

铁质文物纸浆脱盐工艺初步研究及应用

——以大钟寺铁钟为例

张 然¹ 李 沫¹ 郭 聪²

(1. 中国国家博物馆, 北京, 100079; 2. 大钟寺古钟博物馆, 北京, 100086)

摘要 脱盐是铁质文物保护过程中的重要环节。对于大型铁质文物, 用纸浆贴敷是比较合适的脱盐方法。本文对碧林[®]DP-01型排盐纸浆用于铁质文物脱盐的可行性进行了初步研究和模拟实验。结果表明: 原始纸浆对铁基体具有一定的腐蚀性; 而在纸浆中添加 NaOH 后, 不但能抑制铁基体的腐蚀, 而且能提高脱盐效率。随后将添加 NaOH 的纸浆用于大钟寺铁钟的保护, 取得了较好的效果。

关键词 铁质文物保护 脱盐 纸浆

引 言

在铁质文物保护过程中, 脱盐是重要环节。可溶性盐类尤其是氯化物对铁质文物危害极大。一方面, 环境湿度较高时可溶盐吸水溶解, 湿度较低时晶体析出。溶解-结晶的过程有明显的体积变化, 反复发生会造成锈层层状剥离、裂缝甚至断裂; 另一方面, 盐类溶于水形成导电性较好的电解质溶液, 对腐蚀具有促进作用; 阴离子(尤其是氯离子)本身也会参与腐蚀反应, 改变腐蚀产物的类型和形态, 引发点腐蚀, 造成腐蚀循环发生等。因此为了减缓铁质文物腐蚀, 延长文物寿命, 必须进行彻底的脱盐处理。

针对大型铁质文物, 纸浆贴敷法是比较适合的脱盐方法, 即将湿润的纸浆贴敷在铁质文物表面, 纸浆中的水分渗入铁器锈层空隙内, 溶解可溶盐分, 锈层内的盐分在纸浆上迁移。纸浆干燥后取下, 带走部分盐分, 反复贴敷可使脱盐较为彻底。

近年来, 纸浆脱盐法广泛应用于国内大型铁质文物, 如山东蓬莱铁锚^[1]、鸦片战争博物馆铁炮^[2]、晋祠铁狮子^[3]、铁钟^[4]、魏家庄遗址出土铁器^[5,6]等的保护处理过程中, 所用纸浆大多为自行制备, 即将生宣纸撕碎后在纯净水中浸泡并搅拌均匀形成糊状纸浆。通常还要加入一些 NaOH, 使纸浆呈碱性, 这一方面可以提高脱盐效率, 另一方面也会抑制脱盐过程中铁的腐蚀。纸浆的制备工作较为繁重。

碧林[®]排盐纸浆 DP-01 是一种成品纸浆, 采用天然木纤维参考德国 WTA 标准制备而成, 主要应用于历史建筑、石质文物等脱盐。本文尝试将其应用于铁质文物脱盐, 通过模拟实验研究其脱盐效率及对铁基体的腐蚀, 添加 NaOH 以改进效果, 并应用于大钟寺铁钟的保护过程中。

1 实验材料、样品与仪器设备

1.1 实验材料

碧林[®]排盐纸浆 DP-01：上海德赛堡公司生产。

氢氧化钠：分析纯，沪试[®]。

四水合氯化亚铁：分析纯，阿拉丁[®]。

1.2 实验样品

(1) Z30 铸铁片（图 1）：高邮市秦邮仪器化工有限公司生产。矩形，尺寸为 50mm × 50mm × 3mm。

(2) 带锈 Z30 铸铁片（图 2）：为模拟腐蚀严重、含有较多氯离子的铁器表面，将 1mol/L FeCl₂ 溶液滴加在 Z30 铸铁片表面并使其铺满整个表面，自然放置 60 天，铁片表面严重腐蚀，锈层呈现层状剥离状态。去除剥离的锈层并刮掉铁片表面浮锈。此时的铁片状态与除锈后的铁质文物表面状态类似。

