Current problems in the conservation of metal antiquities.* Tokyo National Research Institute of Cultural Properties (13). – Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993. – P. 35–52.

66. Kaneko, K. Surface chemistry of FeOOH microcrystals / K. Kaneko // *13th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property.* – Tokyo: National Research Institute of Cultural Properties, 1989. – P. 42–62.

67. Otte, K. Density functional theory study of water adsorption on FeOOH surfaces / K. Otte, W.W. Schmahl, R. Pentcheva // *Surf. Sci.* Elsevier B.V. – 2012. – Vol. 606, № 21–22. – P. 1623–1632.

68. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства) / В.П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 160 с.

69. Thickett, D. Formation and transformation of akaganeite / D. Thickett, M. Odlyha // *Archaeological iron conservation colloquium.* – Stuttgart: State academy of art and design, 2010.

70. Weiser, H.B. X-ray studies on the hydrous oxides. Beta ferric oxide monohydrate / H.B. Weiser, W.O. Milligan // *J. Am. Chem. Soc.* – 1935. – № 57. – P. 238–241.

71. Mackay, A.L. Beta-ferric oxyhydroxide, akaganeite / A.L. Mackay // *Mineral. Mag.* – 1962. – № 33. – P. 270–280.
72. Snow, C.L. et al. Heat capacity studies of the iron oxyhydroxides akaganeite (β -FeOOH) and lepidocrocite (β -FeOOH) / C.L. Snow et al. // *J. Chem. Thermodyn.* Elsevier Ltd. – 2011. – Vol. 43, № 2. – P. 190–199.
73. Rémazeilles, C. On the formation of β -FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments / C. Rémazeilles, P. Refait // *Corros. Sci.* – 2007. – Vol. 49, № 2. – P. 844–857.
74. Cai, J. et al. Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite / J. Cai et al. // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13, № 12. – P. 4595–4602.
75. Reguer, S. et al. Structural evidence for the desalination of akaganeite in the preservation of iron archaeological objects, using synchrotron X-ray powder diffraction and absorption spectroscopy / S. Reguer et al. // *Corros. Sci.* – 2009. – № 51. – P. 2795–2802.
76. Schwertmann, U. Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization / U. Schwertmann, Cornell R.M. – 2nd ed. – WILEY-VCH, 200AD. – 188 p.
77. González-Pereyra, N. et al. The use of subcritical fluids for the stabilization of concreted iron artifacts / N. González-Pereyra et al. // *Met. 2010 Proc. Interim Meet. ICOM-CC Met. Work. Group*, Oct. 11–15, 2010. Charlest. 2011. – P. 39–49.
78. Al-Zahrani, A. Chloride ion removal from archaeological iron and B-FeOOH / A. Al-Zahrani. – University of Wales, Cardiff, 1999. – 277 p.
79. Ishikawa, T. et al. Influence of metal ions on the formation of β -FeOOH particles / T. Ishikawa, et al. // *Corros. Sci.* – 2001. – № 43. – P. 1727–1738.
80. Bakoyannakis, D.N. et al. Akaganeite and goethite-type nanocrystals: Synthesis and characterization / D.N. Bakoyannakis et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2003. – Vol. 59, № 1. – P. 35–42.
81. Thickett, D. Determining the stability and durability of archaeological materials / D. Thickett, S. Lambarth, P. Wyeth // *9th Int. Conf. NDT Art*, Jersalem Isr. – 2008. – May. – P. 25–30.
82. Wang, Q. Effect of relative humidity on the corosion of iron: an experiment view / Q. Wang // *Br. Museum Tech. Res. Bull.* – 2007. – Vol. 1. – P. 65–73.

83. Hu, Y. Crystal splitting in the growth of β -FeO(OH) / Y. Hu, K. Chen // J. Cryst. Growth. – 2007. – № 308. – P. 185–188.

84. Chitrakar, R. et al. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite / R. Chitrakar et al. // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 298, № 2. – P. 602–608.

85. Blytholder, G. Infrared and volumetric data on the adsorption of ammonia, water and other gases on activated iron (III) oxide / G. Blytholder, E.A. Richardson // J. Phys. Chem. – 1962. – № 66. – P. 2597.

