

## КОРРОЗИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКОГО МЕТАЛЛА И МЕТОДЫ ЕГО КОНСЕРВАЦИИ

А. Е. ЕСАЯН

Современный уровень консервационных работ, проводимых на археологическом материале, особенно на металлических предметах, требует от специалистов, работающих в этой области, не только навыков и приемов, приобретенных многолетним опытом, но и определенных знаний о химизме процессов, вызывающих разрушение памятника. В этой связи следует рассматривать проблему консервации памятников в контексте задач самостоятельной отрасли прикладной химии.

Проблема эта приобретает особое значение в условиях Армении, располагающей объемным археологическим материалом уникального значения. Необходимо также подчеркнуть, что традиционно сложившемуся в музейной реставрационной практике подходу к этой проблеме, предполагающему универсальные методы консервации, сегодня нужно противопоставить тенденцию к развитию специализации с учетом новейших достижений естественных наук. При этом выбор методов и технологического режима консервационных работ должен обуславливаться с точки зрения сохранности исторической достоверности и эстетической выразительности памятника.

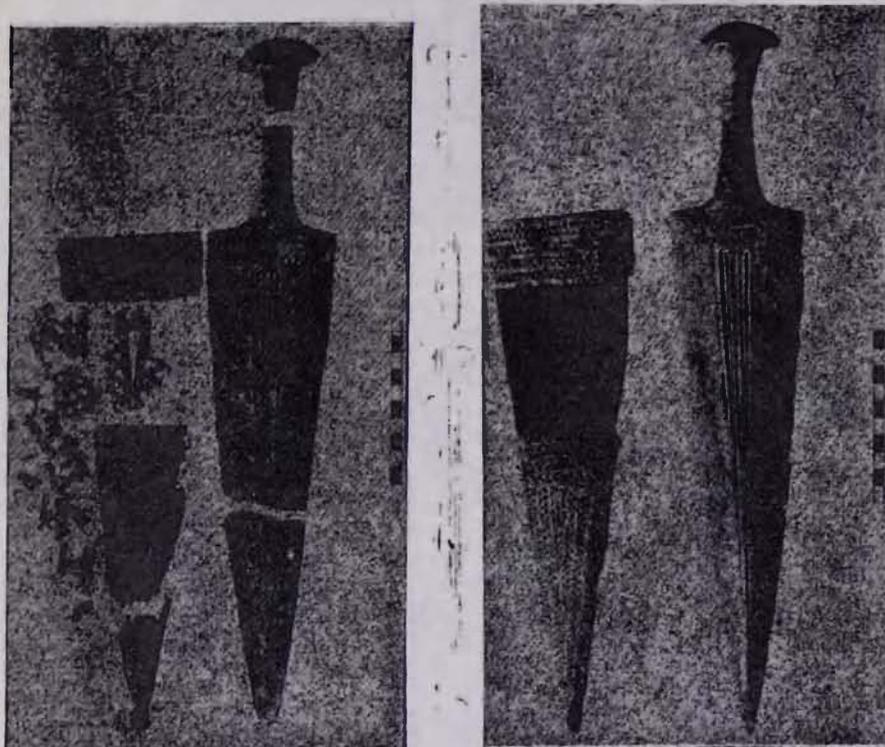
Обычно археологические находки из металла имеют ту или иную степень коррозионного разрушения, вызванного непосредственным контактом с растворами почвенных солей. Коррозионное состояние предметов определяется одновременно рядом факторов как внешнего, так и внутреннего характера: природа металла (сплав), его химические и электрохимические свойства, степень однородности, структура, активность среды и образующихся продуктов коррозии и т. д. Консервация металлов с помощью правильно выбранной системы соединений преследует целью образование химически стойких веществ, покрывающих металлическую поверхность и образующих с ней прочное соединение.

*Медь и медные сплавы.* Широкою областью для исследования представляет консервация предметов из меди и сплавов на медной основе. Это вызывается большим разнообразием их модификаций и условиями находки самих объектов.