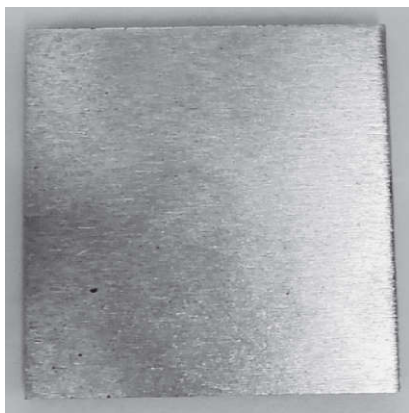


图 1 Z30 铸铁片

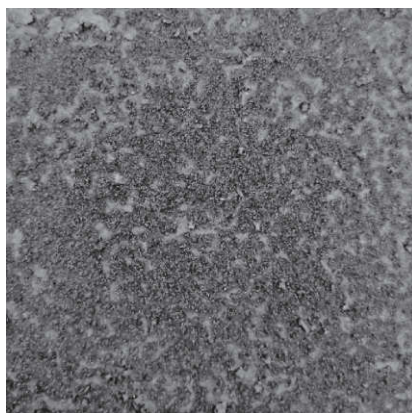


图 2 带锈 Z30 铸铁片

1.3 仪器设备

离子色谱（IC）仪：戴安 ICS2500 型，AS11-HC 阴离子分离柱，淋洗液为 KOH，浓度 30mmol/L，流速为 1.5mL/min，进样量 20 μL，柱温 25℃，样品间进高纯水空白样冲洗管路。

水质分析仪：哈希 HQ40D 型，配 PHC10103 型 pH 电极、CDC40103 型电导电极。

分析天平：奥豪斯 CP214 型。量程 210g，精度 0.0001g。

恒温水浴摇床：泰斯特 YC-H30 型。

电热鼓风干燥箱：泰斯特 101-0AB 型。

2 纸浆成分分析和改进

2.1 纸浆成分分析

(1) 水分测定：按照 GB/T 462—2008^[7] 进行。

(2) pH、电导率测定：使用水质分析仪测定纸浆的 pH 和电导率。

(3) 阴离子分析：取一定量的纸浆贴敷在干净培养皿表面，完全干燥后取下称重，撕碎后用 25.00mL 纯净水浸泡，以 150r/min 振荡 1h 后静置 1 天，离心分离，取上层清液进行 IC 分析。折算成干纸浆中离子含量，以 mg/g 计，计算公式如下：

$$w=c \times 0.025/m \quad (1)$$

式中， w 为干纸浆中离子含量，mg/g； c 为浸泡液离子浓度，mg/L； m 为干纸浆质量，g。

2.2 纸浆改进

分析检测表明，原始纸浆（以下称为纸浆 A）呈中性，电导率较高，含有一定量的 Cl^- 和 SO_4^{2-} ，用于铁器脱盐可能效果不佳。因此委托厂家对纸浆进行改进：使用高纯水将纸浆浸泡漂洗 3 次。经过改进的纸浆（以下称为纸浆 B），电导率和 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量显著降低。

纸浆 A、B 分析结果见表 1。

表1 碧林DP-01型纸浆成分分析结果

纸浆	水分含量/%	pH	电导率/(mS/cm)	Cl^- 含量/(mg/g)	SO_4^{2-} 含量/(mg/g)
A	86.02	7.84	3.16	3.27	4.45
B	90.69	7.62	0.432	1.15	1.84

