



Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Institute of Chemistry, FEB RAS
Institute of History, Archaeology and Ethnology of the Peoples of the Far East, FEB RAS
Far Eastern Federal University
Vladivostok State University of Economics and Service

**I.Yu. Buravlev, O.N. Tsybul'skaya, A.A. Yudakov,
Yu.G. Nikitin, A.Yu. Chirikov, E.I. Gelman, S.B. Yarusova**

CONSERVATION OF IRON ARCHAEOLOGICAL OBJECTS

MONOGRAPH

Moscow
RIOR
INFRA-M

НАУЧНАЯ МЫСЛЬ

СЕРИЯ ОСНОВАНА В 2008 ГОДУ

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

**И.Ю. Буравлев, О.Н. Цыбульская, А.А. Юдаков,
Ю.Г. Никитин, А.Ю. Чириков, Е.И. Гельман, С.Б. Ярусова**

КОНСЕРВАЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ

МОНОГРАФИЯ

Москва
РИОР
ИНФРА-М

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

ФЗ № 436-ФЗ	Издание не подлежит маркировке в соответствии с п. 1 ч. 2 ст. 1
----------------	--

Рецензенты:

Вострецов Ю.Е. — 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);

Гордиенко П.С. — 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

К65 **Консервация железных археологических предметов** : монография / И.Ю. Буравлев, О.Н. Цыбульская, А.А. Юдаков [и др.]. — М. : РИОР, ИНФРА-М, 2019. — 168 с. — (Научная мысль). — DOI: <https://doi.org/10.29039/0895-9>

ISBN 978-5-369-01802-6 (РИОР)

ISBN 978-5-16-09705-3 (ИНФРА-М)

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.

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

УДК 069.444: 902/904

ББК 63.4-42+22.365.581

ISBN 978-5-369-01802-6 (РИОР)
ISBN 978-5-16-09705-3 (ИНФРА-М, print)

© Авторский
коллектив

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. сектором раннесредневековой археологии 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).

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 искусства, памятниками истории и культуры.

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 представляется 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 (1215–1233 гг.).

Еще в 1970-е гг. под руководством В.Д. Ленькова 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 чжурчжэней 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 разрушения 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 монографии авторы стремились использовать терминологию на стыке сразу нескольких дисциплин, тем самым адаптируя материал 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 Государственного 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 РФФ № 14-18-01165 «Города средневековых империй Дальнего Востока».

INTRODUCTION

I clearly see the circumstances of possible and desirable cooperation of science and art, when chemists and physicists will take a worthy place next to you.

*Louis Pasteur
(from a speech for the students of the School
of Fine Arts, 1865)*

As a consequence of the wide application of scientific methods in recent decades, historical science is rapidly approaching natural sciences, which are now an integral part of the work of most museums and restoration centers. At present, the preservation of cultural, historical, and art objects is one of the most striking examples of the methodological conjugation of the natural sciences and the humanities, conditioned by the permissibility and necessity of using scientific and technical achievements in all disciplines related to the protection, preservation, and popularization of cultural heritage.

There are many definitions for the scientific direction, by which the methods of conserving the objects of cultural heritage are explored. One of the definitions was suggested by us earlier: scientifically based conservation (or the science of conservation) is a multidisciplinary field of knowledge that in a broad sense represents a set of directed actions undertaken to understand and study the properties of materials and processes of the destruction of objects of culture, history, and art [1]. Assignment of a separate scientific direction is a confirmation of the existence of specific tasks and subjects of research in dealing with works of history, culture, and art.

The process of conserving cultural heritage objects is a rather complex set of interdependent activities, procedures, and operations. There are many examples of the degradation of archaeological finds due to inept treatment at the time of excavation, during their laboratory treatment, and further storage in museums. The fate of the find depends on how the excavations, clearing, strengthening and removal from the cultural layer, packaging, transportation, further processing of the material, and finally its storage are carried out. Currently, existing restoration laboratories belong to large museums or scientific

universities; therefore, the restoration and preservation process may be considered applied disciplines. The interdisciplinary sphere of conservation science not only spans the fields of history, archeology, physics, chemistry and materials science, but also includes legal and insurance matters. Thus, the practical side of the issue of preserving cultural heritage objects is very comprehensive, and the issues of its systematization and classification will remain open for a long time.

The current level of scientific and technological development makes it possible to minimize the inevitable risk inherent throughout the process of restoration and conservation of cultural heritage objects. Currently, conservation techniques are much more effective and safer than a few decades ago because they have been developed in accordance with scientific methods. In turn, restoration centers are approaching chemical laboratories in similarity. Additionally, it should be noted that restoration-conservation intervention must not be considered a narrowly defined process because each cultural heritage object is inherently unique and requires an individual approach. The specific nature of restoration activities is often characterized by contradictions, empirical judgments, and prejudices of the professional restorer.

In the restoration practice there are several foundational principles, among which is the principle of minimal intervention. According to this principle, it is inadmissible during restoration to alter the author's original work and bring into his subject any speculations based on the conservationist's subjective aesthetic preferences. Thus, it is essential to reduce restoration operations to the absolute required minimum in order to ensure the stability of the material. In addition to the principle of minimal intervention, modern restoration practice is based on the principles of sustainability and reversibility. The principle of stability requires a conservative treatment contributing to the object's long-term conservation. Finally, one of the most important restoration and conservation principles is the reversibility of all restoration processes. The principle of reversibility is dictated by the relative fragility of the restoration materials themselves; by the need to protect objects of special spiritual, scientific, cultural and historical significance; and by any negative consequences of possible restoration errors. Since the result of restoration is always delayed in time, any restoration process or operation — the selection and implementation of which should be based on a scientific approach — is not eligible for application when its choice

is based on an unverified hypothesis. In other words, restoration ends where the hypothesis begins.

One of the most prominent issues facing archeological museums today is the conservation of their collections of objects made of iron. The conservation of archaeological iron objects consists of a set of physical and chemical processes, among which stabilizing iron mineralization products formed in conditions of centuries-old soil corrosion occupies a central place. Stabilization involves the removal of moisture and corrosion catalysts dissolved in it, followed by the application of a protective coating that isolates the object from contact with the environment. A method of stabilizing archaeological iron objects with aqueous alkaline solutions is widely used globally. However, this method does not always ensure the required quality of treatment. Under normal temperature and pressure conditions, the diffusion processes of aqueous alkaline solutions do not provide deep treatment, and thermodynamic conditions do not lead to phase transformations of unstable chlorine-containing corrosion products, such as beta and gamma-oxohydroxides of iron. Eliminating the disadvantages of alkaline treatment is possible by changing the transport and penetration properties of the dechlorination medium, using aqueous solutions in a state of subcritical temperatures and pressures.

