

УДК 620.19:669(075.8)

**С.В. БАСОВ<sup>1</sup>, А.А БАШКОВ<sup>2</sup>, С.П. ГНАТЮК<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> – Брест, БрГТУ

<sup>2</sup> – Брест, БрГУ имени А.С.Пушкина

<sup>3</sup> – Россия, Санкт-Петербург, СПбГУКиТ

## **ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И КОНСЕРВАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ АРТЕФАКТОВ**

При проведении археологических исследований значительная часть выявленных находок искусственного (не природного) происхождения – археологических артефактов – представляет собой металлические предметы различного химического состава, вида и назначения. При этом чаще других выявляются находки из железа и его сплавов – стали и чугуна. Очевидно, что в ходе археологических исследований, после обнаружения и извлечения из почвы таких артефактов, необходимо провести комплекс мероприятий по их описанию и консервации, необходимой для последующей реставрации, и исследования.

Известно [1–3], что ни один металл не подвержен столь сильной коррозии в почве, как железо и сплавы на его основе. При этом плотность продуктов коррозионного разрушения железа примерно в два раза меньше плотности металла, что приводит к искажению формы предмета. В ряде случаев невозможно даже определить не только форму и назначение предметов, но и их количество в находке, поскольку, при длительном нахождении в почве в предмет попадают частицы земли, органические вещества и т.п., которые постепенно объединяются в общую массу с продуктами коррозии. Это приводит к искажению формы предмета и увеличивает его объем.

Практически все применяемые на практике способы консервации археологического окисленного железа включают ряд подготовительных этапов [1].

Прежде всего, находку необходимо максимально аккуратно очистить от земли. Для этого предмет вымачивают в воде или обрабатывают 10% водным раствором сульфаминовой кислоты, растворяющей силикатные составляющие почвы, но не взаимодействующей с железом и его оксидами. Для удаления наслоений почвы также можно использовать горячий (50–70°C) раствор гексаметафосфата натрия.

После очистки предмет тщательно промывают водопроводной, а затем деминерализованной водой и определяют, в каком состоянии находится металл.

В зависимости от сохранности железные археологические предметы могут быть классифицированы следующим образом [5; 7]:

1. Предметы, сохранившие массивное металлическое ядро. Металл прочный, поверхность его покрыта тонким слоем защитных оксидов и солей. Форма предмета не искажена.

2. Металлическое ядро сохранилось частично. Предмет покрыт толстым слоем рыхлых, растрескавшихся продуктов коррозии. Форма предмета искажена.

3. Предметы, в которых металлическое ядро отсутствует. Вся масса металла заменена рыхлыми, бесформенными соединениями железа.

4. Рассыпавшиеся на куски полностью минерализованные предметы. Форму, размер предмета установить невозможно.

Для определения наличия в находке металлического ядра (или его оставшейся части) используют магнит, рентгенографию, а так же измерение плотности материала. Если плотность не превышает  $2,9 \text{ г/см}^3$ , то предмет полностью минерализован, если превышает значение  $3,1 \text{ г/см}^3$ , то в предмете имеется не окисленный металл.

Следующий этап консервации – так называемая стабилизация, необходима для предотвращения последующего разрушения предмета при хранении.

Необходимость стабилизации вызвана тем, что после извлечения из почвы железо и его сплавы быстро самопроизвольно разрушаются при хранении по ряду очевидных причин. В том числе, потому, что в почве с металлом произошли практически все изменения, которые могли произойти с ним в данных условиях, и установилось некоторое термодинамическое равновесие между металлом и средой. После извлечения из этой равновесной среды на предмет начинают воздействовать иные условия – изменяются содержание кислорода и других газообразных веществ, влажность, температура и т.д.