3 模拟实验

为确保纸浆适用于铁质文物脱盐，并且避免在使用过程中对铁基体造成新的腐蚀，进行了以下模拟实验。

3.1 实验方法

3.1.1 添加 NaOH 纸浆的配制

分别配制不同浓度的 NaOH 溶液，取 10mL NaOH 溶液添加到 100g 纸浆 B 中，混合均匀，分别称为纸浆 C、D、E、F、G，详情见表 2。

表2 添加NaOH纸浆的配制

纸浆	纸浆质量/g	添加的 NaOH 浓度/(g/L)	添加的 NaOH 体积/mL	纸浆 NaOH 浓度/(mol/L)
C	100	5	10	约 0.0125
D	100	10	10	约 0.025
E	100	50	10	约 0.125
F	100	100	10	约 0.25
G	100	200	10	约 0.5

3.1.2 纸浆对铁基体的腐蚀性实验

分别取纸浆 B、C、D、E、F、G，贴敷在 Z30 铸铁片表面，完全干燥（约 1 天）后取下，观察铁片是否腐蚀。每个铁片上反复贴敷 3 次。

3.1.3 纸浆脱盐效率实验

取 3 片带锈 Z30 铸铁片，带锈表面分别使用纸浆 B、E、G 贴敷。完全干燥（约 1 天）后取下纸浆，每个铁片上反复贴敷 6 次。称取干纸浆质量，随后将其撕碎用高纯水浸泡，以 150r/min 振荡 2h，离心分离，取上层清液进行 IC 分析，结果折算成干纸浆脱出的离子含量，以 mg/g 计，计算公式如下：

$$w = cV/1000m - w_0 \quad (2)$$

式中， w 为贴敷后干纸浆脱出的离子含量，mg/g； c 为浸泡液离子浓度，mg/L； V 为加入高纯水的体积，mL； m 为干纸浆质量，g； w_0 为未贴敷的干纸浆离子含量，mg/g。

3.2 实验结果

3.2.1 纸浆对铁基体的腐蚀性

Z30 铸铁片被纸浆贴敷第一次后表面腐蚀状况见图 3。

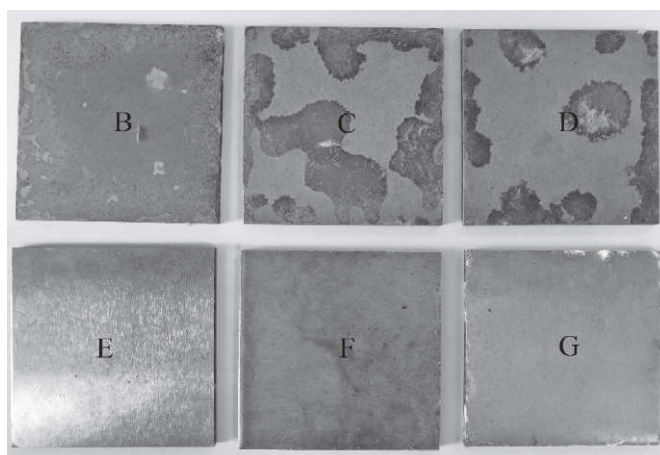


图3 纸浆贴敷第一次后 Z30 铸铁片表面腐蚀状况

经过多次贴敷，纸浆 B、C、D 在每次贴敷后产生新的锈蚀，且 NaOH 浓度越低，锈蚀越严重，表明纸浆对铁基体有一定的腐蚀性。而 NaOH 对腐蚀具有抑制作用，达到一定浓度时，可以完全阻止铁片的锈蚀。纸浆 E、F、G 多次贴敷的铁片均未发生锈蚀。

3.2.2 纸浆脱盐效率

经过对带锈 Z30 铸铁片的贴敷，纸浆 B 外表面呈淡褐色，内表面颜色更深一些，应是贴敷过程中铁片产生新的锈蚀；纸浆 E、G 外表面呈白色，内表面有褐色斑点，应是铁片原有锈蚀粘贴在纸浆上，无新锈蚀产生。

纸浆脱出的氯离子含量见表 3 和图 4。

表3 纸浆脱出的氯离子含量

(单位: mg/g)

贴敷次数	纸浆 B	纸浆 E	纸浆 G
1	9.61	11.56	12.14
2	4.61	3.65	2.84
3	0.86	1.19	1.34
4	0.09	-0.19	0.72
5	0.15	0.71	0.78
6	0.35	0.28	1.37