86. Musić, S. Thermal decomposition of β -FeOOH / S. Musić, S. Krehula, S. Popović // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58, № 3–4. – P. 444–448.

87. Watkinson, D. Degree of mineralization: its significance for the stability and treatment of excavated ironwork / D. Watkinson // Stud. Conserv. – 1983. – № 29. – P. 85–90.

88. Guttman, E.B. et al. The significance of vivianite in archaeological settings / E.B. Guttman et al. // Geoarchaeology An Int. J. – 2006. – Vol. 21, № 1. – P. 93–111.

89. Matthiesen, H. Siderite as a corrosion product on archaeological iron from a waterlogged environment / H. Matthiesen, L.R. Hilbert, D.J. Gregory // Stud. Conserv. – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 183–194.

90. González, N. et al. Characterizing the chloride in the wrought iron rivets from the ‘Hunley’ / N. González et al. // NACE Northern area Eastern conference, September 15–17. 2003. – Ottawa, 2003.

91. Watkinson, D. First aid for finds / D. Watkinson, V. Neal. – United Kingdom: Lavenham Press Limited, 2001. – 108 p.

92. Sease, C. A conservation manual for the field archaeologist / C. Sease. – 3rd ed. Los Angeles: Institute of archaeology, University of California, 1994. – 114 p.

93. Conservation manual for northern archaeologists / ed. Scott R., Grant T. 2007. – 39 p.

94. Цыбульская, О.Н. Сохранение археологического металла / О.Н. Цыбульская. – Владивосток: Дальнаука, 2012. – 90 с.

95. Юдаков, А.А. Важнейшие принципы консервации и реставрации археологических объектов (с использованием опыта работы научной лаборатории консервации в Национальном музее Кореи) / А.А. Юдаков // Россия и АТР. – 2010. – № 3. – С. 94–101.

96. North, N.A. Washing method for chloride removal from marine iron artifacts / N.A. North, C. Pearson // *Stud. Conserv.* – 1978. – Vol. 23, № 4. – P. 174–186.
97. Selwyn, L.S. Removal of chloride and iron ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylenediamine solution / L.S. Selwyn, V. Argyropoulos // *Stud. Conserv.* – 2003. – Vol. 50. – P. 83–100.
98. McCawley, J.C. A mobile conservation laboratory service / J.C. McCawley, T.G. Stone // *Stud. Conserv.* – 1983. – Vol. 28. – P. 97–106.
99. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. школа, 1975. – 416 с.
100. Turgoose, S. Post-Excavation changes in iron antiquities / S. Turgoose // *Stud. Conserv.* – 1982. – Vol. 27. – P. 97–101.
101. Kergourlay, F. et al. Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater / F. Kergourlay et al. // *Corros. Sci. Elsevier Ltd.* – 2011. – Vol. 53, № 8. – P. 2474–2483.
102. Bartuli, C. et al. In situ conservation by cathodic protection of cast iron findings in marine environment / C. Bartuli et al. // 9th Int. Conf. NDT Art. – 2008. – May. – P. 25–30.
103. Enning, D. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: New views of an old problem / D. Enning, J. Garrelfs // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2014. – Vol. 80, № 4. – P. 1226–1236.
104. Леменовский, Д.А. Воскресить ушедшие эпохи / Д.А. Леменовский, М.С. Шемаханская, Г.П. Брусова // *Природа.* – 2010. – № 1. – С. 15–21.
105. Stahl, K. et al. On the akageneite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavation corrosion of iron artefacts / K. Stahl et al. // *Corros. Sci.* – 2003. – № 45. – P. 2563–2575.
106. Post, J.E. Crystal structure refinement of akageneite / J.E. Post, V.F. Buchwald // *Am. Mineral.* – 1991. – № 76. – P. 272–277.
107. Argyropoulos, V. Developing a conservation treatment using ethylenediamine as a corrosion inhibitor for wrought iron objects found at terrestrial archaeological sites / V. Argyropoulos, L.S. Selwyn, J.A. Logan // *Metal 95 conference proceedings.* – 1997. – P. 153–158.
108. Organ, R.M. The washing of treated bronzes / R.M. Organ // *Museums J.* – 1955. – Vol. 55, № 5. – P. 112–119.