A long-standing problem of the lack of appropriate conservation technologies in the Museum of Archeology and Ethnography of the Institute of History, Archeology and Ethnology of the Peoples of the Far East (IHAE) of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (FEB RAS) became a prerequisite for the initiation of research into the problem of conservation of archaeological metal items by our scientific team. Currently, the IHAE's museum has a unique collection of exhibits of the cultural heritage of the peoples inhabiting the south of the Far East in Antiquity and the Middle Ages, among which the dominant part is represented by archaeological metal of the Bohai era (698–926), Jin (1115–1234), and Eastern Xia (1215–1233).

In the 1970s a structural subdivision of IHAE was formed under the guidance of V.D. Lenkov. It engaged in applying natural-science methods to the field of archeology [2]. Together with representatives of natural sciences, archeologists studied ferrous and non-ferrous metallurgy of medieval settlements, petrography of ancient ceramics, and conducted studies of stone tools [3–6]. A number of studies of archaeological excavations dealing with the technology of obtaining and

processing metals from the Jurchen era were carried out using metallographic and spectral analysis methods [3, 5]. However, many problems arising in archaeological practice were not resolved due to the lack of an up-to-date analytical framework.

Having reviewed the body of scientific literature and examined applied aspects of the conservation process at the metal conservation laboratory of the National Museum of Korea, our team came to the conclusion that currently existing technology of archaeological object conservation is based on a variety of techniques that are often quite risky. Scientific substantiation of various methodological decisions in the conservation and restoration of archaeological finds suggests a deep understanding of the physical and chemical structure of the object material and the nature of its degradation.

At present, a large number of publications on the current state of the field of conservation and the prospects for its further development have been accumulated [7–18]. From the point of view of the applied component, there are strong survey works [19–24]; manuals on actual conservation materials [25, 26] and their application in restoration [24, 27]; and publications aimed at understanding the physicochemical processes of destruction, stabilization, and conservation of historical materials [19, 22–24, 28–31]. Attempts are being made to simulate the possible destruction of samples [19, 29, 32, 33], and the effects of exposing objects to various media are being evaluated [34]. Among the prominent large-scale works, a major project for the restoration of the “Great Britain” steamship [35–37] should be mentioned, as well as the lifting and conservation of the submarine “H.L. Hunley” [38–40]. Physicochemical studies, used to some extent in the conservation of archaeological metals, are borrowed from other scientific branches. They are often not directly related to the restoration practice and mostly affect the corrosion of metals and methods of corrosion protection. But despite the fact that the combined results of various studies give a fairly broad idea of the methods used in restoration and conservation, the holistic theory and methodology for the conservation of iron archaeological objects are practically absent.

This monograph presents information on the conservation of iron archaeological objects by the method of aqueous alkaline treatment under normal and subcritical temperature and pressure states. Additionally, information on the physicochemical basics of the destruction of iron archaeological objects at various stages of their existence is

summarized. The monograph complements the methodology of preserving iron archaeological items and is intended for professionals, researchers, graduate students, and undergraduates involved in the research, restoration, and preservation of material cultural heritage. While preparing the monograph, the authors have attempted to use terminology at the junction of several disciplines, thus adapting the content for a simple understanding by a wide range of specialists.

The authors express sincere gratitude for the all-round support and research-conducting assistance to all colleagues from the Institute of Chemistry of FEB RAS and the Institute of History, Archeology, and Ethnology of the Peoples of the Far East, FEB RAS. Also, the authors express sincere gratitude for the invaluable assistance rendered to colleagues from the Republic of Korea, namely the Korea Foundation for its support in the form of participation in the Fellowship for Field Research program, the Department of Conservation Science of the Korean National University of Cultural Heritage (Buyeo), the Conservation Science Center of the National Museum of Korea (Seoul) and the program Cultural Partnership Initiative — Establishment of Museum Network, supported by the Ministry of Culture, Tourism and Sport of the Republic of Korea. Also, this work was supported by Russian science foundation with grant No. 14-18-01165 “The cities of the Medieval Empires of the Far East”.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРУШЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ

Археологические предметы, как правило, сильно уступают по качеству 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 изучению 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 радиография

[43, 52], рентгенофазовый анализ [19, 43, 53, 54], электронная микроскопия [19], 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 продукте коррозии, расположенные рядом с анодным участком, наполняются хлоридом железа FeCl_2 .

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

$$I_{нач} = \frac{E_{к}^0 - E_{а}^0}{R}, \quad (1.5)$$

где $E_{к}^0$ и $E_{а}^0$ — 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.

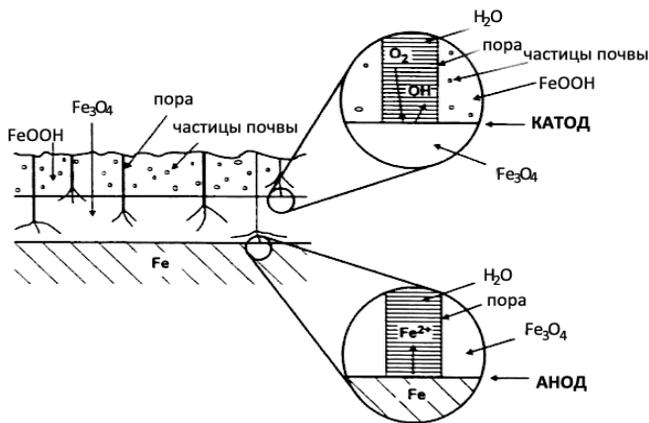


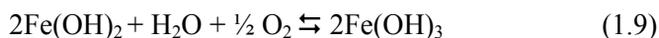
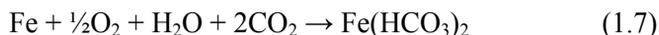
Рис. 1.1. Локализация анодной и катодной области в процессе электрохимической коррозии железа в грунтовых условиях [64]

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 слаборастворимых 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 в присутствии водного электролита [64]. Схема образования соединений, стимулирующих и замедляющих разрушение археологического железа, представлена на рисунке 1.2.

Анодная деполаризация 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 рисунке 1.3.