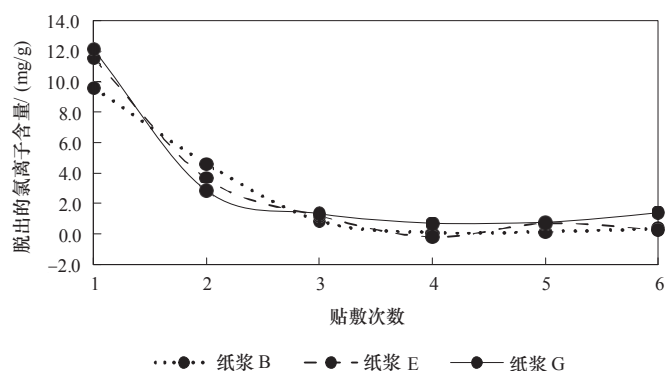


图4 纸浆脱出的氯离子含量

三种纸浆贴敷都有明显的脱氯效果，其中第一次贴敷脱出的氯离子最多，以后逐次减少。经过多次贴敷，脱出的氯离子含量趋近于零。从第一次贴敷的效果看，添加 NaOH 的纸浆脱出的氯离子更多一些。

3.3 讨论

NaOH 溶液是铁器脱盐常用的溶液，常用的浓度为 0.5mol/L，但近期也有研究表明低至 0.1mol/L 的 NaOH 溶液同样具有较好的脱盐效果^[8]。为配制含 NaOH 的纸浆且使各部位浓度一致，将 NaOH 先用少量水溶解再加入纸浆中，充分搅拌使其均匀。根据含水率计算，本实验所用的纸浆 G NaOH 浓度约为 0.5mol/L，而纸浆 E NaOH 浓度约为 0.125mol/L，与常用脱盐溶液浓度接近。结果表明，

两种纸浆都具有较好的脱氯效果，且能够抑制铁基体的腐蚀，在短期的贴敷过程中，铁片没有明显腐蚀发生；而未添加 NaOH 或 NaOH 浓度不够的纸浆虽然也具有脱氯效果，但对铁基体有一定的腐蚀。因此在铁质文物脱盐处理中，应使用 NaOH 浓度为 0.125 ~ 0.5 mol/L 的纸浆。

4 在大钟寺铁钟保护中的应用

2017 年，中国国家博物馆文物科技保护中心受大钟寺古钟博物馆委托，对其在展的两件铁钟进行了保护处理。铁钟的基本信息见表 4。

表4 铁钟的基本信息

编号	名称	级别	时代	外形尺寸/cm		重量/kg
				高	口径	
ZB0324	大兴铁钟	三级	清嘉庆十六年（1811 年）	72.5	57.5	93
ZB0326	重兴寺铁钟	三级	清光绪二十五年（1899 年）	70.5	53.0	74

在进行脱盐处理前，我们对铁钟进行了信息采集和除锈处理。脱盐前的铁钟照片见图 5 和图 6。



图5 大兴铁钟脱盐前



图6 重兴寺铁钟脱盐前

4.1 脱盐过程和现象

将 160g NaOH 用少量纯净水溶解，加入一桶（17kg）纸浆中。搅拌均匀，用于脱盐。纸浆 NaOH 浓度约为 0.2mol/L。

将纸浆均匀地贴敷在铁钟表面。为便于操作，每次只贴敷外壁或内壁。纸浆干燥后取下，反复贴敷。大兴铁钟外壁贴敷共 6 次，内壁贴敷共 4 次；重兴寺铁钟外壁贴敷共 5 次，内壁贴敷共 3 次。脱盐完成后使用 0.02mol/L NaOH 对铁钟表面进行清洗，去除残余纸浆，再进行后续的局部除锈、缓蚀、封护等保护步骤。