109. Gilberg, M.R. The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron: a close look / M.R. Gilberg, N.J. Seeley // *Stud. Conserv.* – 1982. – Vol. 27, № 4. – P. 180–184.
110. Никитин, М.К. Химия в реставрации / М.К. Никитин, Е.П. Мельникова. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
111. Hamilton, D.L. Conservation of metal objects from underwater sites: a study in methods / D.L. Hamilton // *Texas Antiq. Comm. Publ.* – 1976. – Vol. 1. – P. 108.
112. Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix. – New York: Pergamon Press, 1966. – 108 p.
113. Baudouin, A. et al. Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchlorurations par la méthode au sulfite alcalin; caractérisation physico-chimique et retraitement électrochimique in METAL 95 / A. Baudouin et al. // *Proceedings of the International ICOM-CC Metal WG Conference.* – London: James & James, 1995. – P. 170–177.
114. González-Pereyra, N. et al. The effects of cathodic polarization, soaking in alkaline solutions and subcritical water on cast iron corrosion products / N. González-Pereyra et al. // *Met. 2007 Proc. Interim Meet. ICOM-CC Met. Work. Group*, Sept. 17-21, 2007. Amsterdam. 2007. – P. 32–37.
115. Буршнева, С.Г. Применение ультразвука при стабилизации железных археологических предметов в растворе щелочного сульфита / С.Г. Буршнева, О.Б., Н.В. Кузнецова // *Научно-технический вестник Поволжья.* – 2013. – № 6. – С. 66–68.
116. Degrigny, C. Electrochemical monitoring of marine iron artefacts during their storage / stabilisation in alkaline solutions / C. Degrigny, L. Spiteri // *Proceedings of Metal.* – 2004. – October. – P. 315–331.
117. Hernandez-Escampa, M. Electrochemical assessment of the restoration and conservation of a heavily corroded archaeological iron artifact / M. Hernandez-Escampa, J. Gonzalez, J. Uruchurtu-Chavarin // *J. Appl. Electrochem.* – 2010. – Vol. 40, № 2. – P. 345–356.
118. Kapatou, E. An electrical resistance monitor study of the post-excavation corrosion of archaeological iron / E. Kapatou, S.B.Lyon // *9th International Conference on NDT of Art.* – 2008. – May. – P. 25–30.
119. Dalard, F. Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current / F. Dalard, Y. Goubeyre, C. Degrigny // *Stud. Conserv.* – 2002. – Vol. 47, № 2. – P. 117–121.

120. Krma, F. et al. Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects / F. Krma et al. // J. Phys. Conf. Ser. – 2014. – Vol. 565, № 1. – P. 0–10.
121. Patscheider, J. Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts / J. Patscheider, S. Vepřek // Stud. Conserv. – 1985. – Vol. 31, № 1. – P. 29–37.
122. Schmidt-Ott, K. Plasma-reduction: its potential for use in the conservation of metals / K. Schmidt-Ott // Proceedings of Metal. – 2004. – P. 235–246.
123. Sjogren, A. Hydrogen plasma reactions in a D.C. mode for the conservation of iron meteorites and antiquities / A. Sjogren, V.F. Buchwald. // Stud. Conserv. – 1991. – Vol. 36, № 3. – P. 161–171.
124. Vepřek, S. et al. Restoration and conservation of archeological artifacts by means of a new plasma-chemical method / S. Vepřek et al. // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134, № 10. – P. 2398–2405.
125. Comensoli, L. et al. Use of bacteria to stabilize archaeological iron / L. Comensoli et al. // Appl. Environ. Microbiol. – 2017. – Vol. 83, № 9.
126. North, N.A. Thermal decomposition of FeOCl and marine cast iron corrosion products / N.A. North, C. Pearson // Stud. Conserv. – 1977. – Vol. 22, № 3. – P. 146–157.
127. Glotch, T.D. Thermal transformations of akaganaite and lepidocrocite to hematite: Assessment of possible precursors to Martian crystalline hematite / T.D. Glotch, M.D. Kraft // Phys. Chem. Miner. – 2008. – Vol. 35, № 10. – P. 569–581.
128. González, N.G. et al. The use of subcritical fluids for the stabilisation of archaeological iron: An overview / N.G. González et al. // Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts. – 2013. – P. 434–465.
129. Näsänen, L.M.E. et al. The applicability of subcritical fluids to the conservation of actively corroding iron artifacts of cultural significance / L.M.E. Näsänen et al. // J. Supercrit. Fluids. Elsevier B.V. – 2013. – Vol. 79. – P. 289–298.
130. Bayle, M. et al. Corrosion product transformations in alkaline baths under pressure and high temperature: The sub-critical stabilisation of marine iron artefacts stored under atmospheric conditions / M. Bayl, et al. // Mater. Corros. – 2016. – Vol. 67, № 2. – P. 190–199.
131. Drews, M.J. et al. A study of the analysis and removal of chloride in iron samples from the Hunley / M.J. Drews et al. // Metal 04:

proceedings of the International Conference on Metals Conservation
actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux,
Canberra, Australia, 4-8 October 2004. 2004. – P. 247–260.

132. Mardikian, P. Conservation and management strategies applied to post-recovery analysis of the American civil war submarine H.L. Hunley (1864) / P. Mardikian // *Int. J. Naut. Archaeol.* – 2004. – Vol. 33, № 1. – P. 137–148.

133. Žic, M. The effect of temperature on the crystallization of α -Fe₂O₃ particles from dense β -FeOOH suspensions / M. Žic, M. Ristić, S. Musić // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 120, № 1. – P. 160–166.

134. Žic, M. Microstructural changes in particles detected during the transformation from β -FeOOH to α -Fe₂O₃ in dense aqueous suspensions / M. Žic, M. Ristić, S. Musić // *J. Alloys Compd.* – 2008. – Vol. 464, № 1–2. – P. 81–88.

135. Buravlev, I.Y. et al. The method of archaeological iron hydrothermal stabilization in subcritical temperature alkaline solution / I.Y. Buravlev et al. // *Proceeding of 20th Anniversary Festival of Korea Society of Conservation Science of Cultural Heritage and the 34th International Conferences of the Korean Society of Conservation Science of Cultural Heritage.* – South Korea, Buyeo, 2011. – P. 63–66.

136. Буравлев, И.Ю. Обработка железных археологических предметов водными щелочными растворами в условиях субкритических температур и давлений / И.Ю. Буравлев и др. // *V Международная конференция по химии и химической технологии*, 25–29 сентября 2017 г. – Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА, 2017. – С. 50–53.

137. Ashkenazi, D. et al. A method of conserving ancient iron artefacts retrieved from shipwrecks using a combination of silane self-assembled monolayers and wax coating / D. Ashkenazi et al. // *Corros. Sci. Elsevier.* – 2017. – Vol. 123, January. – P. 88–102.

138. Singh, D.D.N. et al. Chemical corrosion control for sour crude oil pipelines / D.D.N. Singh et al. // *Corros. Prev. Control.* – 1990. – P. 37–41.

139. Favre-Quattrapani, L. et al. The protection of metallic archaeological objects using plasma polymer coatings / L. Favre-Quattrapani et al. // *Surf. Coatings Technol.* – 2000. – Vol. 125, № 1–3. – P. 377–382.

140. *Climate for Collections: Standards and Uncertainties* / ed. Ashley-Smith J., Burmester A., Eibl M. – Archetype Books, 2013. – 456 p.