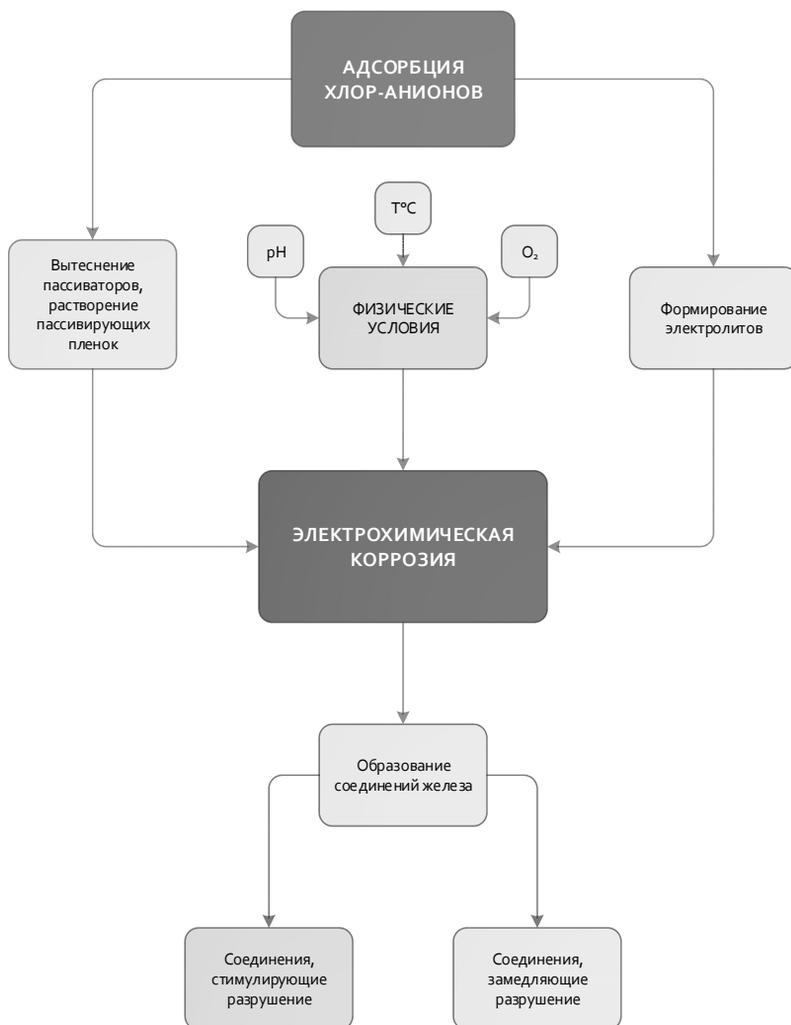


Рис. 1.2. Схема образования соединений, стимулирующих и замедляющих разрушение археологического железа

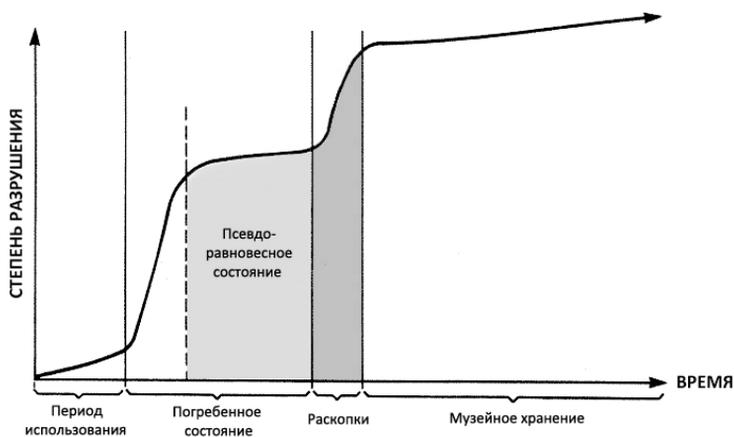


Рис. 1.3. Степень разрушения археологического объекта на различных этапах его существования

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 данные 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 сте-

пени 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, рН										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 оксигидроксидов 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 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. Оксигидроксиды железа

Оксигидроксиды 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 оксигидроксидов построена из катионов металлов, гидроксил-ионов и ионов кислорода [68]. Состав и свойства оксигидроксидов зависят от условий осаждения и старения. Синтетические оксигидроксиды, как правило, имеют постоянный цвет и форму. У природных оксигидроксидов 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 $\text{Fe}(\text{OОН})_6$, разделенных гранями по направлению оси c [66]. Характерным линиям на рентгенограмме $\alpha\text{-FeOОН}$ отвечают межплоскостные расстояния 4,18; 2,69; 2,192 и 1,721 \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 $\alpha\text{-FeOОН} \cdot aq$ 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]. $\alpha\text{-FeOОН}$ 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.

Акагенит ($\beta\text{-FeOОН}$). Первые упоминания о химических исследованиях $\beta\text{-FeOОН}$ принадлежат Вейзеру (Weiser Н.В.) и Миллегану (Millegan W.O.) [70] и относятся к середине 1930-х гг. (согласно данным в работе [71]).

$\beta\text{-FeOОН}$ 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 $\beta\text{-FeOОН}$ (2,12 эВ) делает его полупроводником. Температура Нееля у $\beta\text{-FeOОН}$ равна 290 К, что делает $\beta\text{-FeOОН}$ парамагнетиком и антиферромагнетиком при температурах, близких к комнатным. $\beta\text{-FeOОН}$ ($\Delta G = -481,7$ кДж/моль [72]) не относится к термодинамически стабильным продуктам коррозии железа.

При различных условиях образования структура $\beta\text{-FeOОН}$ 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 $\beta\text{-FeOОН}$ следующие: 3,32; 2,62; 2,54; 2,28; 1,635 \AA [68]. Интенсивность пика на углу отражения $2\theta = 26,9^\circ$ ($d = 3,32 \text{ \AA}$) максимальна.

Оксигидроксид $\beta\text{-FeOОН}$ 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 $\beta\text{-FeOOH}$ частично заполнены анионами Cl^- , F^- или Br^- , которые стабилизируют структуру $\beta\text{-FeOOH}$ [64]. Внеструктурные ионы, стабилизирующие структуру $\beta\text{-FeOOH}$, по своей электроотрицательности располагаются в следующем порядке: F^- (4,0), Cl^- (3,2), Br^- (3,0). Декомпозиция кристаллической структуры $\beta\text{-FeOOH}$ 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^- . $\beta\text{-FeOOH}$ образуется только в случае достаточной концентрации анионов Cl^- в среде. Бóльшая концентрация Cl^- способствует формированию осадка $\beta\text{-FeOOH}$ 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 $\beta\text{-FeOOH}$ 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 $\beta\text{-FeOOH}$ может существовать в различных модификациях в зависимости от того, как ионы располагаются в туннеле. Модель кристалла, схема расположения ионов в кристаллической решетке и морфология $\beta\text{-FeOOH}$ представлены на рисунках 1.4–1.6 соответственно.

