

北京延庆馆藏铁质文物的科学保护

张治国 李园 马清林

摘要：本文对北京延庆县文物管理所馆藏 17 件铁质文物进行科学分析、病害评估与科学保护，对千家店镇石槽村出土未知时代铁质文物进行年代测定，初步确认其为宋代之后冶铸。

关键词：延庆县 铁质文物 科学保护 AMS-¹⁴C 年代测定

一、前言

在开展“十一五”国家科技支撑计划项目子课题“铁质文物综合保护技术研究”过程中，对北京延庆县文物管理所馆藏 17 件铁质文物进行了分析检测、病害评估与科学保护。17 件铁质文物包括出土于西屯的汉代铁铲 2 件，六角轴套 1 件；出土于南菜园车队的元代六板铁锅 1 件；出土于千家店镇石槽村未知年代铁罐 1 件，铁权 1 套（9 件）以及小刀、帽钉、铁锥各 1 件，其基本资料见表 1 和图 1。

表 1 北京延庆县文物管理所馆藏 17 件小件铁器基本情况

样品编号	名称	数量	尺寸/cm	时代	完残	出土地点
YW-0891	铁铲	1	长 12, 宽 12	汉	完整	西屯
YW-0892	铁铲	1	长 12, 宽 11.5	汉	完整	西屯
YW-0928	轴套	1	直径 14.5, 高 4.5	汉	残	西屯
YW-1370	六板铁锅	1	高 28, 口径 45	元	完整	南菜园车队
YQ-1	铁罐	1	口径 12.2, 径 17, 高 17.5	未知	完整	千家店镇石槽村
YQ-2	铁权	1	长 11, 宽 4.5	未知	完整	同上
YQ-3	铁权	1	长 5.4, 宽 2.2	未知	完整	同上
YQ-4	铁权	1	长 6.3, 宽 1.8	未知	完整	同上
YQ-5 ~ YQ-10	铁权	6	直径 2.2 ~ 8.8	未知	完整	同上
YQ-11	小刀	1	长 3.7	未知	完整	同上
YQ-12	帽钉	1	长 5.5, 帽直径 3.4	未知	完整	同上
YQ-13	铁锥	1	长 8.3	未知	完整	同上



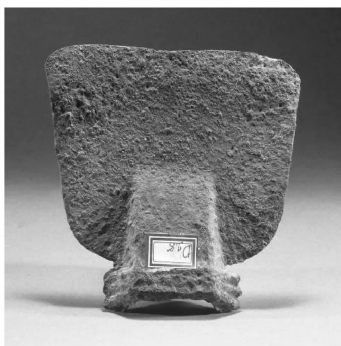
(a) YW-0891 铁铲正面



(b) YW-0891 铁铲背面



(c) YW-0892 铁铲正面



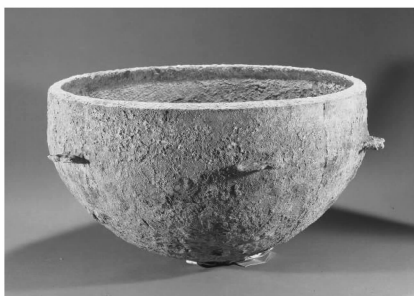
(d) YW-0892 铁铲背面



(e) YW-0928 六角轴套正面



(f) YW-0928 六角轴套背面



(g) YW-1370 六板铁锅



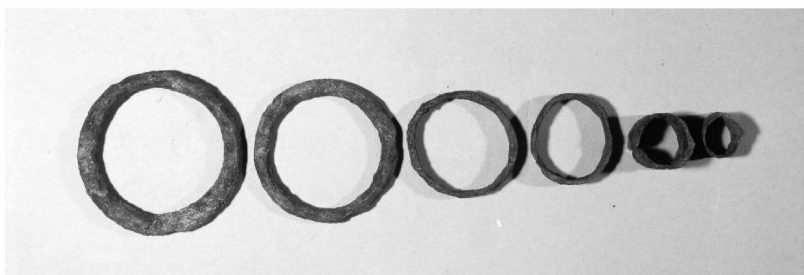
(h) YQ-11~YQ-13 帽钉、小刀、铁锥



(i) YQ-1 铁罐



(j) YQ-2~YQ-4 铁杈



(k) YQ-5~YQ-10 铁杈

图1 17件铁质文物保护处理前照片

二、仪器及分析方法

(一) 能量弥散 X 射线荧光 (EDXRF) 分析

SHMADZU EDX-800HS X 射线荧光光谱仪 (EDXRF), 实验条件: Rh 靶, 管电压 15 kV (Na-Sc) 或 50kV (Ti-U), 管电流自动调节, 准直器直径 5mm。