Среди материалов, содержащих медь, необходимо в первую очередь отметить бронзу, к которой до недавнего времени относили лишь сплавы меди с оловом. Приход в археологию естественно-научных методов исследования позволил получить качественно новую информацию и поднять на более высокий уровень осмысление развития историко-металлургических процессов.

В результате систематического спектрально-аналитического изучения медно-бронзового материала из различных памятников Армянского наторья были прослежены хронологически пути развития древнейшей металлургии на протяжении почти двух с половиной тысячелетий, выделены основные металлургические и металлообрабатывающие очаги в данном регионе, дана химическая и металлургическая

характеристика проанализированного металла<sup>1</sup>. Были выделены в качестве самостоятельных металлургических групп наряду с оловянистой бронзой мышьяковистые, мышьяково-оловянистые, свинцово-оловянистые и другие бронзы, а также многокомпонентные сплавы с участием свинца и сурьмы. Подчеркнута определяющая роль освоения олова как легирующего компонента, резкое изменение в связи с этим характера металлопроизводства Армянского нагорья на рубеже III—II тысячелетия до н. э. и вступление его в новую фазу своего раз-

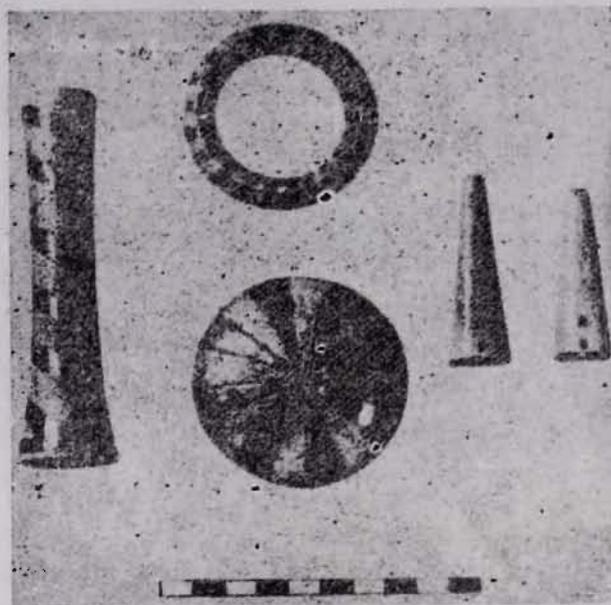
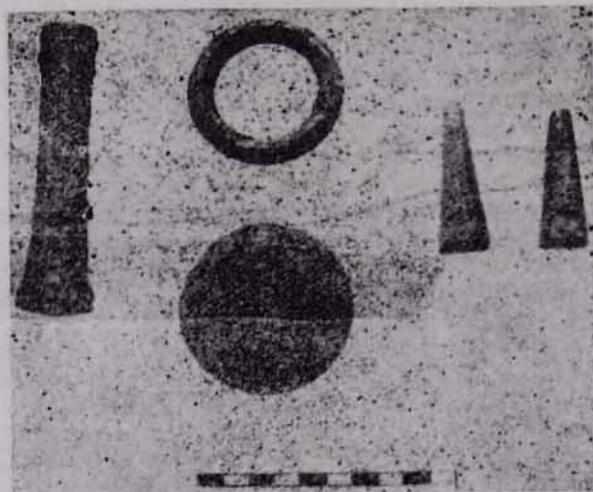


Бронзовые кинжалы и ножи, Карашамб, XV—XIII вв. до н. э.  
до и после реставрации

вития. Расцвет цветной металлургии в Армении эпохи средней и поздней бронзы ознаменован широким применением олова для получения высококачественных искусственных бронз, появлением новых сплавов на медной основе с комплексными комбинированными лигатурами, расширением ассортимента самих изделий. Технологические приемы литья,ковки, чеканки, гравировки, инкрустации достигают в этот период своего совершенства.