在对两个铁钟外壁进行第一次贴敷时，有褐色产物从铁钟表面局部微小的孔洞、缝隙中产生，在纸浆湿润时以液珠的形式冒出到纸浆外表面，干燥后呈斑点状，使纸浆与铁钟表面紧密结合而难以揭取（图7），而其他部位纸浆干燥后则与铁钟表面脱离，易于揭取。



图7 大兴铁钟外壁第一次贴敷出现的褐色斑点

经过几次贴敷后，贴敷过程中褐色区域逐渐减少。最后一次贴敷时，两个铁钟外壁基本没有褐色点产生（图8），而内壁始终没有褐色点产生。



(a) 大兴铁钟

(b) 重兴寺铁钟

图8 铁钟外壁最后一次贴敷纸浆干燥后

纸浆在干燥过程中体积收缩。在对铁钟外壁贴敷时，纸浆干燥后与表面贴合更加紧密；而内壁纸浆干燥后则会收缩变形，局部脱离内壁，形成空鼓（图9）。

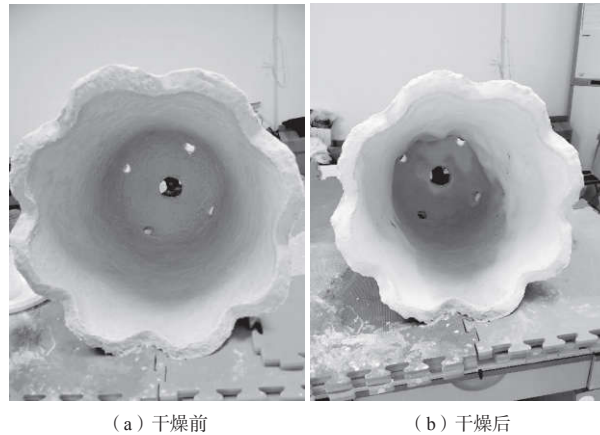


图9 大兴铁钟内壁贴敷纸浆干燥前后

4.2 纸浆脱盐效果分析

为检测每次贴敷脱出的盐含量，每次从相同部位取同等面积纸浆，称重，撕碎后用高纯水浸泡，振荡1h后静置1天，离心分离，取上层清液进行IC分析；对贴敷后生锈的部位单独取样称重，用高纯水浸泡后振荡、静置、离心，取上层清液进行IC分析。结果均折算成干纸浆中离子含量，以mg/g计，使用式（2）计算。

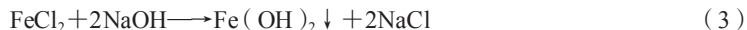
以重兴寺铁钟为例，纸浆贴敷后脱出离子含量分析结果见表5。

表5 重兴寺铁钟纸浆贴敷后脱出离子含量

取样位置	颜色	贴敷次数	Cl ⁻ 含量/(mg/g)	SO ₄ ²⁻ 含量/(mg/g)
外壁西侧下部“回”形中央	白色	1	0.01	0.31
	白色	2	0.10	0.40
	白色	3	-0.27	-0.15
内壁从钟肩到钟唇取5cm宽一条	白色	1	0.03	0.33
	白色	2	-0.25	-0.12
	白色	3	-0.15	0.06
外壁褐色区域纸浆外层	褐色	1	10.32	19.19
外壁褐色区域纸浆内层和褐色产物	褐色	1	13.35	21.67

4.3 讨论

离子含量分析结果（表5）表明，白色部位的纸浆离子含量与空白纸浆接近，表明铁钟该部位可溶盐含量不高，或可溶盐位于深层而难以脱出；而褐色部位的纸浆离子含量远高于空白纸浆，表明铁钟该部位含有大量可溶盐，且被纸浆脱出。根据Turgoose提出的腐蚀模型^[9]，铁器的孔洞、缝隙内有大量FeCl₂，与NaOH接触后发生反应：