(二) 离子色谱 (IC) 分析

戴安 ICS90 离子色谱仪, 采用离子色谱法 GB/T14642-1993。阴离子分析柱: Shim-pack IC-SA3 (250mm × 4.0mm i. d.)。阴离子分析保护柱: Shim-pack IC-SA3 (G) (10mm × 4.6mm i. d.)。淋洗液流速 1.0mL/min, 柱压 1800psi^①。样品制作方法为: 将铁器锈蚀物低温烘干后, 置于研钵中研磨均匀, 准确称取适量样品置于去离子水中, 超声波振荡 30min, 去离子水稀释至适当倍数, 摇匀, 铁锈浸出液经 0.2 μ m 微孔滤膜抽滤后, 作为样品分析基液。测定前, 用一次性无菌注射器吸入上述处理好的样品溶液, 经 0.2 μ m 亲水性微孔滤膜抽滤阴离子。

(三) X 射线衍射 (XRD) 分析

Rigaku D/max 2200 型 X 射线衍射仪, 工作管压和管流分别为 40kV 和 40mA, Cu 靶。发散狭缝、防散射狭缝和接收狭缝分别为 1°、1°和 0.15mm。

(四) AMS-¹⁴C 年代测定

碳同位素年代测定样品处理过程为: 将铁器表面的锈蚀去除, 将剩余金属用丙酮在超声波中清洗 10min, 之后用钳子或小钻将金属破碎成直径小于 4mm 小块, 再用丙酮清洗, 在真空干燥箱中干燥。按照碳含量称取一定量处理的样品, 与氧化铜及脱硫剂一起密封于直径 9mm 的石英管中, 并在 850℃ 条件下加热 3h, 使铁中的碳变为 CO₂, 利用冷阱对 CO₂ 纯化以除去其他气体, 最后利用 H₂ 作为还原剂, 铁粉为催化剂, 将 CO₂ 制成 1.5mg 左右的石墨。将石墨与铁粉一起装入加速器靶中, 在加速器质谱仪上测定碳的同位素比值, 进行年代计算。

三、分析结果与病害评估

(一) AMS-¹⁴C 年代测定

延庆千家店镇石槽村 1 套铁权 (9 件) 年代不详, 需要确定其年代。由于几件铁权十分完整, 不能采样, 因此对出土于同一铁罐中的几块铁铠甲残片进行 ¹⁴C 年代测定。

从 11 块铁铠甲残片中随机选取 1 块进行 AMS-¹⁴C 年代测定, 测试结果显示其年代为 9795 ± 40。结果显示该件铁铠甲残片的 ¹⁴C 年代数据较实际年代早, 说明该件铁器在冶炼过程中可能使用了煤或焦炭燃料。根据中国古代冶铁技术发展状况和相关出土铁器研究, 用煤或焦炭炼铁当在宋代以

① 1psi = 6.894 76 × 10³ Pa

后^[1-5]。有学者认为中国古代至迟在北宋元祐（1086~1094）年间已开始用煤炼铁，崇宁（1102~1107）年间可能开始大规模用煤炼铁，宋代用煤炼铁技术并未普及，煤与木炭同时用做冶铁燃料^[6]。综上可知，这件铁铠甲及其同时出土铁权的实际年代应为宋代以后。

（二）锈蚀物元素成分分析

取能反映完整锈层的样品研磨成粉末后进行测试，测试结果见表2。

表2 延庆铁器锈蚀物 EDXRF 成分质量分数分析结果（单位：%）

元素 编号	Fe	Si	S	Cu	Ca	K	Mn	Al	P
YQ-1	97.7	1.1	1.1	0.1	—	—	—	—	—
YQ-2	96.6	1.3	1.0	—	0.9	0.2	—	—	—
YQ-4	95.2	1.2	1.1	0.5	1.9	—	0.1	—	—
YQ-5	94.8	0.8	1.2	0.2	3.0	—	—	—	—
YQ-6	95.0	0.9	0.7	0.2	3.1	—	0.1	—	—
YQ-7	97.8	0.7	0.9	0.2	0.3	—	—	—	—
YQ-8	98.2	0.7	1.0	—	0.1	—	—	—	—
YQ-9	97.4	0.7	1.0	0.1	0.8	—	—	—	—
YQ-10	89.2	3.5	5.4	0.5	0.7	—	—	—	0.7
YQ-11	95.0	1.5	1.5	1.0	0.7	0.3	—	—	—
YQ-12	79.0	14.3	1.4	—	3.2	1.4	0.1	0.6	—
YQ-13	95.0	1.4	1.8	0.3	1.5	—	—	—	—
YW-0891	87.5	8.6	1.2	0.1	1.9	0.6	0.1	—	—
YW-0892	89.2	7.1	1.3	0.2	1.6	0.5	0.1	—	—
D-157	96.0	1.5	1.0	—	0.9	0.2	0.1	—	0.3