Сплавы меди, представляющие значительную часть археологического металла, повреждаются различными видами почвенной коррозии—от тонкой эмалевидной патины до грубой бугристой корки, поражающей предмет на большую глубину. С коррозионной точки зрения поведение отдельных сплавов, несмотря на существенное различие между ними, связано с коррозионными процессами на основном металле—меди. Химический состав образующихся продуктов кор-

<sup>1</sup> А. Ц. Геворкян. Из истории древнейшей металлургии Армянского нагорья. Ереван. 1980.



Бронзовые инкрустированные предметы, Лори-Берд, XI—IX вв. до н. э.  
до и после реставрации

розии во многом зависит от условий и продолжительности коррозионного разрушения, а также от воздействия отдельных факторов, способных вызвать коррозию.

Исследование под микроскопом изломов сильно корродированных предметов позволило выявить определенную закономерность структуры коррозионных наслоений<sup>2</sup>. Как правило, минерализованная зона

<sup>2</sup> М. К. К а л п ш. Изменение древних бронз вследствие почвенной коррозии. Сообщения ВЦНИЛКР, 24—25, М., 1969.

состоит из трех основных слоев, различающихся по составу, структуре и свойствам. Наружный слой образуют соединения, принимающие участие в образовании патины. По кристаллической структуре и составу они идентичны некоторым природным медным минералам и состоят преимущественно из основных солей двухвалентной меди. Под наружным слоем располагается массивный окисный слой с преобладающим содержанием куприта (закись меди). Нижний слой, примыкающий к металлическому ядру, не затронутому коррозией, состоит из частично корродировавшего металла, сохранившиеся дендриты которого переплетаются с окисными и хлористыми продуктами меди.

Схематически объяснение сложного коррозионного процесса можно представить следующим образом. На первой стадии развития коррозии образуется тонкий и плотный слой закиси меди, который в результате дальнейшего окисления переходит в окись меди. Однако это превращение происходит недостаточно интенсивно, в результате чего преобладающую часть коррозионных продуктов составляют плотные массивные слои куприта. Под действием воды и почвенных солей на меди и ее сплавах появляется патина, в образовании которой существенную роль играют основные хлориды, сульфаты или карбонаты меди в зависимости от состава почв<sup>3</sup>.

Установлено, что хлориды оказывают весьма неблагоприятное действие при образовании патины и являются причиной прогрессирующей коррозии<sup>4</sup>. В присутствии кислорода и воды идет активный процесс превращения нестабильной хлористой меди в основной хлорид меди. В результате на металлической поверхности появляются рыхлые продукты дырчатой коррозии (так называемой «дикой патины»), вызывающей глубокие разрушения металлической основы и искажающей внешний вид памятника.

При определенных условиях в течение тысячелетий археологические предметы с хлоридной коррозией сохраняют стабильность и не разрушаются полностью, т. к. в почве возникает сложное равновесное состояние между действующими реагентами и продуктами взаимных реакций. При извлечении предметов из почвы достигнутое равновесие нарушается и в обычных атмосферных условиях начинается активный процесс прогрессирующего разложения коррозионного слоя. Поэтому при извлечении предмета из почвы необходимо как можно скорее приступить к его консервационной обработке. Обычно обработка предметов из археологических раскопок производится после тщательного осмотра и, в отдельных случаях, предварительного исследования с целью выбора правильного метода обработки.

Для меди и ее сплавов рекомендовано множество химических, электрохимических и электролитических методов расчистки<sup>5</sup>. При выборе средств химической обработки следует ориентироваться на

<sup>3</sup> В. Чупр, И. Б. Пеликан, Основы консервации металлов в музеях. Прага, 1963.

<sup>4</sup> М. К. Калиш, Рецидивная коррозия древних бронзовых предметов: Сообщения ВЦНИЛКР, 17—18, М., 1966.