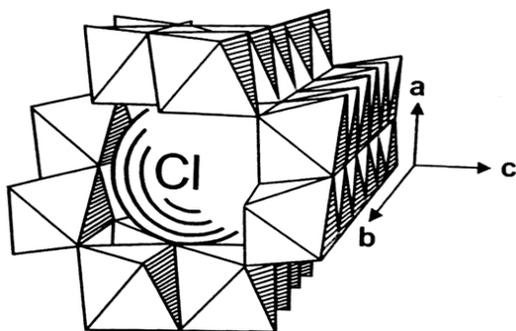


Рис. 1.4. Модель кристалла $\beta\text{-FeOOH}$ [76]

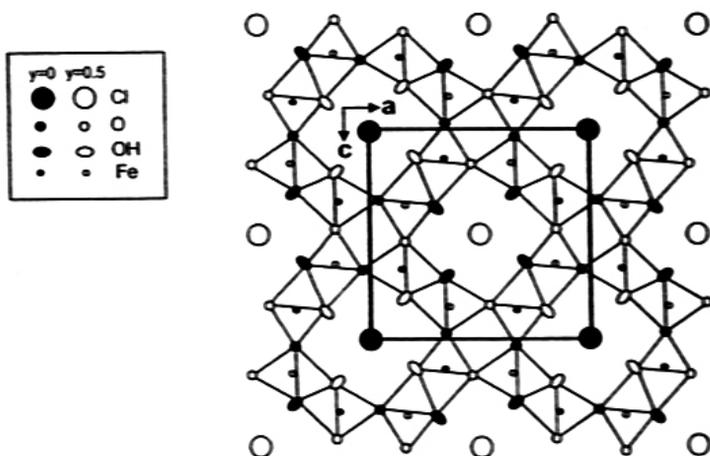


Рис. 1.5. Схема расположения ионов в кристаллической решетке β -FeOOH [76]

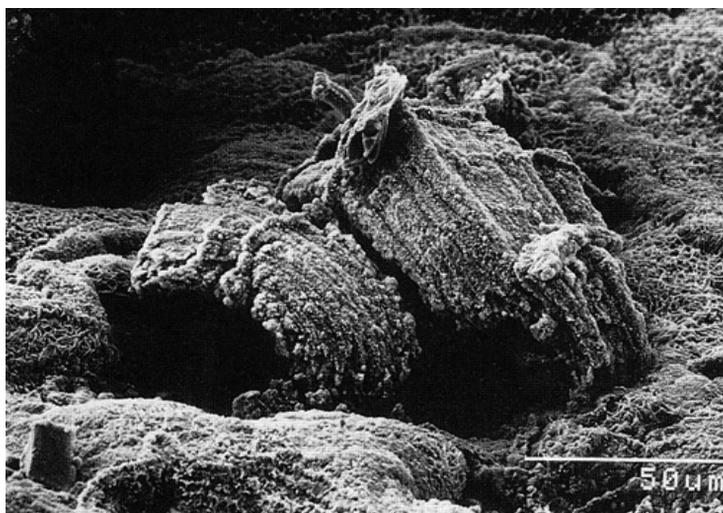


Рис. 1.6. Кристалл β -FeOOH, сформированный на железной поверхности [64]

В естественных условиях β -FeOОН образуется в виде оранжево-желтого осадка при гидролизе FeCl₃. В зависимости от условий среды кристаллы β -FeOОН способны иметь различную дисперсность и могут содержать примесь Fe₃O₄ [77]. Существует множество различных методов синтеза β -FeOОН с различным содержанием аниона Cl⁻ [38, 78], в том числе в присутствии ионов Ti⁴⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ и Ni²⁺ [79]. Одиночные кристаллы искусственно полученного β -FeOОН 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 ~ 350 м²/г и размером пор менее 0,3 см³/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 -FeOОН 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 -FeOОН идет с параллельным потреблением кислорода [81]. Влажность оказывает прямое влияние на скорость образования β -FeOОН. При образовании β -FeOОН 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].

Из литературных данных известно, что микроволновая иррадиация значительно ускоряет синтез и способствует лучшей кристаллизации β -FeOОН [74]. Ускорение процесса объясняется микроволновой диссоциацией молекул воды при гидратации катионов Fe³⁺. Микроволновое поле обеспечивает вращение, как правило, водородно-связанных молекул воды, разрушающее гидратированные сферы. Мобильность анионов под воздействием вибрирующего электрического поля улучшает рост β -FeOОН, что увеличивает размер кристалла.

Синтез β -FeOОН 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 -FeOОН. При

этом повышение значения pH от 1,5 всего до 2 приводит к значительному снижению кристаллизации [75]. β -FeOOH не может быть синтезирован при $\text{pH} > 5$, 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 $\text{pH} > 5$ 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 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 изучения фазовых превращений β -FeOOH 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 темпера-

турных режима, которые условно соответствуют температурам, свойственным данным этапам:

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

При температуре 4 °С 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 °С, представлена на рисунке 1.7.

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

Морфология частиц полученного порошка β -FeOОН установлена методом сканирующей электронной микроскопии (далее — СЭМ) и представлена на рисунке 1.8. Морфология порошка β -FeOОН соответствует данным, представленным в широком спектре литературных источников [72, 86]. Кристаллы β -FeOОН 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 -FeOОН в зарубежных публикациях термин).