Считается [6; 7], что одной из главных причин нестабильного состояния железных археологических находок при хранении является при-

сутствие в составе продуктов их коррозии хлоридов. Рентгенографическим анализом и ИК-спектроскопией установлено, что эти продукты коррозии представляют собой гидроксиды железа, в решетку которых включены анионы хлора. Ионы хлора попадают на предмет из почвенной влаги, которая в зависимости от засоленности почвы, всегда содержит определенное количество хлорсодержащих соединений. Концентрация хлоридов в порах предмета может быть даже больше, чем в окружающем грунте, благодаря их передвижению к металлу в процессе электрохимической коррозии. По определенным причинам, связанным с механизмом коррозии, концентрация хлоридов выше в предметах, у которых частично сохранился металл, чем в полностью окисленных. При хранении железных археологических находок на воздухе, относительная влажность которого выше 40%, хлорид двухвалентного железа вступает в реакцию с водой и кислородом воздуха, окисляется до трехвалентного. В результате этого в реакцию вступает сохранившийся металл, одновременно увеличивается растворимость продуктов коррозии, например, магнетита. Таким образом, быстрее будет разрушаться тот предмет, в котором имеется частично сохранившийся металл. Растворение продуктов коррозии приводит к развитию трещин и ослаблению предмета. Активное разрушение происходит на локальных участках, в которых имеется повышенная концентрация гигроскопичного хлорида. Если первоначальное содержание хлоридов незначительно, то все они могут оказаться связанными с гидроксильными соединениями прежде, чем начнется коррозионный процесс на воздухе. Это приводит к псевдостабильному состоянию. Коррозия в этой случае также развивается, но медленно за счет окисления, например, углекислых и сернистых соединений. При наличии в продуктах коррозии гигроскопичных хлористых соединений разрушение может происходить уже при 20% относительной влажности. Таким образом, без стабилизации находка может фактически перестать существовать (рассыпаться на множество фрагментов) в течение нескольких лет.

Естественно, что полное удаление всех продуктов коррозии приводит и к удалению хлоридов. Однако это не всегда возможно.

Если металлическое ядро достаточно массивно и воспроизводит форму предмета, то возможна полная очистка железного предмета электрохимическими и химическими способами.

Если археологическая находка имеет небольшое железное ядро, то ее форму можно сохранить за счет оксидов, приведя их в стабильное состояние и удалив хлорсодержащие соединения путем перевода их в неактивное состояние.

Одним из наиболее распространенных, но не самым эффективных способов удаления хлоридов, является их вымывание дистиллированной

водой в течение нескольких месяцев (с заменой воды один раз в неделю и нагреванием). Для контроля процесса периодически определяют содержание хлоридов в промывной воде.

Широкое распространение получили различные химические методы очистки археологических артефактов, том числе обработка так называемыми преобразователями ржавчины, особенно в тех случаях, когда по какой-либо причине оксиды железа не могут быть удалены. Для этой цели можно, например, использовать раствор таннина, рН которого понижается до 2 фосфорной кислотой. Таннин является природным дубильным веществом, образующим с оксидами железа нерастворимые таннатные комплексы черного цвета. Обрабатываемый влажный предмет многократно смачивается таким раствором, при этом после каждого смачивания предмет должен высохнуть на воздухе. Затем поверхность несколько раз обрабатывают раствором таннина без кислоты с промежуточной сушкой, протирая раствор щёткой. Этот способ пригоден даже для сильно проржавевших железных изделий с серебрением, золочением, инкрустацией. Обработка таннином чаще всего является завершающей операцией при реставрации всех археологических предметов из железа.