<sup>5</sup> Г. Дж. Плендерлис, Консервация древностей и произведений искусства. Сообщения ВЦНИЛКР, 9—10, М., 1963; К. П. Казанская, Некоторые методы химической очистки бронзы, Сообщения ВЦНИЛКР, 13, М., 1964; Р. Д. Геттенс, Р. М. Орган, Электролитическая и электрохимическая обработка минерализованного металла, Сообщения ВЦНИЛКР. Приложение III, М., 1968.

процессы, связанные с удалением активных продуктов коррозии меди. Так, для консервации предметов, подвергшихся действию активной хлоридной коррозии, необходимо избрать метод, который обеспечит быстрое полное удаление хлоридов из патины. В принципе целесообразно оставлять патину там, где отсутствует опасность прогрессирующего разложения коррозионного слоя, если этот слой имеет облагораживающий характер и не закрывает отдельных элементов поверхности металла. Однако, при сильной засоленности местных почв наиболее надежной операцией было бы полное удаление патины и восстановление чистой металлической поверхности. Необходимость подобной операции диктуется тем, что хлориды находятся не на поверхности, а чаще всего располагаются в глубоких пластах коррозионного слоя.

До сих пор полностью не разрешена проблема удаления закисной меди (куприт), которая очень стойка к химическому воздействию из-за слабой растворимости. К хорошим результатам обычно приводит последовательная обработка предметов в щелочном растворе сегнетовой соли для перевода нерастворимой закиси меди в растворимый окисел и в разбавленной серной кислоте. Если нежелательно употребление кислотных растворов, во избежание повреждения поверхности металла коррозионной рекомендуется использование насыщенных растворов трилона Б, посредством которого с предметов удаляются все продукты коррозии.

При электрохимической обработке минерализовавшегося металла обычно пользуются цинком в присутствии свободного едкого натра. Цель метода—восстановление продуктов коррозии до металлического состояния с последующим их механическим удалением. Аналогичные рекомендации можно высказать в отношении электролитического метода, который нередко применяется в лабораториях, имеющих установки для получения постоянного тока.

Электрохимическое или электролитическое восстановление—весьма полезные операции при очистке необработанного металла, который внутренне не корродировал. При обработке сильно корродировавшего металла он может распасться на мелкие фрагменты или форма его может измениться в результате отслаивания. Поэтому для археологических предметов безопаснее использование химического метода очистки, т. к. он обеспечивает возможность постоянного контроля над процессом.

**Железо.** Преобладающая часть железных предметов из археологических раскопок повреждается почвенной коррозией в такой степени, что от первоначального металла остается весьма небольшое «металлическое ядро». Чаще всего оно также отсутствует и предметы бывают представлены лишь продуктами коррозии, которые более или менее точно передают их первоначальную форму. В результате такой глубокой коррозии железные предметы увеличиваются в своем объеме примерно вдвое.

Коррозионное разрушение железа зависит не столько от продолжительности пребывания в почве, сколько от содержания в ней активных стимуляторов коррозии, а также во многом определяется структурой металла, степенью его однородности, способом поверхностной обработки и т. д. Железо в условиях почвенной коррозии может полностью разрушиться благодаря мелкой и пористой структуре ржавчины, образующейся на железных предметах, если продукты коррозии в определенной ситуации сами не станут защитой против дальнейшего развития коррозионного процесса. Одним из наиболее активных стиму-