生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在空气中发生氧化, 生成中间产物绿锈(深绿色), 最终氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 FeOOH 。仔细观察新揭取的纸浆发现, 褐色部位内侧为深绿色, 在空气中逐渐转变为褐色, 可能发生了上述反应的过程。

虽然模拟实验表明, 添加 NaOH 可以有效地抑制纸浆对铁基体的腐蚀, 但模拟实验所用的 Z30 铁片为未腐蚀、不含盐的干净铁片, 而带锈 Z30 铁片锈层较薄, 没有较深的蚀孔, 与实际文物有一定差别。Turgoose^[10, 11]认为, 当蚀孔较深时, OH^- 难以很快地扩散至铁基体表面, 未必能抑制腐蚀, 且 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 以及绿锈的生成和氧化会阻塞蚀孔, 使可溶盐的脱出变得困难, 因此仍需寻找更好的脱盐试剂配方。

铁钟内的盐分布不均匀, 集中于少数部位, 但在贴敷前难以判断集中于哪些部位, 因此仍应整体贴敷。对于多次贴敷仍然有褐色产物反复出现的区域, 可单独进行贴敷。而贴敷后纸浆的颜色也是脱盐效果的标志。在实际工作中, 现场难以及时进行定量分析检测, 就以多次贴敷后无褐色点产生作为脱盐结束的依据, 但更准确的脱盐结束依据和判断方法尚需进一步研究。

在对铁钟内壁进行贴敷时, 纸浆在干燥过程中收缩变形, 脱离钟内壁, 必然会影响脱盐效果, 这也是需要进一步研究解决的问题。

结 语

改进并添加 NaOH 的碧林®排盐纸浆 DP-01 可以有效地脱出铁质文物中的可溶盐, 且避免对铁基体的腐蚀, 适用于大型铁质文物的脱盐, 应用于大钟寺铁钟的脱盐取得了较好的效果, 但纸浆配方、实施工艺、脱盐深度、脱盐结束依据等问题仍需大量的进一步研究。

致谢: 本研究得到中国国家博物馆科研项目(GBKX2019Y16)经费资助。

参 考 文 献

- [1] 成小林, 胥谔, 赵鹏. 山东蓬莱水城出土铁锚病害分析及保护处理[A]//中国文物保护技术协会, 湖北省博物馆. 中国文物保护技术协会第八次学术年会论文集[C]. 北京: 科学出版社, 2015: 8-16.
- [2] 孙广平. 鸦片战争博物馆馆藏明清铁炮保护修复技术[J]. 客家文博, 2016, (2): 38-46.
- [3] 李小波. 浅谈室外铁质文物的保护修复方法——以晋祠对越牌坊前雄狮保护修复为例[J]. 文物世界, 2016, (3): 75-78.
- [4] 李娜, 郭建. 浅谈晋祠博物馆铁钟的保护和修复[J]. 文物世界, 2017, (6): 64, 74-78.
- [5] 王浩天, 张红燕, 韩化蕊, 等. 魏家庄遗址出土铁器的保护修复[J]. 南方文物, 2016, (4): 258-268.
- [6] 张红燕, 王浩天. 魏家庄遗址出土铁质文物的脱盐处理研究[J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29(1): 78-85.
- [7] GB/T 462—2008. 纸、纸板和纸浆 分析试样水分的测定[S].
- [8] Rimmer M. Investigating the treatment of chloride-infested archaeological iron objects[D]. Cardiff, Wales: Cardiff University, 2010.
- [9] Turgoose S. The nature of surviving iron objects[A]// Clarke R, Blackshaw S. Conservation of Iron[C]. Greenwich, London: Trustees of the National Maritime Museum, 1982: 1-7.
- [10] Turgoose S. The corrosion of archaeological iron during burial and treatment[J]. Studies in Conservation, 1985, 30(1): 13-18.
- [11] Turgoose S. Structure, composition and deterioration of unearthened iron objects[A]// Aoki S. Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities[C]. Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993: 35-53.