Наиболее безопасным химическим способом консервации железных археологических артефактов является очистка составами, содержащими фосфорную кислоту, которая образует малорастворимые фосфаты железа, способные защищать поверхность от дальнейшего разрушения. Однако такая обработка эффективна лишь в том случае, если продукты коррозии будут полностью удалены с поверхности. Существует много составов для очистки, например: фосфорная кислота техническая (40%-ная) – 46%, бутиловый спирт – 3,7%, об. дистиллированная вода – 50,3%, об. ингибитор коррозии железа в фосфорной кислоте, например, метилэтилкетон (2-бутанон) – 0,1%. Спирт облегчает проникновение раствора в ржавчину, в ее поры и трещины. Для очистки от ржавчины предмет погружают в раствор. Время выдержки зависит от толщины слоя оксидов. При этом предмет периодически очищают железными щетками. После удаления ржавчины и промывки предмет опускают на 3–5 минут в свежий раствор указанного состава, затем его вынимают, вытирают чистой тканью, чтобы устранить с его поверхности излишки раствора, и сушат. Вытирать предмет следует тщательно, чтобы не образовалось толстого фосфатного слоя, плохо сцепленного с поверхностью металла. В промышленности разработано много составов на основе фосфорной кислоты.

Также хорошо очищает археологическое железо раствор следующего состава: 5% водный раствор щавелевой кислоты, смешанный с 20%-ным раствором цитрата аммония в соотношении 1:1, а также другие составы на основе органических кислот: лимонной и трихлоруксусной.

Кроме того, изделия из черных металлов, так же, как и бронзу, можно очищать комплексообразователем – этилендиаминтетрауксусной кислотой и ее натриевыми солями, например трилоном Б. Этот реактив является эффективным средством для очистки археологических предметов в которых ржавчина пропитана известковыми соединениями, так как трилон Б переводит в растворимые соединения не только оксиды железа, но и соли кальция, магния, алюминия. Рабочая концентрация растворов для очистки около – 10%, температура 40–70°C.

Более эффективными по сравнению с рассмотренными химическими способами являются электрохимические методы очистки и стабилизации предметов из археологического железа.

Как известно, под действием постоянного электрического тока хлорид-анион перемещается к аноду – электроду, подключенному к положительному полюсу источника тока. Если к археологической находке подключить катод – отрицательный полюс источника питания, а к вспомогательному электроду – положительный, то начнется процесс обессоливания. В качестве электролита можно использовать обыкновенную водопроводную воду, обладающую необходимой проводимостью, а также электролиты специального состава [7]. В качестве анода используют свинцовую пластину. Площадь анода должна быть как можно больше, что позволяет ускорить процесс. Плотность тока устанавливают около 0,1 А/дм<sup>2</sup>. При включении установки в сеть вначале образуется значительное количество мутного вещества, состоящего из сульфатов и карбонатов, находящихся в воде. Постепенно образование этих веществ прекращается. Контроль процесса ведется визуально и требует определенного опыта.

Анодная очистка железа, широко применяемая при реставрации музейных и археологических предметов, имеет существенный недостаток: опасность растравливания очищенной поверхности, чего не происходит при катодном методе. При катодной очистке в качестве электролита используется 5–10% раствор щелочи, а в качестве вспомогательного электрода применяют нержавеющую сталь или чистое листовое железо. Процесс очистки длится от нескольких минут до нескольких дней в зависимости от толщины коррозионного слоя. Следует отметить, что этим способом чугунные предметы очищаются существенно труднее, чем железные.

Еще одним распространенным способом очистки археологических предметов является электрохимическая обработка с цинком или алюминием в 10% растворе щелочи. Этот метод пригоден для любых железных и стальных предметов, в том числе тонких. Большим преимуществом этого метода является равномерность очистки, чего нельзя добиться при катодном методе электролиза. Процесс очистки этим методом длится долго, до нескольких суток.

После полного удаления продуктов коррозии электролитическим или электрохимическим способами поверхность металла будет находиться в активном состоянии, что приводит к очень быстрому образованию свежей ржавчины рыжего цвета. Поэтому межоперационное время хранения должно быть сведено к минимуму. Уменьшает скорость образования свежей ржавчины смачивание предмета 5% водным раствором нитрита натрия.

Следует отметить, что электролитическим и электрохимическим методами не очищают железные предметы, украшенные инкрустацией, наводкой и т.п., так как при этом неминуемо произойдет отслаивание декоративной отделки.