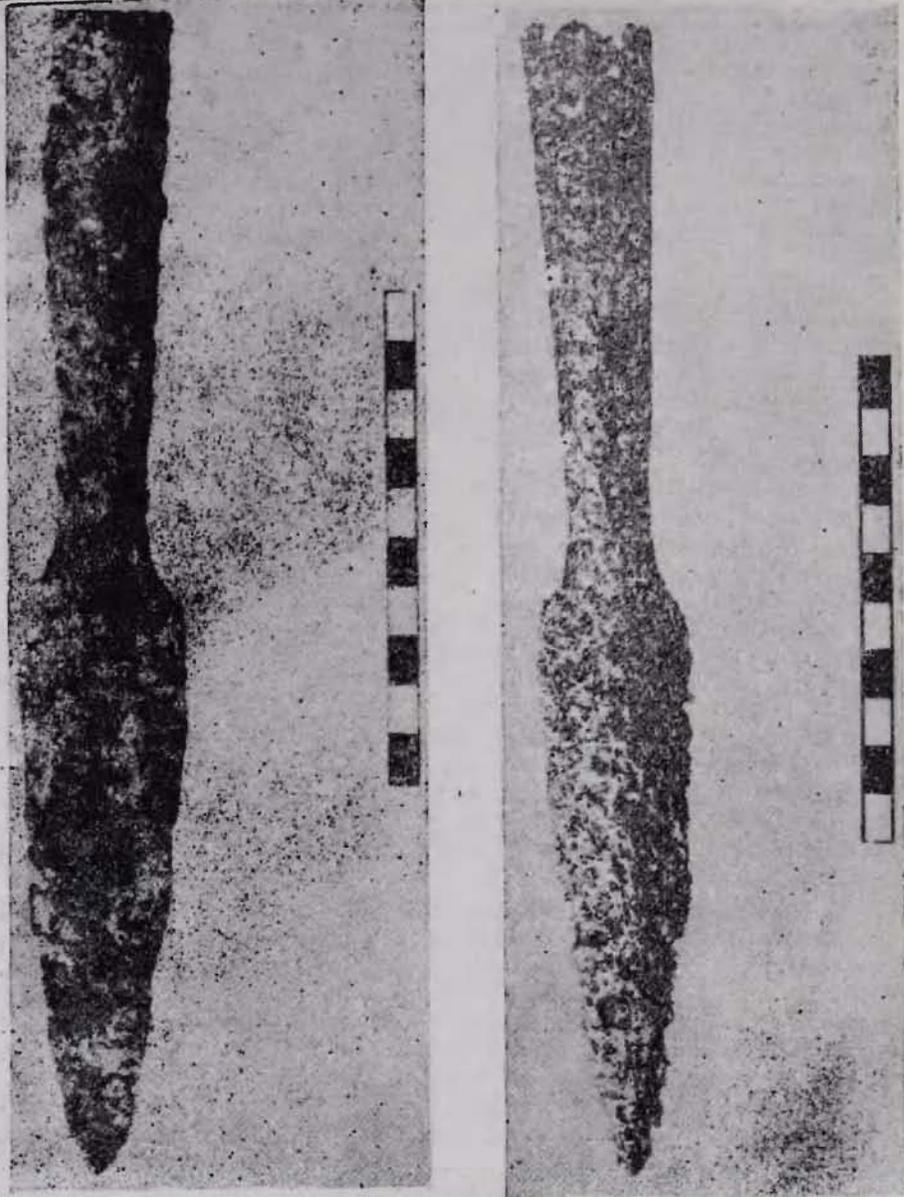
ляторов коррозии железа является йон хлора, который образует большой ряд распространенных в природе хлоридов, а также встречается в составе многих минералов. В результате почвообразующих процессов большая часть хлора обретает растворимую форму и легко перемещается. В присутствии воды, уголекислоты и часто кислых органических кислот он быстро разрушает железо, т. к. образующиеся хлористые соединения железа сами являются источником постоянного притока хлора.

Наиболее эффективным методом по удалению хлоридов считается метод, основанный на термическом действии. Однако он очень трудоемкий, требует соблюдения всех правил технологии и не может быть рекомендован для широкого применения. Широко распространенным методом дехлорирования железных предметов по-прежнему остается длительное выщелачивание в дистиллированной воде или же кипячение в ней.