141. Средства создания оптимального микроклимата в музейных зданиях и зданиях-памятниках культовой архитектуры / под ред. В.Н. Дедик. – М.: ВНИИР, 1987. – 151 с.
142. Nazaroff, W.W. et al. Airborne particles in museums / Nazaroff, W.W. et al. // Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute, 1993. – 138 p.
143. Grzywacz, C.M. Monitoring for gaseous pollutants in museum environments / C.M. Grzywacz. – Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2006. – 177 p.
144. Oxygen-free museum cases / ed. Maekawa S. The Getty Conservation Institute, 1998. – 71 p.
145. Schaeffer, T.T. Effects of light on materials in collections. Data on photoflash and related sources / T.T. Schaeffer. – Los Angeles, California: The Getty Conservation Institute, 2001. – 212 p.
146. Биологические вредители музейных художественных ценностей и борьба с ними / под ред. В.Н. Дедик. – М.: ВНИИР, 1991. – 101 с.
147. Ребрикова, Н.Л. Биология в реставрации / Н.Л. Ребрикова, Т.П. Сизова. – М.: РИО ГосНИИР, 1999. – 184 с.
148. Душкина, Л. Защита музеев от хищений и пожаров / Л. Душкина, Н. Принцев; под ред. И.В. Баранова. – М.: РИО ГосНИИР, 1995. – 68 с.
149. Ребрикова, Н.Л. Руководство по диагностике микробиологических повреждений памятников искусства и культуры / Н.Л. Ребрикова. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. – 80 с.
150. Девина, Р.А. Микроклимат церковных зданий (основы нормализации температурно-влажностного режима памятников культовой архитектуры) / Р.А. Девина. – М.: ГосНИИР Р, 2000. – 120 с.
151. Девина, Р.А. Музейное хранение художественных ценностей / Р.А. Девина и др. – М.: РИО ГосНИИР, 1995. – 205 с.
152. Тоскина, И.Н. Насекомые-вредители художественных ценностей / И.Н. Тоскина. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 1998. – 40 с.
153. Тоскина, И.Н. Насекомые в музеях. (Биология. Профилактика заражения. Меры борьбы) / И.Н. Тоскина, И.Н. Проворова. – М., 2007. – 220 с.

154. Johnson, E.V. Museum collection storage / E.V. Johnson, J.C. Horgan // United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 1979. – 58 p.
155. Appelbaum, B. Conservation treatment methodology / B.Appelbaum. – Create Space independent publishing platform, 2011. – 470 p.
156. Пахунов, А.С. Conservation Science: истоки и перспективы / А.С. Пахунов, А.А. Буровая // Культурное наследие: сохранение, реставрация, реновация: материалы семинара «Проблемы реставрации и обеспечения сохранности памятников культуры и истории». 2011. – СПб., 2012. – С. 28–34.
157. Tite, M.S. Conservation science: a view from four perspectives / M.S. Tite // The interface between science and conservation. – London: British Museum, 1991. – P. 15–23.
158. May, E. Conservation Science: heritage materials // Royal Society of Chemistry / E. May, M. Jones. – Cambridge. Royal Society of Chemistry, 2007. – 390 p.
159. X-rays for Archaeology / ed. M. Uda, G. Demortier, I. Nakai – Springer, 2005. – 308 p.
160. Павлова, А.Е. Анализ влияния состава и pH патирующих растворов на колористические характеристики патины / А.Е. Павлова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – Т. 1, № 26. – С. 79–83.
161. Павлова, А.Е. Влияние химико-технологических параметров процесса патинирования на колористические характеристики патины / А.Е. Павлова, Е.И. Пряхин // Труды Академии Технической Эстетики и Дизайна. – 2014. – № 1. – С. 19–22.
162. Павлова, А.Е. Разработка управляемого процесса патинирования изделий декоративно-прикладного искусства, обеспечивающего получение заданного цвета: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 17.00.06 [Место защиты ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский госуниверситет технологии и дизайна】 / А.Е. Павлова. – СПб.: СПГУТД, 2013. – 121 с.

Авторы

Буравлев Игорь Юрьевич – канд. хим. наук, научный сотрудник Инженерно-технологического центра Института химии ДВО РАН, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов ИШ ДВФУ (г. Владивосток);

Цыбульская Оксана Николаевна – канд. техн. наук, старший научный сотрудник Инженерно-технологического центра Института химии ДВО РАН, доцент кафедры теплоэнергетики и теплотехники ИШ ДВФУ (г. Владивосток);

Юдаков Александр Алексеевич – д-р. техн. наук, зав. Инженерно-технологическим центром Института химии ДВО РАН (г. Владивосток);

Никитин Юрий Геннадьевич – заведующий Музеем археологии и этнографии Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН (г. Владивосток);

Чириков Александр Юрьевич – ведущий инженер-технолог Инженерно-технологического центра Института химии ДВО РАН (г. Владивосток);

Гельман Евгения Ивановна – канд. ист. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, зав. Центром политической антропологии Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН (г. Владивосток);

Ярусова Софья Борисовна – канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН, зав. базовой кафедрой экологии и экологических проблем химической технологии ВГУЭС (г. Владивосток).