Завершающей стадией очистки археологических находок является их консервация [1; 4; 5]. Перед нанесением консервирующего покрытия или пропиткой консервантом предмет необходимо тщательно просушить в сушильном шкафу при температуре 60–80°C (всегда лучше вакуумный сушильный шкаф). Если на предмете есть другой материал, то надо учитывать его термостойкость.

Сушка археологического предмета, с которого удалены продукты коррозии, – ответственная операция, так как в пористом металле влага удерживается капиллярными силами. Полностью минерализованный металл способен удержать еще большее количество влаги. Сразу после сушки следует консервация. Если по какой-либо причине консервация не может быть проведена сразу, то предмет надо хранить в эксикаторе с силикагелем или в сушильном шкафу при температуре 25–30°C. Нельзя допускать охлаждения металла и хранения предмета в условиях относительной влажности выше 25%. Качество консервации зависит в значительной степени от тщательности процесса сушки.

Известно [6], что очищенное железо снова покрывается продуктами коррозии – ржавчиной, поэтому консервация в большой степени ответственна за дальнейшую сохранность предмета. Консервирующими материалами для археологических артефактов из черных металлов являются смазки, силиконовые или жировые (преимущественно с ингибиторами), специально выпускаемые промышленностью, смолы или лаки на основе органических растворителей, воске. Хорошо зарекомендовала себя двойная консервация – сначала пропитка раствором лака или смолы, затем воском. После сушки воск полируют.

Для консервации археологических предметов применяют лаки или воски, или их сочетания, пропитывая предметы в вакуумном термостате при повышенной температуре. Если нет возможности погрузить предмет в консервирующий раствор, то применяют следующий способ: предмет нагревают в термостате до 80–100°C и на горячую поверхность наносят

3%-ный раствор лака из капельницы или кистью, но так, чтобы лак стекал с нее. На пористом предмете он должен пройти насквозь и выступить с другой стороны. Пропитанный предмет высушивают сначала при комнатной температуре в течение суток, а затем несколько часов при 80–120°C. Затем наносят лак более высокой концентрации.

В качестве консерванта используют поливинилбутираль в смеси бутилового и этилового спиртов или толуола и изопропанола в соотношении 1:1, полиэтиленовый воск марки ЛВ-200 в ксилоле, эпоксидный лак ЭП-298 и др. [1]. Мелкие археологические предметы пропитывают воском следующим образом: предмет, который прошел все стадии обработки, укладывают в сосуд, дно которого залито застывшим воском, и при комнатной температуре помещают в вакуумный термостат. После достижения необходимого вакуума (10–4 мм рт.ст.) температуру повышают до 100–110°C, при этом предмет погружается в расплавленный воск. Под вакуумом предмет должен находиться минимум 24 часа. Затем предмет вынимают из горячего воска и снимают его излишки с поверхности.

В заключение следует отметить, что в реальной археологической работе необходимо учитывать весь комплекс особенностей очистки и консервации найденного материала и в каждом конкретном случае применять те или иные химические методы или их сочетание.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин, Н.К. Химия в реставрации : справ. пособие / М.К. Никитин, Е.П. Мельникова. – Л. : Химия, 1990. – 304 с.
2. Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии / Ф. Тодт. – Л. : Химия, 1966. – 287 с.
3. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревн. – Л. : Химия, 1989. – 214 с.
4. Антропов, Л.И. Ингибиторы коррозии металлов / Л.И. Антропов [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1981. – 325 с.
5. Walker, R. The Corrosion and Preservation of Iron Antiques / R. Walker // Chem. Educ. – 1982. – Vol. 59, № 11. – P. 943.
6. Беруштитис, Г.К. Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях / Г.К. Беруштитис, Г.Б. Кларк. – М. : Наука, 1971. – 336 с.
7. Skucas, V. Metalu Korozija. Paskaitu konspektai / V. Skucas. – Vilnius : Lietuvos Pilyis, 2007. – 88 p.