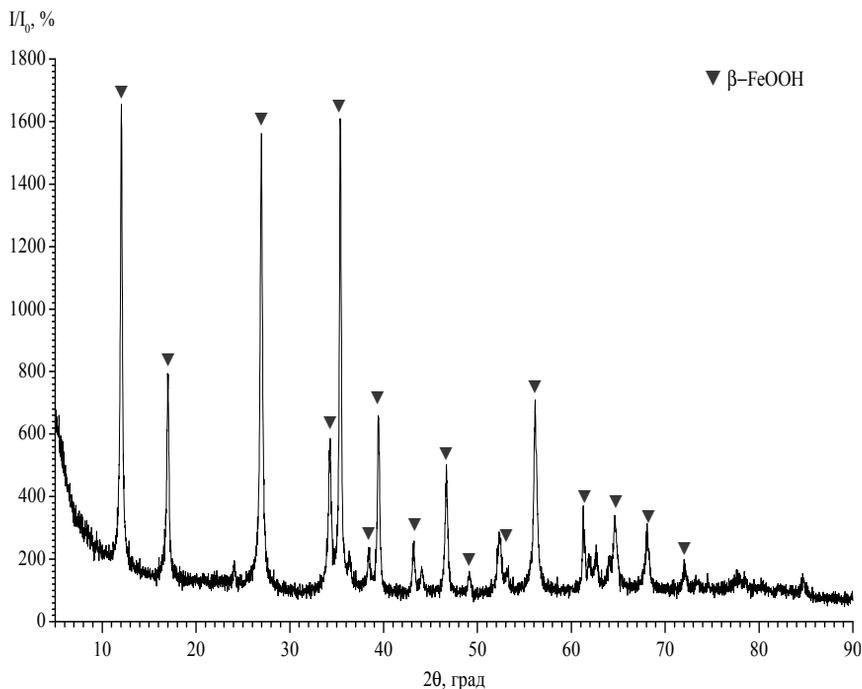
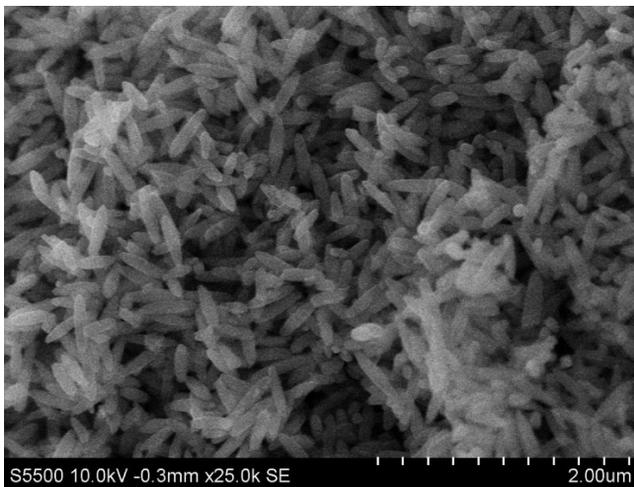
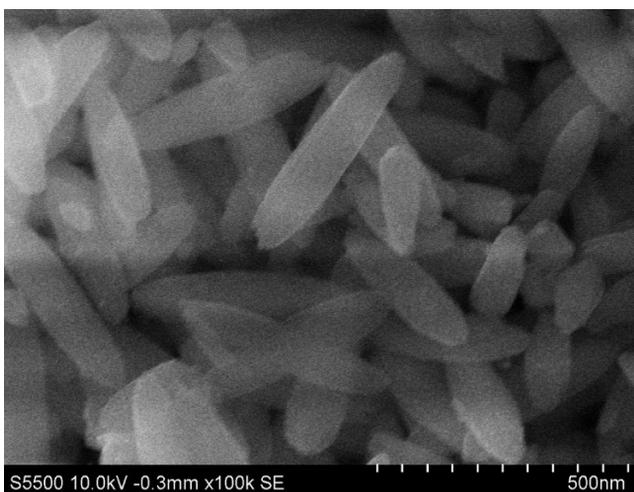


Рис. 1.7. Дифрактограмма синтетического β -FeOOH

Элементный состав полученного порошка β -FeOOH определялся методом энергодисперсионной спектроскопии. По результатам элементного анализа можно сделать вывод, что в процессе термогидролиза β -FeOOH с использованием вышеуказанной методики могут образовываться кристаллы β -FeOOH 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 рентгенофлуоресцентного анализа и рентгенофазового анализа, подтверждают зависимость значений параметров a и c кристаллической решетки от концентрации анионов Cl^- в туннелях β -FeOOH и наглядно демонстрируют смещение углов отражения на фазовых рентгенограммах для характерных пиков β -FeOOH в интервале $2\theta = 23\text{--}28^\circ$.



a



б

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

Усредненная характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) частиц β -FeOOH представлена на основе измерения

удельной поверхности по однотоочечному и многотоочечному методу БЭТ и методу Грэгга-Синга (таблица 1.2).

Таблица 1.2

Удельная поверхность β -FeOОН

Прогрев		Удельная поверхность, м ² /г			Объем микропор, см ³ /г
t _{прогрева}	τ, мин	по однотоочечному методу БЭТ	по многотоочечному методу БЭТ	по методу Грэгга-Синга	
40 °С	30	14,31	13,77	9,57	0,003

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. При отсутствии 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 FeCl₃ с повышением температуры процесса наблюдается выраженная тенденция к образованию единичных кристаллов β -FeOОН. В условиях термогидролиза при 140 °С происходит образование единичных кристаллов β -FeOОН [87]. Низкие температуры гидролиза приводят к образованию кристаллов сфероцитов с диаметром сечения до 4 мкм (согласно данным в работе [87]). При гидролизе раствора 0,1 М FeCl₃ повышение температуры не оказывает влияния на морфологию частиц. Раствор, содержащий кристаллы β -FeOОН, гидролизованные при 80 °С, отличается своими выраженными коллоидными свойствами. Частицы β -FeOОН выпадают в осадок и не поддаются декантации даже при сильном

(в 20 раз) разбавлении раствора. Сформированные при такой температуре кристаллы β -FeOOH не склонны к консолидации, не образуют агломераты, а следовательно, дальнейшая обработка для отделения частиц друг от друга (например ультразвуковая) не требуется. Принимая во внимание, что размер кристаллов в направлении оси c составляет 300 нм, для выделения порошка β -FeOOH из раствора необходимо провести ультрафильтрацию или центрифугирование раствора.

Лепидокраит (γ -FeOOH). Оксигидроксид γ -FeOOH имеет ромбическую элементарную ячейку ($a = 3,06 \text{ \AA}$; $b = 12,51 \text{ \AA}$; $c = 3,87 \text{ \AA}$; $z = 2$) [68]. Кристаллы γ -FeOOH имеют околосферическую форму с рыхлой чешуйчато-губчатой поверхностью. Вода, электролиты, кислород и другие газы могут быть поглощены и удержаны на поверхности. Рентгенограмма γ -FeOOH характеризуется наличием линий со следующими межплоскостными расстояниями: 6,27; 3,29; 2,473; 1,935 \AA . γ -FeOOH дает следующий ИК-спектр поглощения: валентному колебанию OH-групп отвечает полоса 3125 см^{-1} или 3120 см^{-1} , а деформационному колебанию — 1025 и 789 см^{-1} . γ -FeOOH является парамагнетиком при комнатной температуре, но становится антиферромагнетиком при температуре Нееля 77 K [71]. γ -FeOOH может выступать в роли катализатора коррозии. Термодинамически γ -FeOOH менее стабилен ($\Delta G = -480,1 \pm 1,4 \text{ кДж/моль}$ [72]), чем α - и β -модификации FeOOH.

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 °С в ночное время до 30–45 °С 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 гигроскопических соединений солей хлорного железа $FeCl_x$ приводит к образованию в слоях продукта коррозии желтовато-красного раствора с рН 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 на-

блюдается 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 оксогидроксида $FeOОН$. Оболочка $FeOОН$ 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 $FeOОН$ 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 оксогидроксилов — α - $FeOОН$ и γ - $FeOОН$; фаза β - $FeOОН$ в исследованных образцах отсутствует. Образование оболочки $FeOОН$ объясняется гидролизом катионов железа на границе жидкость–воздух, где концентрация растворенного O_2 максимальна. Отсутствие фазы β - $FeOОН$, 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 $FeCl_x \cdot nH_2O$ 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.