Для сильно корродированных предметов приемлемы методы, обеспечивающие максимальную химическую и механическую стабильность продуктов коррозии. Допускается механическое удаление выступающих коррозионных наслоений с сохранением тех элементов, которые характеризуют первоначальный внешний вид предмета. Для удаления ржавчины с поверхности железных предметов, сохранивших металлическую основу, применяют химические и электрохимические методы расчистки, достаточно полно описанные в литературе. При протравливании ржавчины растворами минеральных кислот предпочтение следует отдавать фосфорной кислоте, т. к. она по сравнению с другими кислотами обладает пассивирующим действием за счет образования на очищаемой поверхности тонкого слоя нерастворимых фосфатов железа. Однако для удаления ржавчины химическим путем требуется наряду с тщательностью проведения операции достаточно длительный период времени.

В последнее время достаточно широко практикуется метод электрохимического удаления ржавчины, основанный на применении электрохимических процессов при внешнем источнике электрического тока или без него. Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет варьировать условия рабочего процесса и избежать при этом излишнего нарушения металлического основания. Для предметов, имеющих не слишком изрезанную поверхность, может быть рекомендован электрохимический метод без применения внешнего электрического тока. При этом речь идет о получении гальванического элемента, в котором железный обрабатываемый предмет выполняет роль катода, анодом может служить цинк или алюминий, в качестве электролита используется раствор гидроксида натрия. Процесс растворения ржавчины можно ускорить путем повышения температуры раствора. Этот метод благодаря своей доступности и универсальности (он может быть применен не только для обработки железа, но также для меди и бронзы) получил широкое применение в практической реставрации.

**Золото.** Золото в чистом виде не подвергается действию коррозии. С коррозионной точки зрения интерес представляют сплавы золота с серебром или медью и менее стойкая в коррозионном отношении природная смесь золота с серебром, называемая «электрум», которая нашла широкое применение в античный период. У некоторых золотых предметов, особенно монет, поверхность часто бывает покрыта слоем окисленных продуктов менее благородных легирующих металлов.



Железный наконечник копья, Кафанский р-н, I тыс. до н. э.  
до и после реставрации

Золото, обладая ярко выраженным положительным потенциалом, образует часто с другими, находящимися рядом с ним в земле металлами, гальванические элементы, в которых оно является катодом. В результате этого происходит покрытие золота коррозионными продуктами соответствующих металлов. В большинстве случаев поверхность археологического золота обычно бывает скрыта под плотно прилипшими к ней продуктами коррозии и может быть открыта с помощью электрохимической расчистки, действие которой ориентировано на растворение посторонних продуктов коррозии.

*Серебро.* Серебряные археологические предметы вследствие их положительного электрохимического потенциала подобно золотым могут покрываться коррозионными продуктами других металлов. Это явление имеет место при соприкосновении с менее благородными металлами (медь, железо), а также при наличии в серебре примеси. Примесь в серебре, обычно представленная медью, имеет либо природный характер, либо добавляется для получения более твердого сплава.

Большинство серебряных предметов из археологических раскопок покрыто слоем рыхлого хлорида серебра, в котором имеются включения в виде частиц металлического серебра. Это восстановленное серебро, мельчайшие частицы которого присутствуют в хлоридном слое, является причиной темной (до черной) окраски продуктов коррозии на серебряных предметах. Предметы из чистого серебра или сплава с медью, подвергаясь при почвенной коррозии действию хлорсодержащих солей, активно корродируют с образованием хлорида серебра и быстро разрушаются. Часто наблюдаемая хрупкость археологического серебра объясняется экстракционной коррозией примесей и изменением с течением времени микрокристаллической структуры металла.

Слои, состоящие из сульфида серебра, встречаются на серебряных археологических предметах в исключительно редких случаях, несмотря на то, что в результате происходящих в почве процессов часто образуются серосодержащие соединения. В отличие от этого на серебре из музейных коллекций обычно наблюдается потемнение поверхности, вызванное образованием слоев сульфида. У предметов из археологических раскопок, которые хранились в неочищенном состоянии в музейных коллекциях в течение длительного времени, образуется трудно устранимый коррозионный слой, состоящий из смеси хлорида и сульфида с тонко распыленным в ней металлическим серебром.