由 EDXRF 分析结果可见，这 17 件锈蚀物中所含氯离子含量低于检测限，未检出氯离子，可知其中不含氯离子或氯离子含量较低。为进一步确定其中氯离子含量，选取其中三件铁器锈蚀物进行离子色谱定量分析。

（三）离子色谱法成分分析

利用离子色谱分析仪对其中三件铁器，即六板铁锅 YW-1370、铁罐 YQ-1 和铁权 YQ-2 锈蚀物中氯离子含量测定，确定是否需要脱盐处理。

离子色谱测定氯离子含量结果如表3所示，由测试结果可以看出，这三件铁质文物中氯离子含量较低，远低于需脱盐处理的 1 000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的标准^[7]。少量氯可通过除锈降至更低，不会加速铁器的腐蚀。

表3 三件馆藏铁质文物锈层的离子色谱分析结果

样品编号	名称	Cl ⁻ 质量分数/($\mu\text{g}/\text{g}$)	相关系数
YW-1370	六板铁锅	357.51	0.9861
YQ-1	铁罐	92.32	0.9993
YQ-2	铁权	189.89	0.9993

(四) 锈蚀物物相分析

用玛瑙研钵将样品研成粉末放在样品池内压平, 然后进行 X 射线衍射分析, 分析结果见表 4。

表 4 延庆铁器锈蚀物 XRD 分析结果

样品编号	锈蚀物主要物相 (含量由高至低)
YQ-1	$\gamma\text{-FeOOH} > \alpha\text{-FeOOH} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{SiO}_2$
YQ-2	$\alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-FeOOH} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Q-Fe}_2\text{O}_3$
YQ-5	$\text{Fe}_3\text{O}_4 > \alpha\text{-FeOOH} > \text{Q-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-FeOOH}$
YQ-6	$\alpha\text{-FeOOH} > \text{Q-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-FeOOH}$
YQ-7	$\alpha\text{-FeOOH} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Q-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-FeOOH}$
YQ-8	$\alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-FeOOH} > \text{Q-Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4$
YQ-9	$\alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-FeOOH} > \text{Fe}_3\text{O}_4$
YQ-12	$\alpha\text{-FeOOH} > \text{Q-Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaCO}_3 > \gamma\text{-FeOOH} > \text{SiO}_2$
YW-0891	$\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{SiO}_2 > \alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-FeOOH}$
YW-0892	$\alpha\text{-FeOOH} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$
YW-1370	$\alpha\text{-FeOOH} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{SiO}_2 > \gamma\text{-FeOOH}$

XRD 分析结果显示, 在这 11 件铁器锈蚀物样品中, 锈蚀物的主要物相为赤铁矿 (Fe_2O_3)、磁铁矿 (Fe_3O_4)、针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 和纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 等, 除此以外, 锈蚀样品中还有石英 (SiO_2) 和方解石 (CaCO_3) 等矿物, 可能来自土壤。其中, Fe_3O_4 是一种较为稳定的腐蚀产物, 尖晶石型晶体结构和较高晶格结合能使其具有较好的稳定性。 Fe_2O_3 具有三方结构, 也是一种较为稳定的腐蚀产物, 在铁器表面上能形成一薄层氧化膜与外界隔断, 阻止铁器继续氧化。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 具有正方或斜方结构, 形态呈针状, 是一种较稳定相。 $\gamma\text{-FeOOH}$ 又称活性铁锈酸, 为立方晶格, 晶格常数约为 0.83nm, 活性很大, 不能形成附着力强和致密的保护膜。活泼 $\gamma\text{-FeOOH}$ 会向稳定 $\alpha\text{-FeOOH}$ 转变, 或向稳定 Fe_3O_4 转变, 其转化速度与湿度和污染程度有关。由于水分和氧气的进一步渗入, 新的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 会不断生成, 因而锈层厚度会不断增加。这些锈蚀物的稳定性由高到低依次为: $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-FeOOH}$ 。

综上所述, 在这些铁器锈蚀物中, $\gamma\text{-FeOOH}$ 为有害锈, Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 较为稳定, 属于无害锈。分析结果为铁器保护中的除锈操作和除锈程度提供了理论依据。

在取样分析的 11 件铁器锈蚀物样品中, 在 X 射线衍射分析仪检测限和精度范围内有 10 件铁器锈蚀样品含有活性铁锈酸 $\gamma\text{-FeOOH}$, 它们的存在会导致铁器腐蚀的继续, 因此必须予以清除。

在对 YQ-1 铁罐除锈处理过程中, 发现将其表面黄色和黄褐色浮锈除去后, 仍有较为大量的蚀坑存在, 蚀坑中主要是较疏松的黄色锈蚀物, 对其取样并进行 XRD 物相分析 (图 2), 发现其主要为纤铁矿 (Lepidocrocite, $\gamma\text{-FeOOH}$) 和针铁矿 (Goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$) 的混合物, 也必须将其除去。

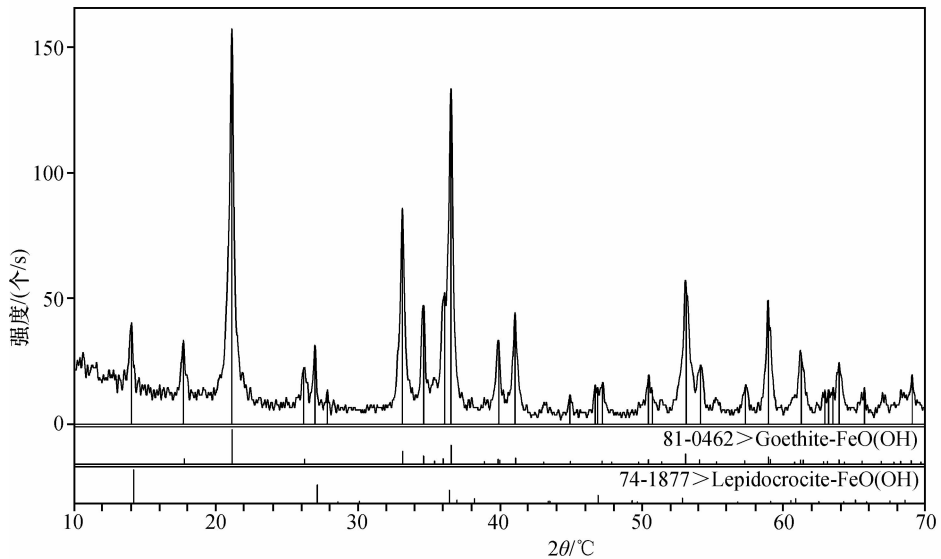
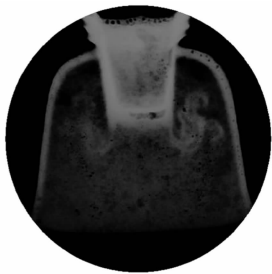


图2 YQ-1 铁罐表面蚀坑中黄色锈蚀物 XRD 图

(五) X 射线探伤分析

利用 X 射线探伤分析仪，对两件表面带有纹饰的铁铲（YW-0891 和 YW-0892）进行 X 射线探伤，了解铁铲腐蚀程度、纹饰造型及缺损情况（图 3）。分析结果显示 YW-0892 铁铲纹饰基本保存完好，YW-0891 铁铲一侧纹饰保存较好，另一侧锈蚀严重，只留下很浅的纹饰痕迹。



(a) YW-0891 铁铲，电压 88.2kV，电流 0.06mA



(b) YW-0892 铁铲，电压 78.9kV，电流 0.08mA

图3 两件铁铲的 X 射线探伤照片

四、铁质文物的科学保护过程

根据“中国文物古迹保护准则”，在保护中应遵循“最小干预”、“可再处理”和“不改变文物原状”的原则。

出土铁器的保护和修复，主要是清除有害的腐蚀产物，脱去高含量有害盐与缓蚀封护，对于残缺铁器有时根据情况进行一定程度的黏接、焊接或补配。对于锈蚀酥粉和严重脱胎的铁器，还需进行必要的渗透加固。

经以上分析,北京延庆文物管理所馆藏 17 件小型铁质文物不需脱盐,只需进行除锈、缓蚀和封护处理,具体保护实施工艺如下:

(一) 除锈

首先采用 3A 溶液(去离子水、乙醇、丙酮体积比为 1:1:1)将铁器浸泡,软化表面土质和锈蚀,再用机械法剔除,可达到既清洗又不损伤文物的目的。

对于铁器表面较疏松的红褐色锈蚀,用牙钻和超声波振动仪等清理,根据锈蚀硬度分别用钢钻头、钢刷或尼龙刷,除至黑褐色锈层后,再用橡胶钻头局部打磨,除去局部残余疏松锈蚀。

在接近器物原始表面或者剩下很薄一层锈蚀物时,改用手术刀、玻璃擦等手动工具细微除锈,严格控制除锈效果。

(二) 缓蚀

为使铁质文物长期稳定保存,需对其缓蚀处理,即在铁器表面形成一层较为致密的缓蚀膜层,提高铁器表面耐腐蚀能力,并在封护剂协同作用下,对铁器形成长期保护。

利用我们研发出的 6 种复配缓蚀材料对这些小件铁质文物进行缓蚀处理,详见表 5。缓蚀剂采用喷涂工艺,即将缓蚀材料配好且完全溶解后,用电吹风或洗耳球吹去铁器表面可能残存的浮尘,然后用喷枪均匀喷涂缓蚀材料,喷涂用量以完全湿润为准。自然干燥,4h 后再喷涂一次,干燥 24h,待完全干燥后,实施封护处理,经缓蚀处理后的铁器外观改变不大。

表 5 处理铁器的六种缓蚀材料配方列表

编号	缓蚀剂	所处理铁器
1	复配单宁酸	YW-0928 轴套
2	过渡金属离子	YQ-5 ~ YQ-10 铁杈
3	复配硅酸盐	YW-1370 六板铁锅 YQ-1 铁罐
4	复配钼酸盐	YQ-2 铁杈 YQ-3 铁杈 YQ-4 铁杈
5	复配阴离子型	YQ-11 小刀 YQ-12 帽钉 YQ-13 铁锥
6	有机胺类	YW-0891 铁铲 YW-0892 铁铲

(三) 封护

使用美工喷枪在 17 件铁器上均匀喷涂一遍研发的丙烯酸类封护剂,喷涂压力 $3\text{kg}/\text{cm}^2$,间隔 2h 后,再喷涂一遍,干燥 24h。保护处理后铁质文物如图 4 所示。



(a) YW-0891 铁铲正面



(b) YW-0891 铁铲背面



(c) YW-0892 铁铲正面



(d) YW-0892 铁铲背面



(e) YW-0928 六角轴套正面



(f) YW-0928 六角轴套背面



(g) YW-1370 六板铁锅



(h) YQ-11~YQ-13 帽钉、小刀、铁锥



(i) YQ-1 铁罐



(j) YQ-2~YQ-4 铁杈



(k) YQ-5~YQ-10 铁杈

图4 17件铁质文物保护处理后照片

五、结 语

本文对北京延庆文物管理所馆藏 17 件铁质文物进行了科学分析、病害评估和科学保护处理,处理过程符合文物保护原则,经半年后观察,保护效果良好。对延庆千家店镇石槽村出土未知时代铁质文物进行¹⁴C 年代测定,初步确定其为宋代之后冶铸。

对于保护处理后的铁器,建议在干燥、无尘的环境中保存,湿度控制在 50% 或以下,温度控制为 20 ~ 25℃,以有利于铁器的长期保存。

致谢:北京延庆县文物管理所范学新所长和何东来等提供铁质文物,北京大学陈建立副教授协助铁器¹⁴C 年代测定,中国文化遗产研究院沈大娟博士、李乃胜博士和田兴玲在保护过程中给予帮助,在此一并表示感谢!

参 考 文 献

- [1] 王可,韩汝玢,杜弗运. 元大都遗址出土铁器的分析. 考古, 1990, (7): 655 ~ 663
- [2] 王可. 从铁器鉴定论宋以后用煤炼铁及煽炼法炼钢. 北京科技大学硕士论文. 1988
- [3] 苗长兴,吴坤仪,李京华. 从铁器鉴定论河南古代钢铁技术的发展. 中原文物. 1993, (1)
- [4] 苗长兴. 从河南铁器鉴定论封建社会后期钢铁技术的发展. 北京科技大学硕士论文, 1991
- [5] 李秀辉,刘建华,姚建芳等. 北京金陵遗址出土铁器的金相学分析. 北京市文物考古研究所编,《北京金陵遗址》. 北京:文物出版社. 2006
- [6] 黄维,李延祥,周卫荣等. 川陕晋出土宋代铁钱硫含量与用煤炼铁研究. 中国钱币, 2005, (4)
- [7] Watkinson D. Degree of mineralization; its significance for the stability and treatment of excavated Ironwork. Studies in Conservation, 1983, 28 (2): 85 ~ 90

作者单位:张治国、马清林,中国文化遗产研究院

李园,湖南省博物馆

联系方式:北京朝阳区北四环中路高原街 2 号,邮编 100029

湖南省长沙市东风路 50 号,邮编 410005