Остановка процесса атмосферной коррозии в случае контакта железа в присутствии соединений $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-FeOON}$ происходит при относительной влажности $\varphi = 12\%$ [82]. При $\varphi = 25\%$ наблюдается резкое возрастание интенсивности процесса. Синергетический эффект коррозии в присутствии континуума соединений $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-FeOON}$ 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 следует 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).

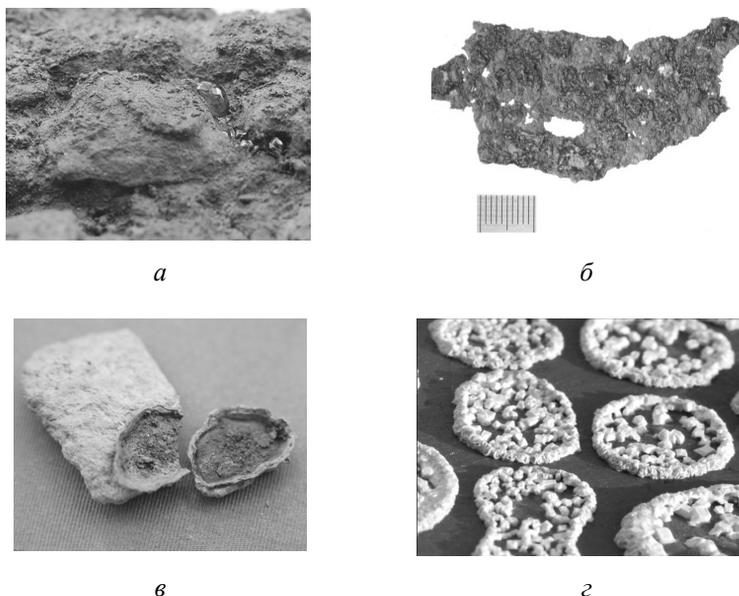


Рис. 1.9. Активные признаки коррозии железных археологических сплавов: *а* — раствор тетрагидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности железа; *б* — концентрация соединений $\text{FeCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$ на границе раздела продукта 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

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 адсорберов 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 ос-

татка. 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 рисунке 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 скрыта в сцементированном с частицами почвы минерализованном слое предмета.

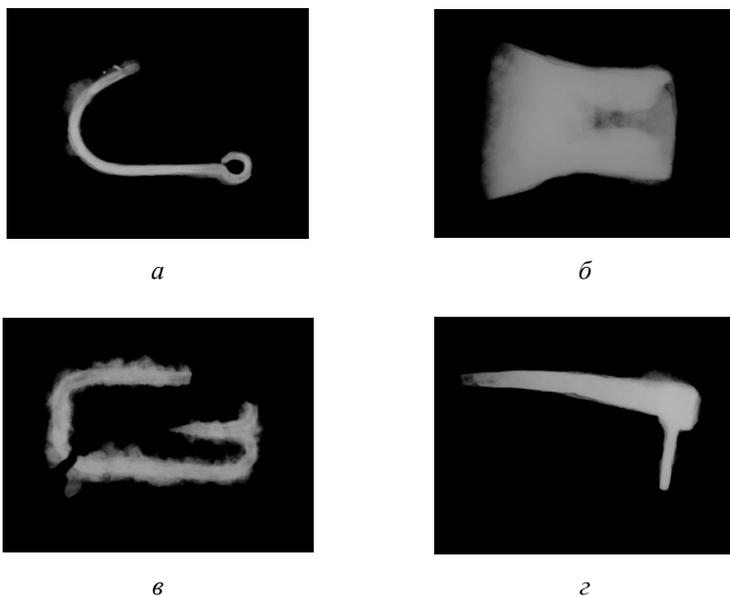


Рис. 1.10. Рентгенодефектоскопия железных археологических предметов: *а* — рыболовный крючок, XIV век, режим съемки $U = 10,8$ кВ, $I = 0,03$ мА; *б* — топор, XIV век, режим съемки $U = 20,8$ кВ, $I = 0,1$ мА; *в* — остатки пряжки, режим съемки $U = 15,8$ кВ, $I = 0,05$ мА; *г* — крепление с втулкой, 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 $U = 3,85-57,80$ кВ и $I = 0,03-0,1$ 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. Предметы, изготовленные ковкой, сохраняют геометрически правильную форму своего металлического остатка.

Дифрактограмма продукта коррозии железных археологических предметов представлена на рисунке 1.11.

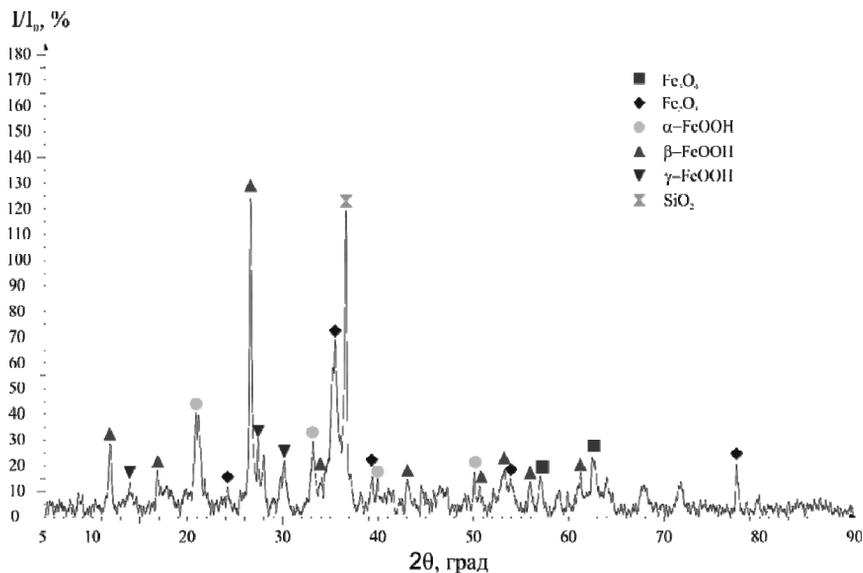
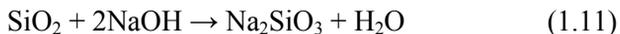


Рис. 1.11. Дифрактограмма минерализованного слоя железного археологического предмета

Как видно из представленного рисунка, продукт коррозии содержит следующие фазы: магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , гетит

¹ Использовался цифровой рентгенографический комплекс Softex Vix-150.

α -FeOOH, акагенит β -FeOOH и лепидокрактит γ -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 °С 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 β -FeOOH и γ -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).

Независимо от того, как был получен образец (в условиях соляного тумана или же при непосредственном погружении образца в раствор), в продукте коррозии наблюдается образование трех соединений, имеющих выраженные пики на фазовых рентгенограммах: маггемит γ - Fe_2O_3 , гетит α -FeOOH и лепидокрактит γ -FeOOH. Наибольшую интенсивность имеет маггемит α - Fe_2O_3 .

В хорошо вентилируемых почвах металлический остаток окружен толстым слоем продуктов коррозии, состоящим из смеси оксидов железа, в которых может присутствовать смесь маггемита γ - Fe_2O_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 фазы, содержащие хлор, 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.

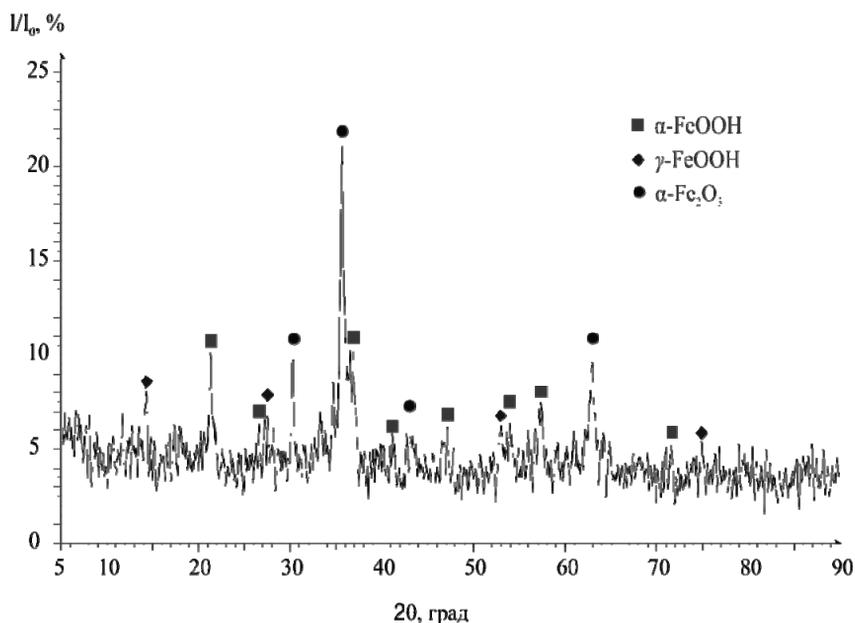


Рис. 1.12. Дифрактограмма продукта коррозии, полученного в лабораторных условиях

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 °С 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 изменения 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.

Исследование 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). 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.

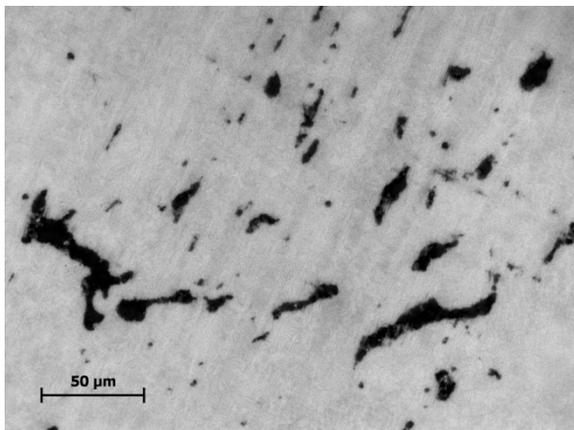


Рис. 1.13. Неметаллические включения в образце сплава железного археологического предмета

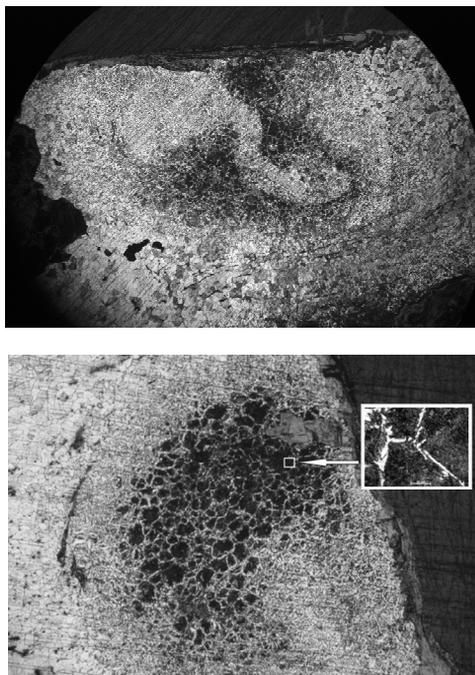
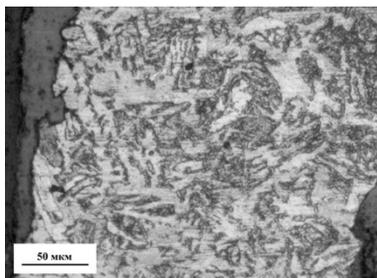


Рис. 1.14. Неоднородность микроструктуры образца

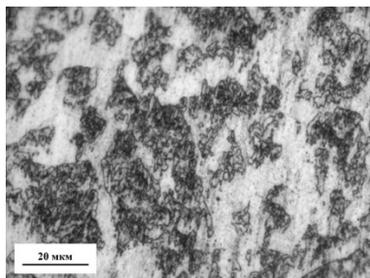
В таблице 1.3 представлено множество металлографических структур средневековых сплавов бохайской и чжурчженьской эпох.

Таблица 1.3

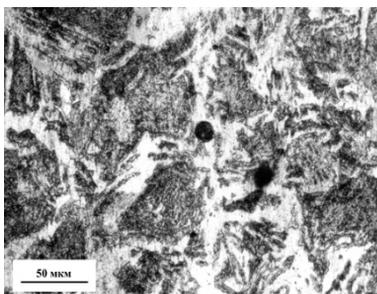
Металлографические структуры железуглеродистых сплавов средневековых археологических предметов



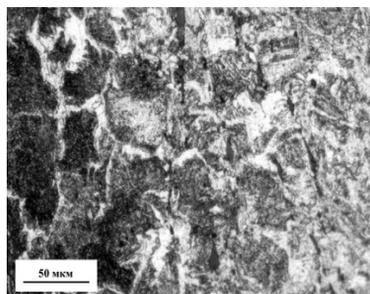
1



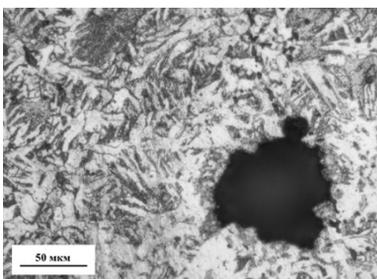
2



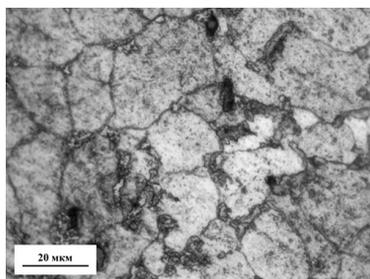
3



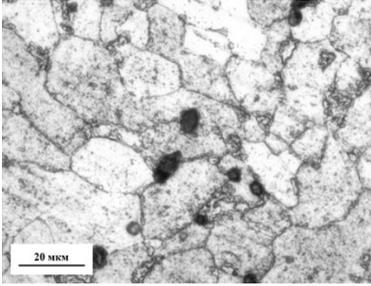
4



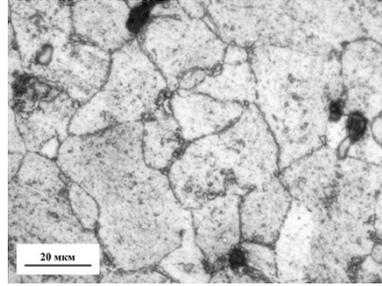
5



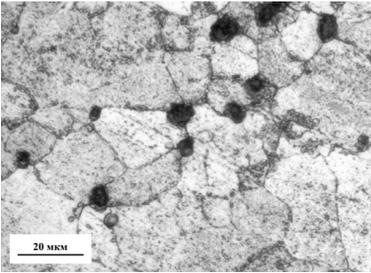
6



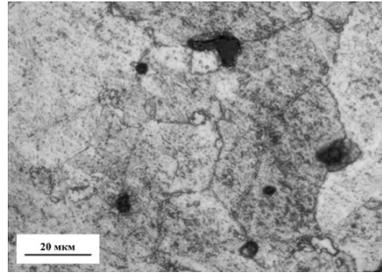
7



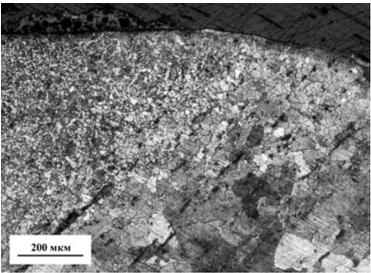
8



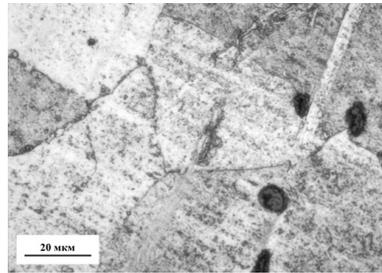
9



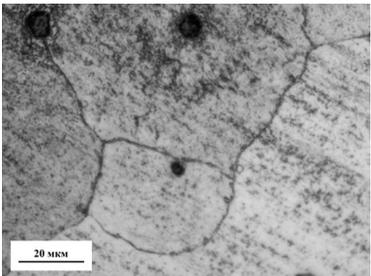
10



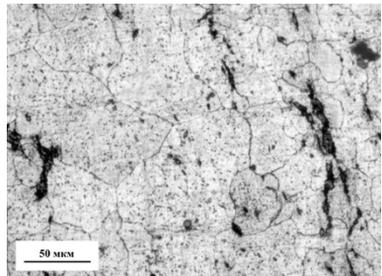
11



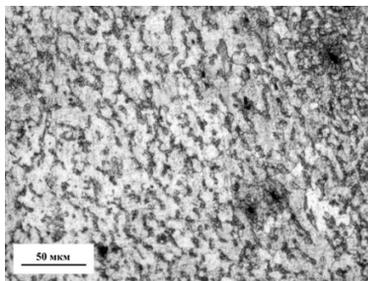
12



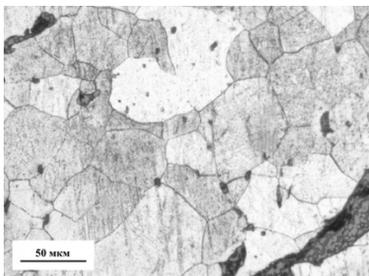
13



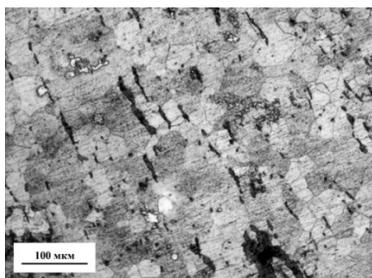
14



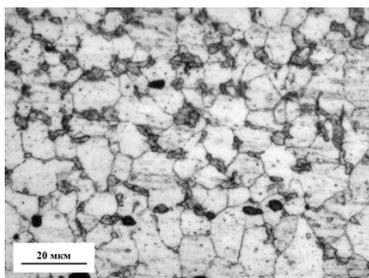
15



16



17



18

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 °С с последующим поглощением образующегося CO_2 раствором NaOH . Массовую долю углерода определяли по разности первоначального объема газа и объема газа, полученного после поглощения CO_2 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.

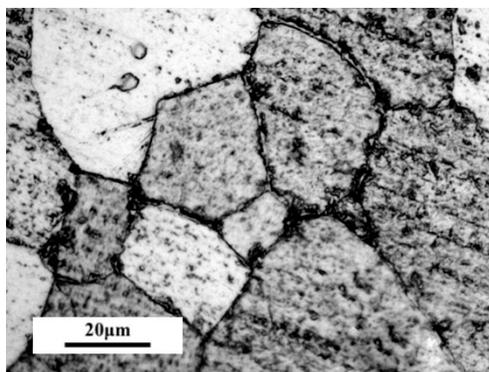
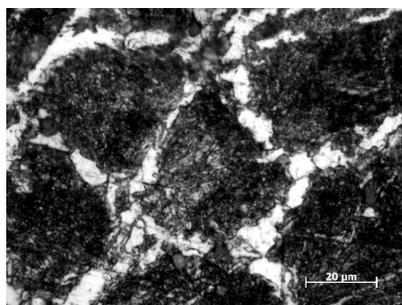
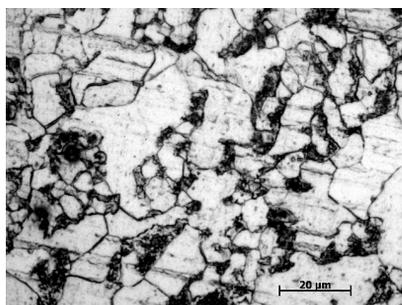


Рис. 1.15. Микроструктура сплава: феррит и третичный цементит

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).



a



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 °С) 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, характеризуемых 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 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 температурно-влажностного режима (далее — 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. Также для ознакомления с основными техниками проведения консервационных работ в полевых условиях 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 обуславливается повышенной растворимостью различных веществ при высоких значениях pH [97]. Щелочная среда способствует омылению остатков почвы и органических соединений, а также частично 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 школьной химической лаборатории 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 всем 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 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 обстановке археологической экспедиции 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. Суммарное 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