В качестве простейшего и достаточно эффективного метода очистки археологического серебра может быть рекомендовано электрохимическое восстановление без применения внешнего источника тока. В соответствии с характером коррозионных наслоений и степенью сохранности металлической основы используется алюминиевый порошок в растворе гидроксида натрия или разбавленной муравьиной кислоты. Для локальной обработки применяется цинковая пыль в сочетании со слабой серной кислотой. В целях химической очистки наряду с традиционно применяемыми методами в последнее время прибегают к употреблению комплексообразующих реагентов, действие которых основано на образовании легко растворимых комплексов с ионами серебра.

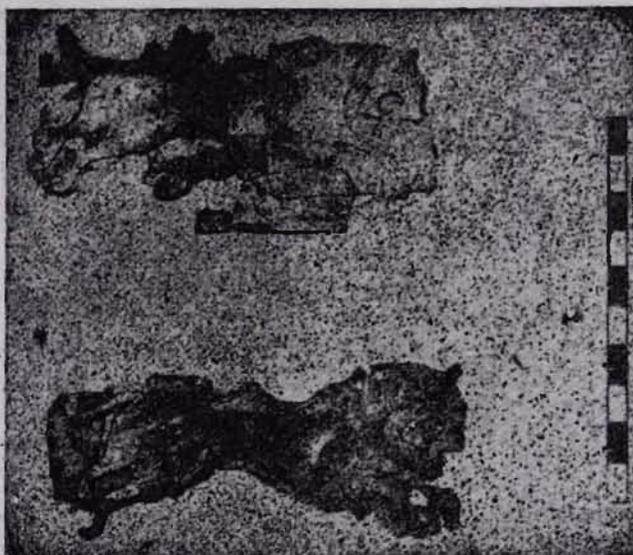
После химической обработки при необходимости производится укрепление хрупкого археологического серебра путем нагрева в электрической печи. Температура и период нагревания определяются индивидуально в зависимости от состояния и размера предмета.

Особую осторожность следует проявлять при обработке позолоченных серебряных предметов, особенно если они сильно корродированы. Золочение может быть произведено амальгамированием или путем покрытия поверхности фольгой. Как правило, золотой слой на археологических серебряных предметах отделен от поверхности коррозионным слоем и держится на продуктах коррозии благодаря адгезии.

При обработке таких предметов нельзя пользоваться обычными способами восстановления и растворения, необходимо прибегнуть к

специальному методу, состоящему из нескольких последовательных операций, в заключение которых производится присоединение золота к поверхности с помощью замазки.

**Свинец.** Сведения о производстве и применении свинца в древности подтверждаются многочисленными находками. Свинец использовался для технических целей, для изготовления различных предметов прикладного и декоративного назначения.



Фрагменты серебряного пояса, Мецамор, XI—IX вв. до н. э.  
после реставрации

В почве свинец корродирует довольно интенсивно. Под действием коррозионных процессов свинцовые предметы зачастую изменяют свою форму, поскольку продукты коррозии имеют склонность к растрескиванию и дроблению. Поверхностные детали вследствие этого абсолютно стираются и нередко бывает трудно судить о первоначальной форме предмета. Скорость развития коррозионного процесса зависит от условий, в которых находится предмет. Коррозия свинца существенно увеличивается в почвенном растворе с высоким содержанием угольной кислоты, а также под действием хлоридов, некоторых гидроокисей и гуминовых веществ.

Консервация свинцовых предметов почти всегда бывает связана с удалением продуктов коррозии с поверхности и проведением профилактических операций с целью предупреждения образования нового коррозионного слоя, что касается глубоко разрушенных предметов из археологических раскопок, то коррозионный слой с них не удаляется, предметы в течение длительного времени выдерживаются в регулярно сменяемой дистиллированной воде для удаления активных

продуктов коррозии. В отношении музейных образцов основной задачей при консервации является удаление с поверхности органических веществ для предотвращения активно развивающейся коррозии. Для этой цели используются растворы едкого натра с добавлением спирта или основного ацетата свинца. Для удаления коррозионной корки, состоящей в массе из основного карбоната свинца, прибегают к электрохимическому восстановлению цинком в разбавленной уксусной кислоте.

При хранении свинцовых предметов следует учитывать то обстоятельство, что несмотря на низкую активность металлического свинца, в присутствии органических кислот и веществ, дающим начало кислым продуктам в воздухе, происходит активный процесс образования на металлической поверхности основного карбоната свинца. Переход металлического свинца в карбонат сопровождается заметным увеличением предмета в объеме. Слои образующегося карбоната свинца обычно крошатся и отпадают от малейшего соприкосновения, это ведет к утрате тонких деталей оригинала. Поэтому очищенные свинцовые предметы необходимо защитить от повторного повреждения коррозией посредством изолирующей пленки. Обычно рекомендуется покрытие воском, т. к. он в отличие от лака не образует блестящей и заметной пленки, что позволяет подчеркнуть характерную матово-металлическую поверхность свинца. В исключительных случаях для сильно корродированных свинцовых предметов применяется бесцветный лак (например, эпоксиэфирный).

\* \* \*

После завершения химической обработки следует проводить тщательное обмывание металлических предметов в дистиллированной кипящей воде. По возможности предметы оставляют в воде при кипении на достаточно длительный период времени для удаления химически активных веществ и облагораживания металлической поверхности. Непосредственно после обмывания с предметов удаляется влага сушкой при умеренно повышенной температуре. Для эффективности сушки желательно проводить в струе нагретого воздуха.

Заключительная стадия консервационной обработки металлических предметов состоит в покрытии поверхностей защитными слоями из органических соединений. К защитным органическим покрытиям предъявляются определенные требования. Прежде всего эти покрытия должны быть бесцветными и водостойкими. Немаловажное значение имеет также химическая стойкость и инертность по отношению к металлической основе предметов. Наиболее полно отвечают этим требованиям соединения из группы искусственных смол (полиакрилаты, поливинилацетаты, эпоксиэфиры и др.). В практике консервации археологического металла предпочтение отдается полибутилметакрилату, защитные покрытия из которого отвечают не только всем требованиям, необходимым с точки зрения защитных свойств,

стойкости и сопротивляемости в отношении агрессивных элементов атмосферы, но не искажают и эстетической выразительности памятника, т. к. в отличие от других покрытий не обладают блеском. Кроме того, модификации полибутилметакрилата обладают значительной склеивающей способностью, поэтому рекомендуются также при обработке хрупких и пористых материалов.

## Հնագիտական ՄԵՏԱՂԻ ԿՈՌՈՉԻԱՆ ԵՎ ՆՐԱ ԿՈՆՍԵՐՎԱՑԻԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԸ

Ա. Ե. ԵՍԱՅԱՆ

Ա մ ֆ ո ֆ ո ՝ մ

Հողվածում քննարկվում են հնագիտական մետաղի կոռոզիոն պրոցեսների մեխանիզմները: Ընդգծվում է կոռոզիոն դեստրուկցիայի և հողային կոռոզիայի նյութերի կազմի կախվածությունը մետաղի (կամ համաձուլվածքի) բնույթից, նրա ֆիզիկա-քիմիական հատկություններից, տեխնոլոգիական առանձնահատկություններից և զտնվելու (մեկուսացման) պայմաններից: Հայտնաբերված են հնագիտական մետաղի կոռոզիայի առավել ակտիվ խթանիչներ և հանձնարարություններ են տրվում նրա կոնսերվացիոն մշակման ուղղությամբ: