

Буравлев И.Ю.*, Цыбульская О.Н.*, Юдаков А.А.*, Никитин Ю.Г**.

МЕТОД СТАБИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ В СОСТОЯНИИ СУБКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

* ФГБУН Институт химии ДВО РАН

** ФГБУН Институт истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН



Выставочный зал Музея археологии и этнографии ИИАЭ ДВО РАН

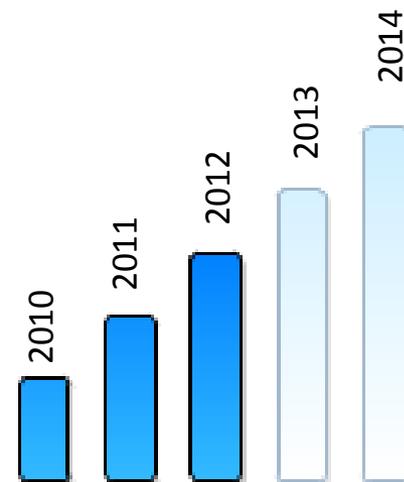
ДВ РФ — ~ **240 000** железных археологических объектов

Ближайший центр реставрации находится в ИАЭ СО РАН



Фонды музеев ежегодно пополняются на ~ **1 000** железных объектов

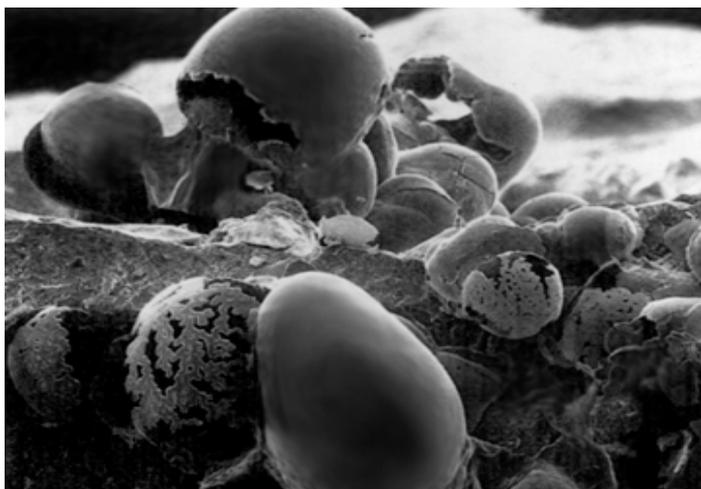
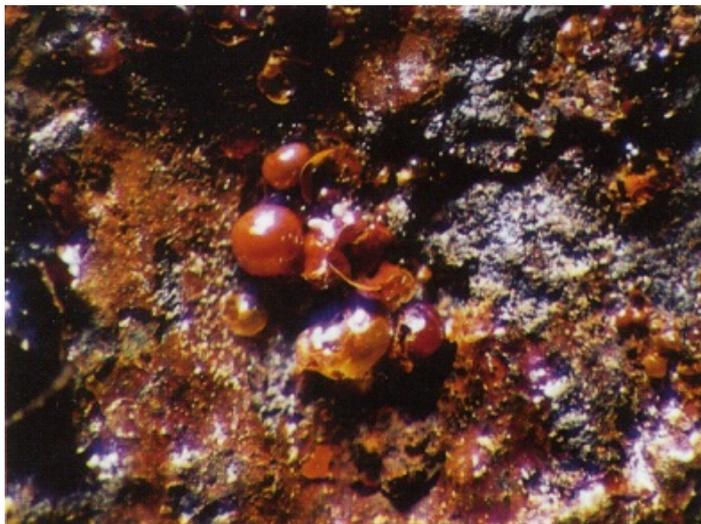
Без консервационной обработки по истечению 10-20 лет значительная часть археологического материала будет безвозвратно утеряна



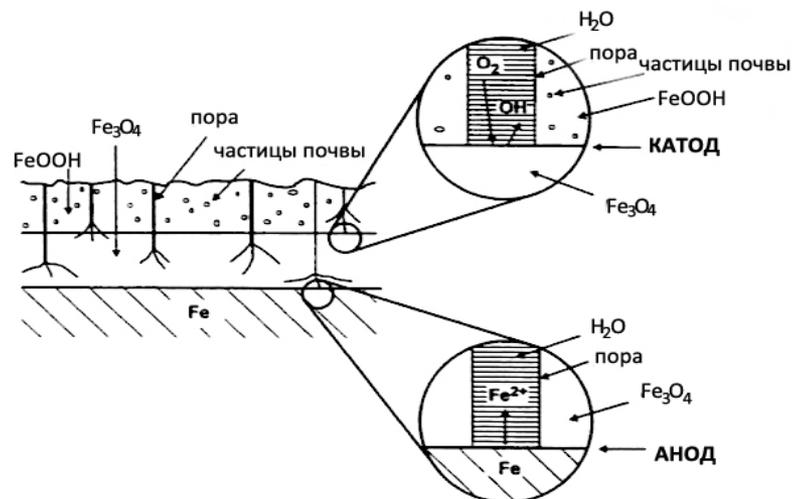
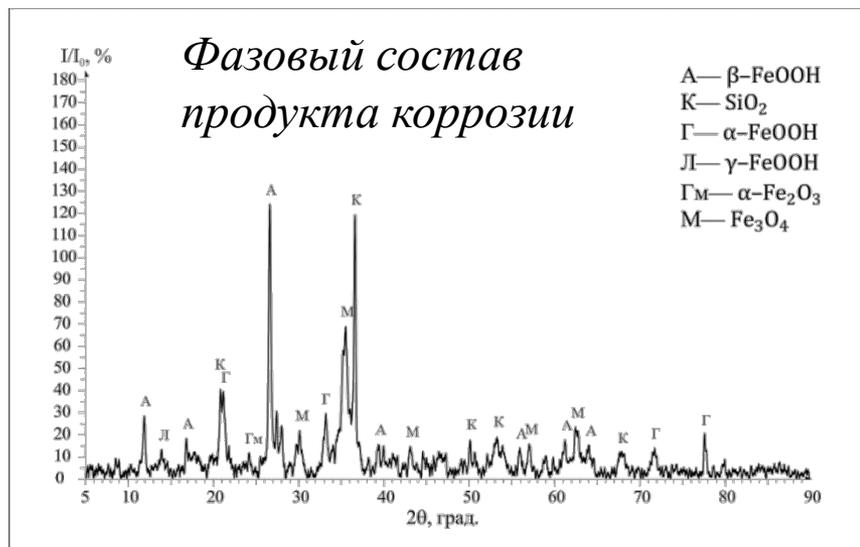
Комплекс мероприятий по сохранению металлических археологических находок



Основные причины разрушения — хлориды



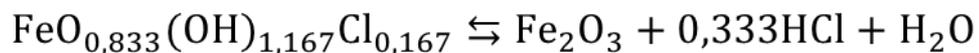
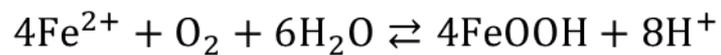
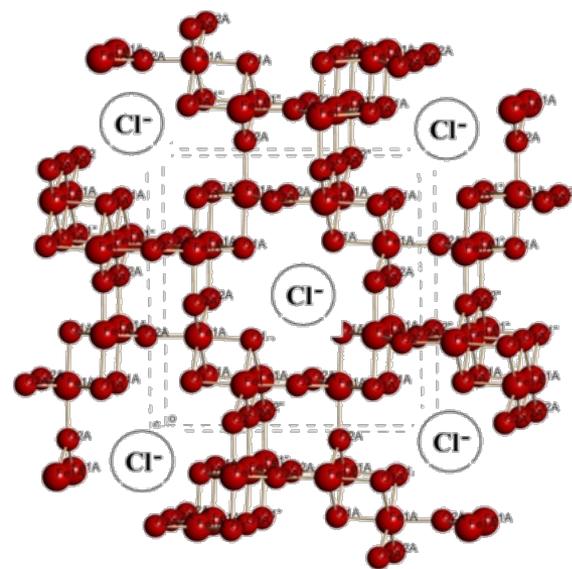
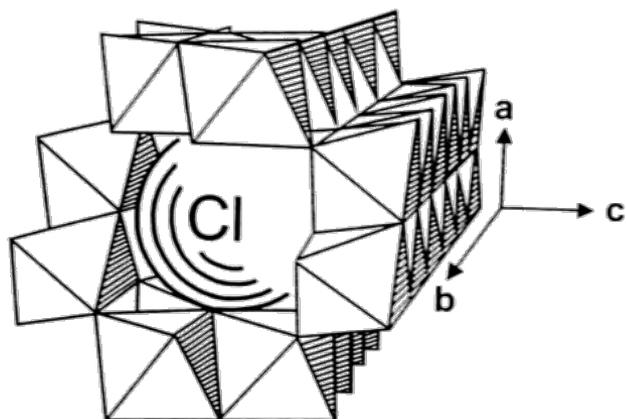
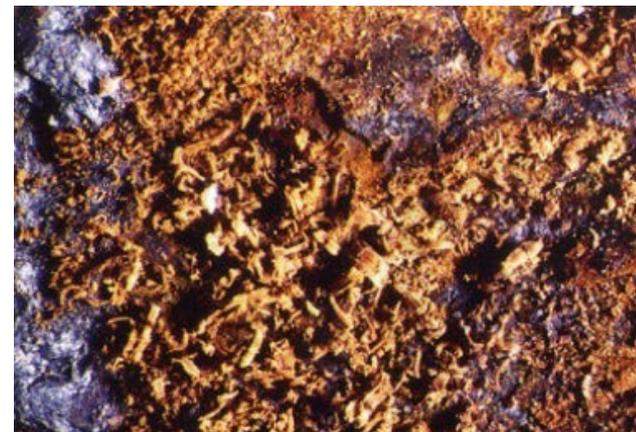
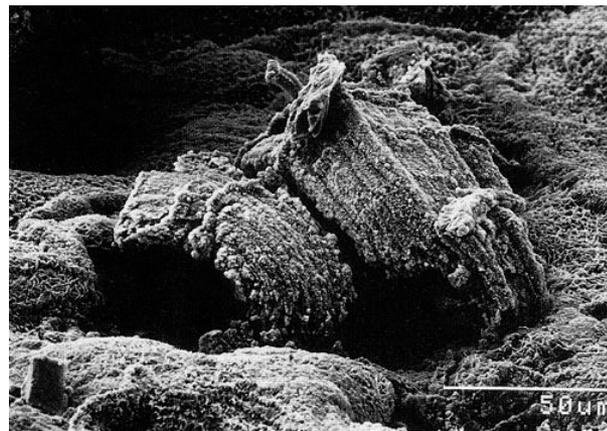
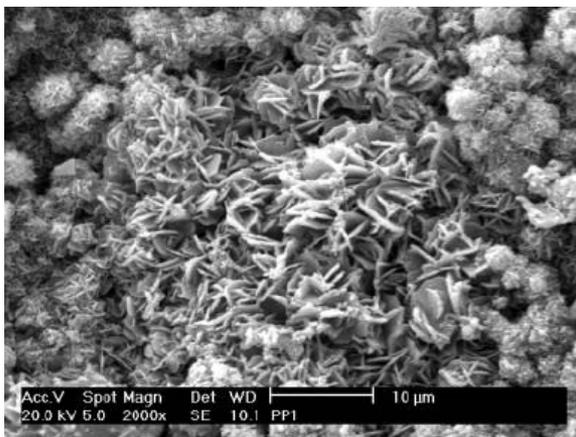
Изучались закономерности формирования различных кристаллических модификаций оксигидроксидов железа в период нахождения объекта в земле, а также изменения, происходящие после извлечения объекта из культурного слоя

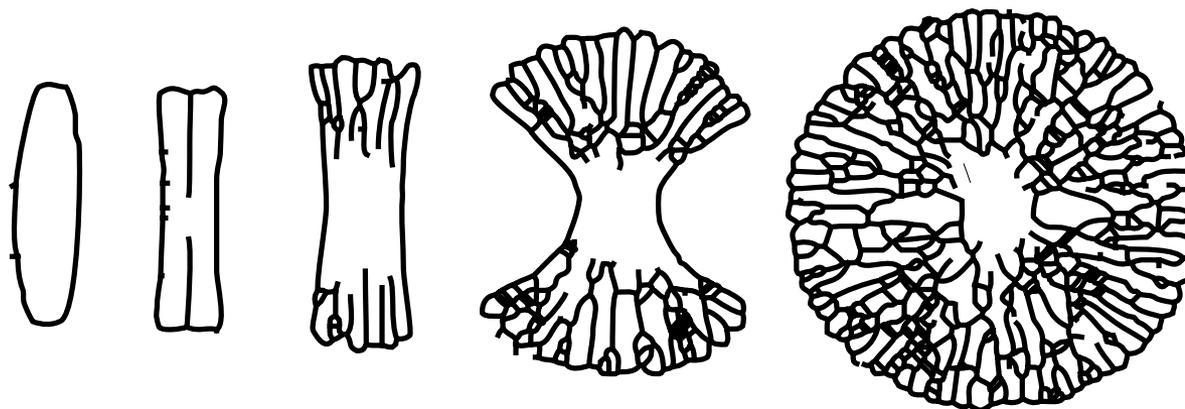
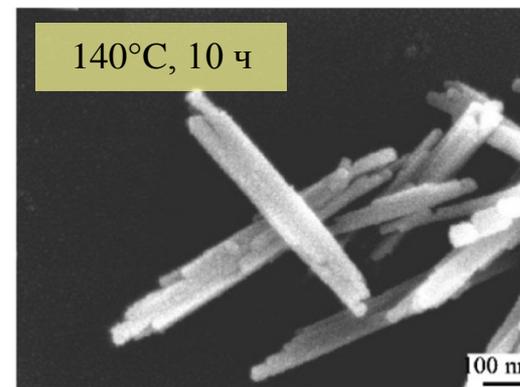
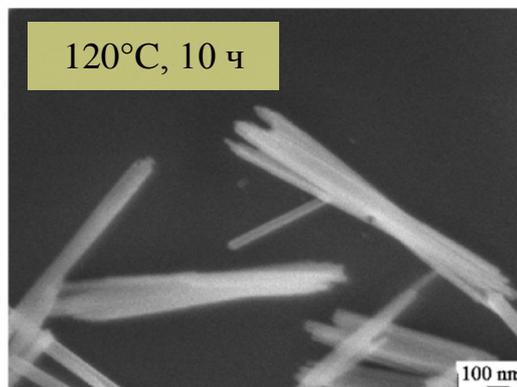
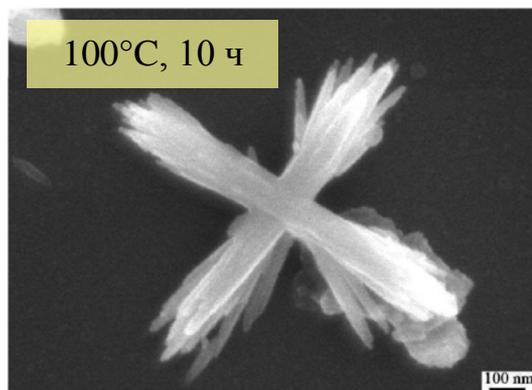
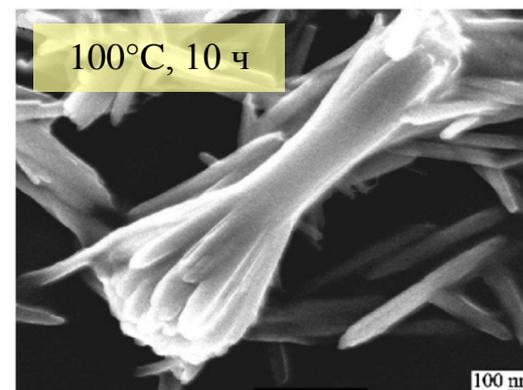
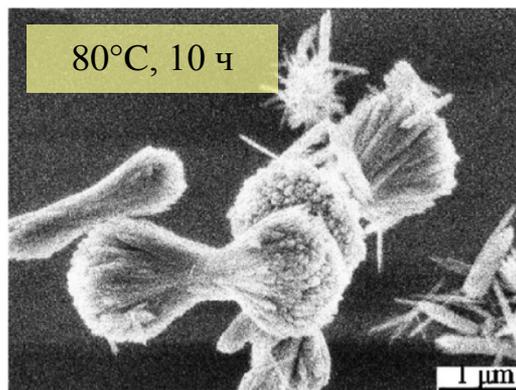
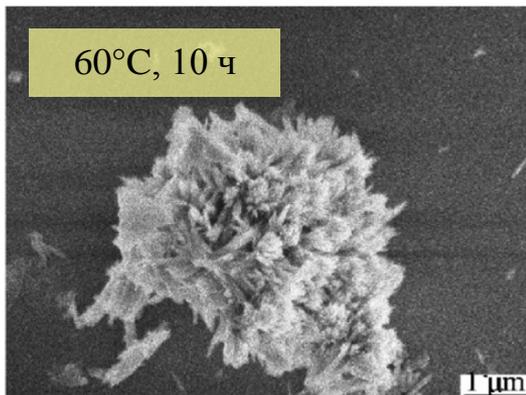


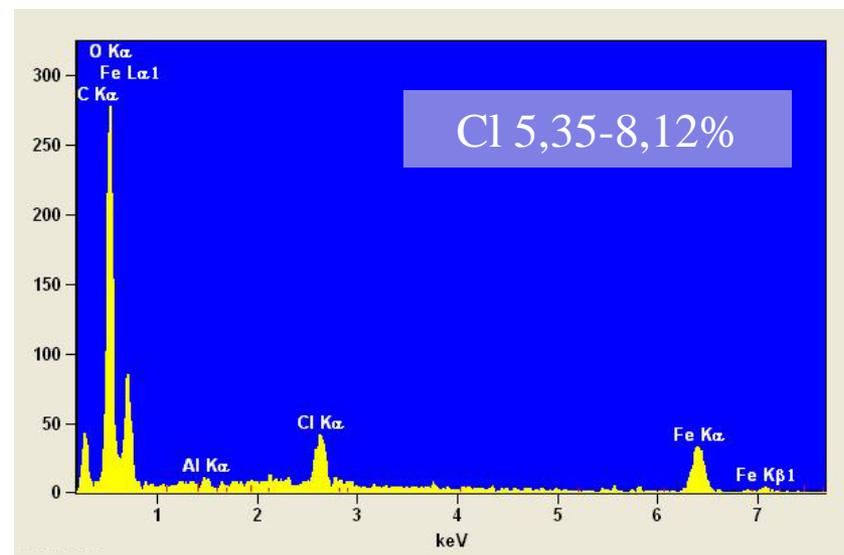
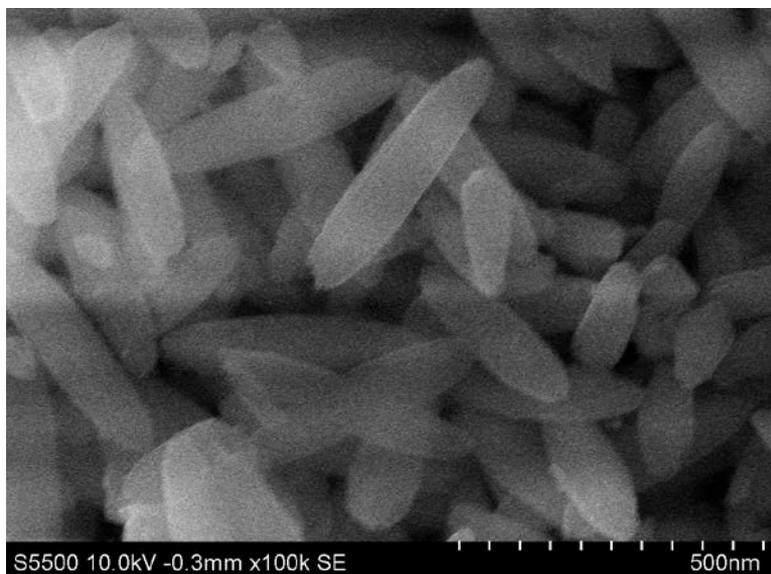
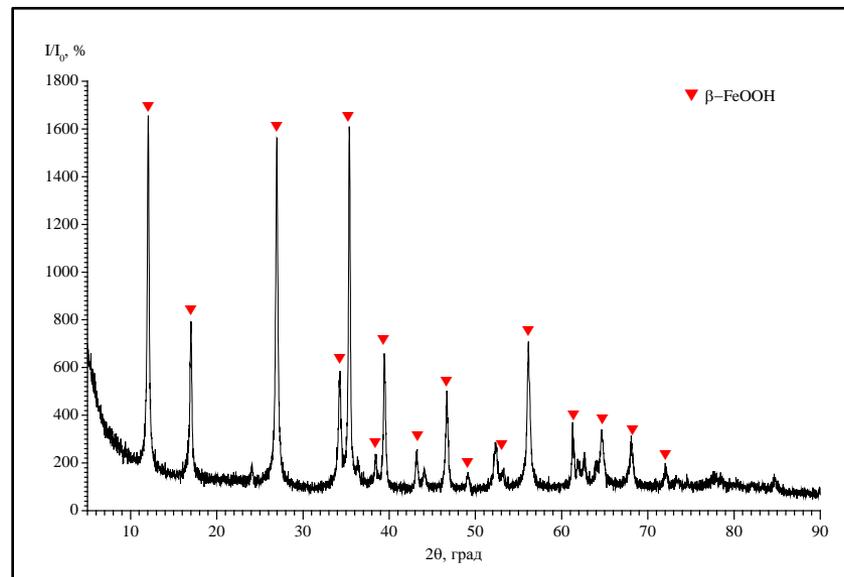
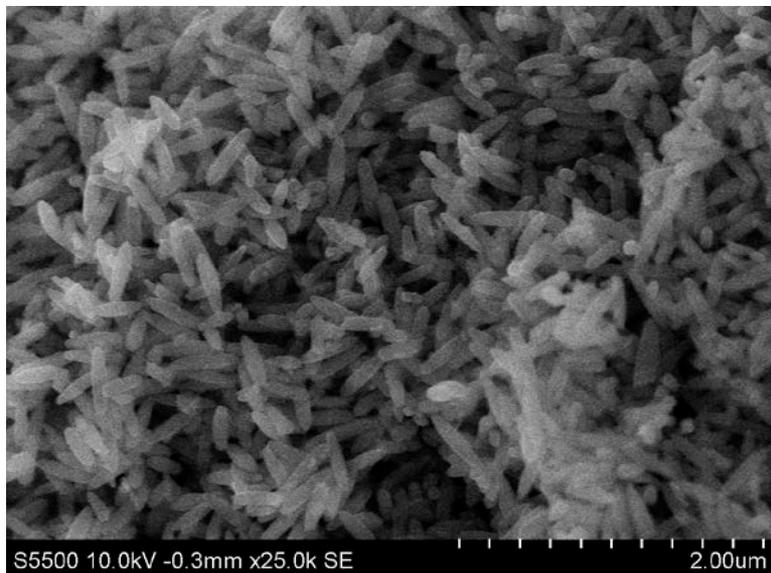
Кристаллографические модификации различных оксогидроксидов идентичны ряду минералов:

- ❖ $\alpha\text{-FeOOH}$ – гетит, термодинамически устойчив, относится к стабильным продуктам коррозии
- ❖ $\beta\text{-FeOOH}$ – акагенит, основная причина активного разрушения археологического железа
- ❖ $\gamma\text{-FeOOH}$ – лепидокрокит, имеет губчатую структуру, относится к нестабильным продуктам коррозии
- ❖ $\delta\text{-FeOOH}$ – фероксигит, на археологическом железе не наблюдался
- ❖ $\varepsilon\text{-FeOOH}$ – на археологическом железе не наблюдался, возможно образование при высоком давлении

Кристаллы и кристаллическая структура β -FeOOH



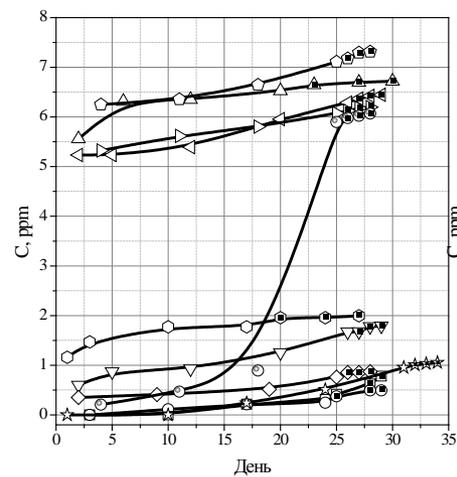




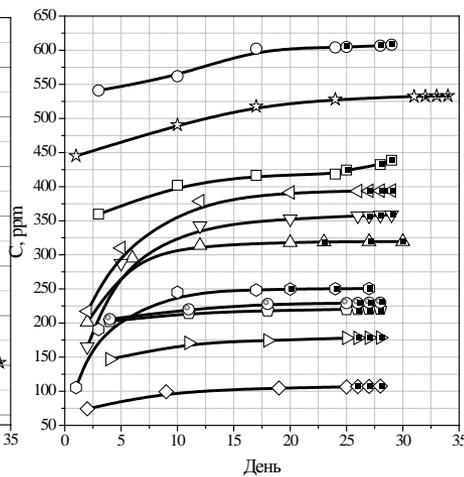
Задачи стабилизирующей обработки:

- ❖ Удаление ионов Cl^- из пор и каналов металла и коррозионных слоев
- ❖ Разрушение структуры $\beta\text{-FeOОН}$
- ❖ Сохранение формы, целостности, особенностей археологической находки как исторического документа

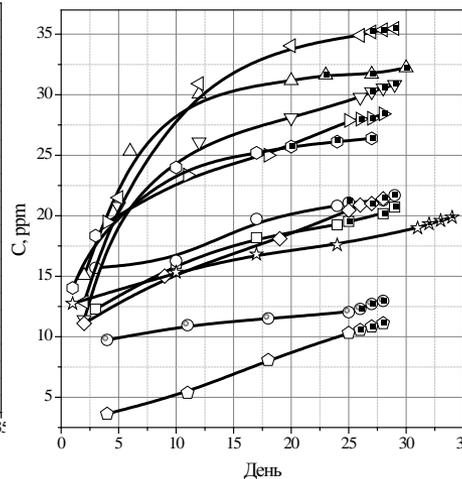




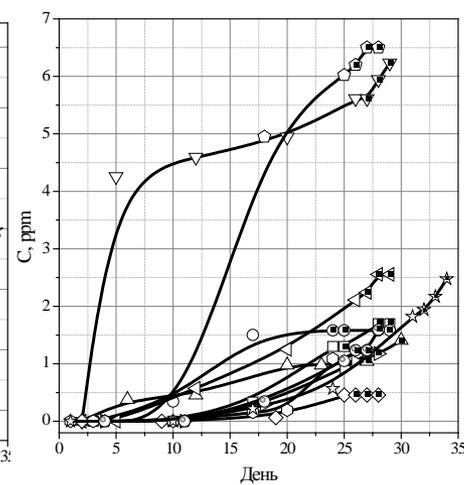
Br^-



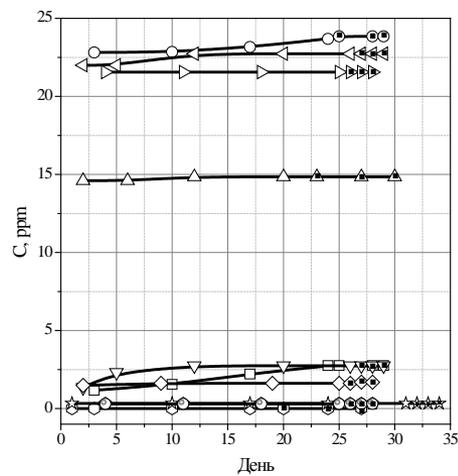
Cl^-



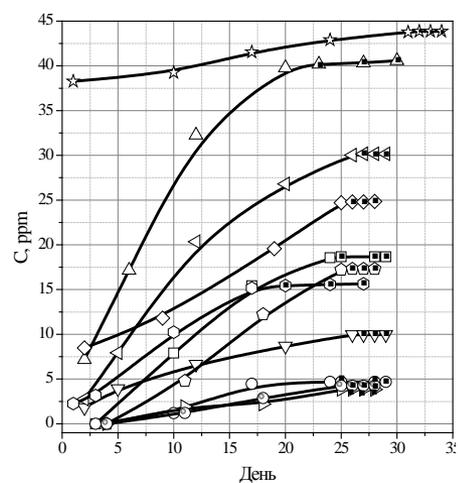
F^-



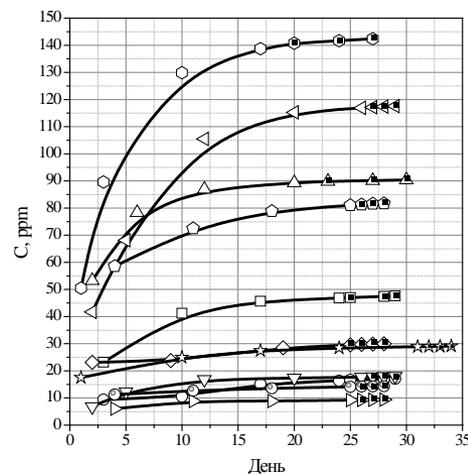
NO_2^-



NO_3^-



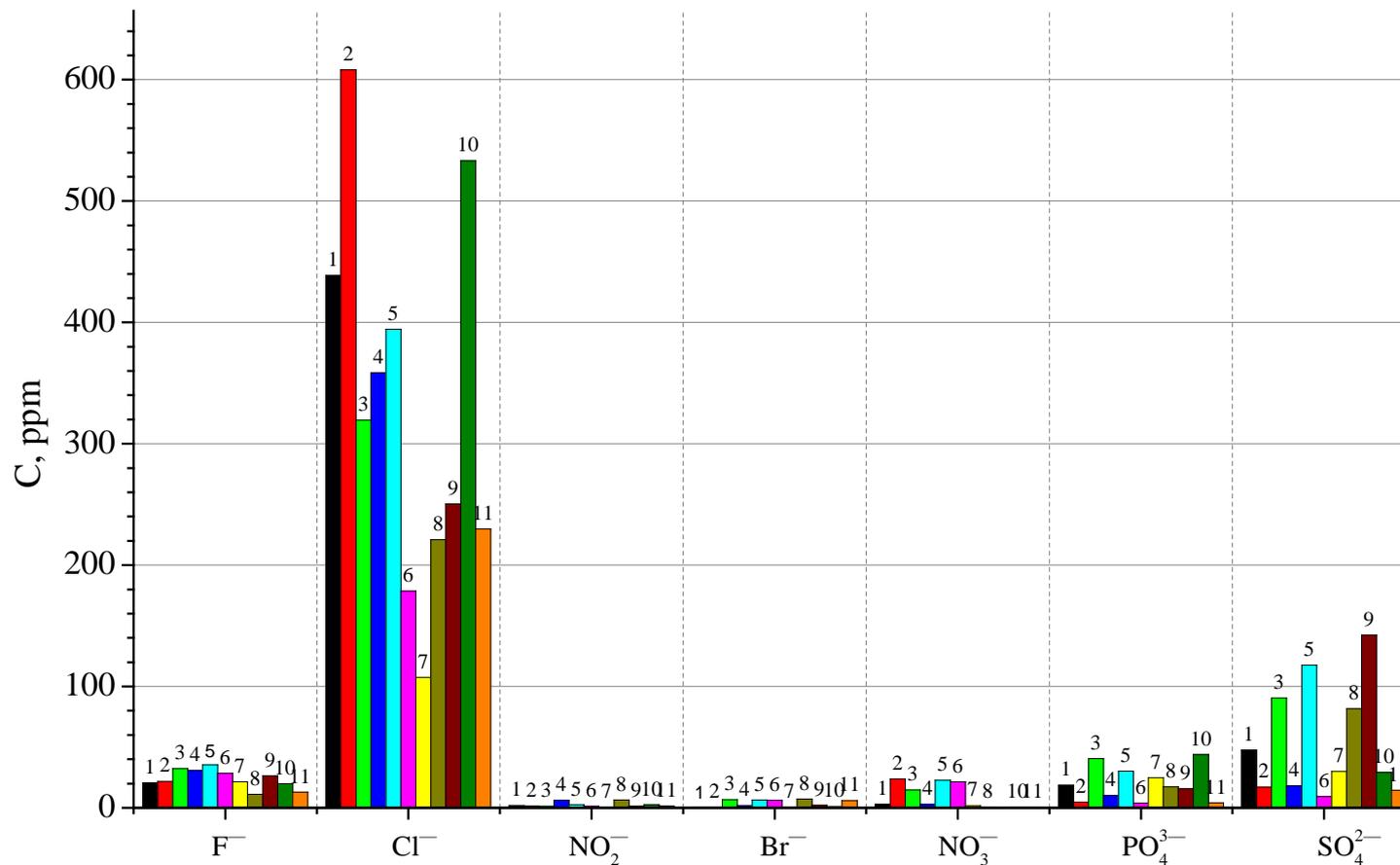
PO_4^{3-}



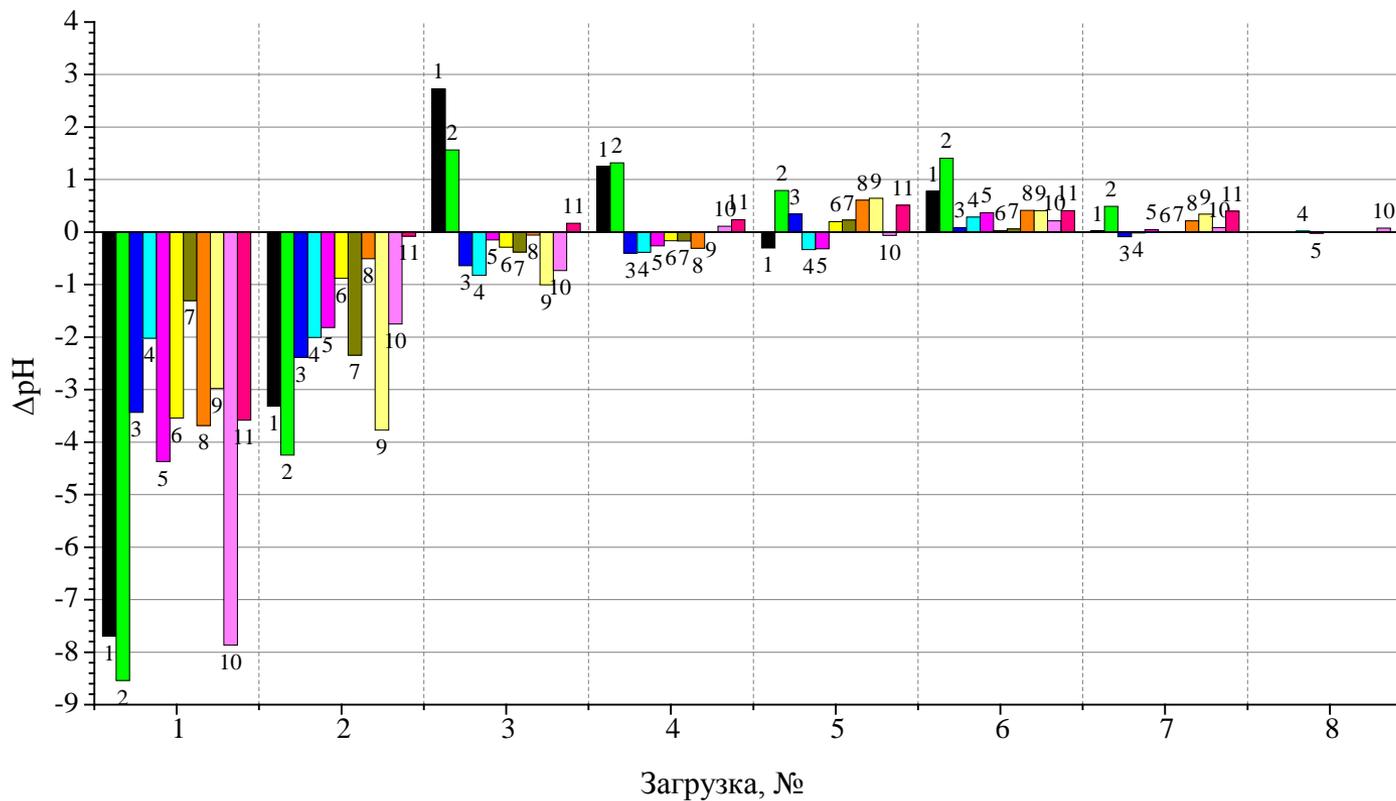
SO_4^{2-}

- Группа №1
- Группа №2
- △ Группа №3
- ▽ Группа №4
- ▲ Группа №5
- ▼ Группа №6
- ◆ Группа №7
- ◇ Группа №8
- Группа №9
- ☆ Группа №10
- Группа №11

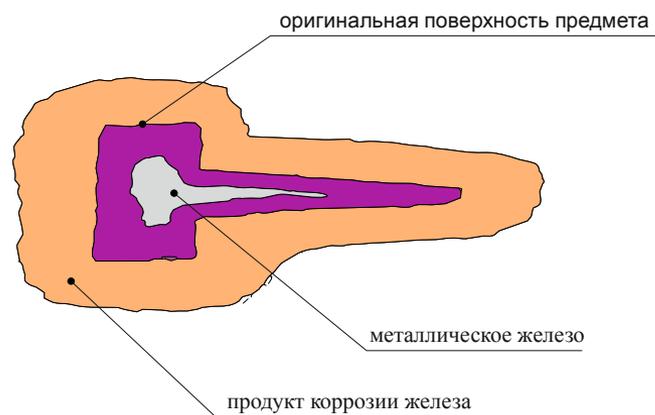
- NaOH
- $Na_2B_4O_7$



Максимальная концентрация анионов в отработанных растворах для 11 однотипных групп объектов

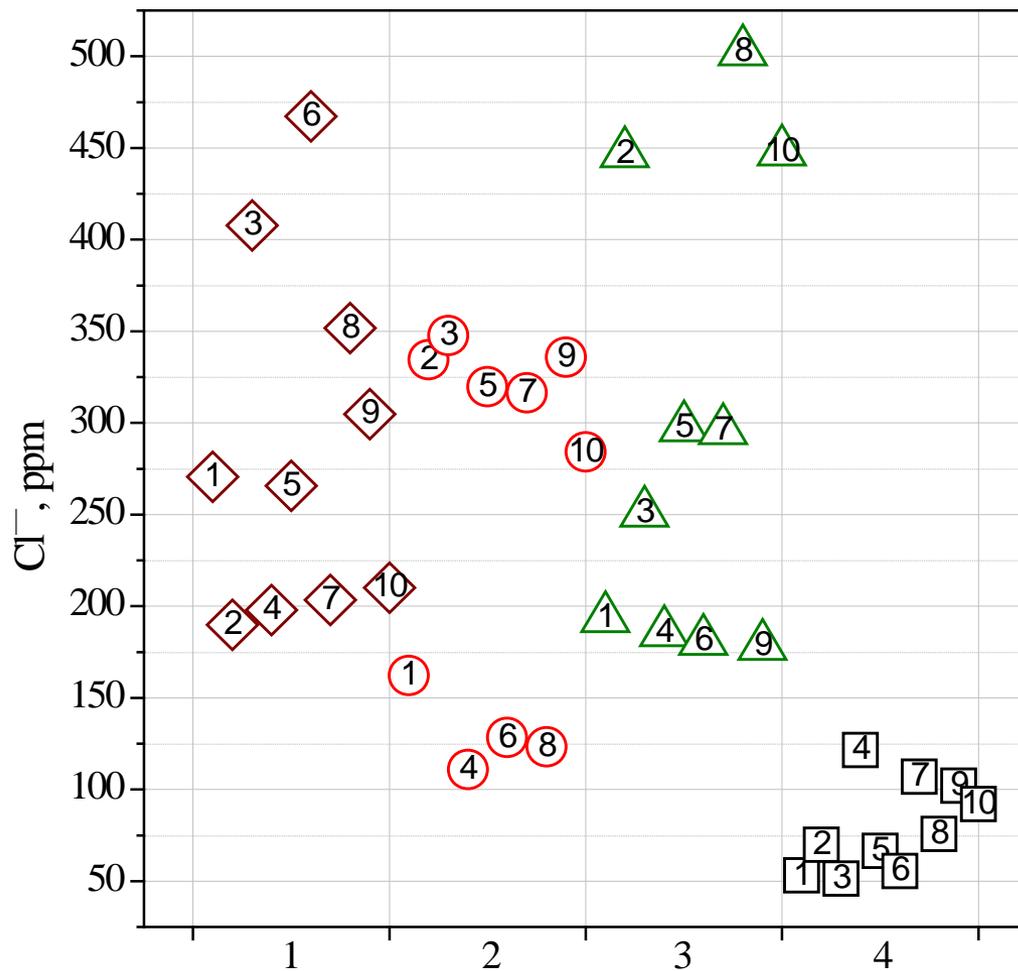


Изменение рН рабочего раствора
в процессе промывки железных археологических объектов



Удельная плотность образцов

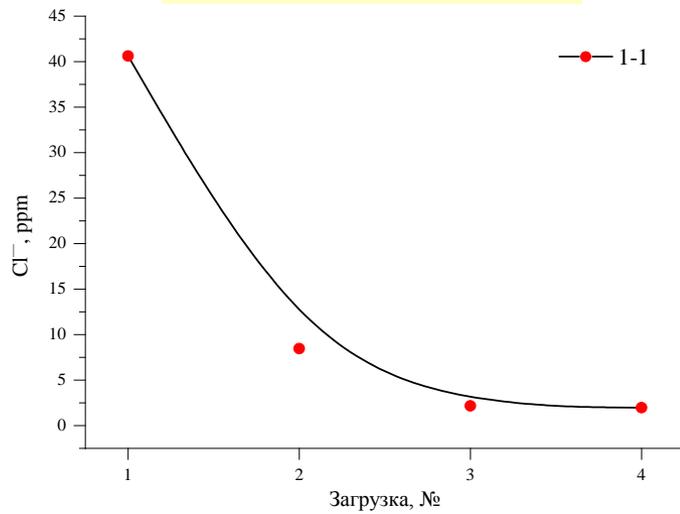
Категория, №	Степень минерализации	ρ , г/см ³
1	Низкая	7 — 7,8
2	Средняя	6 — 7
3		5 — 6
4	Высокая	3,5 — 5



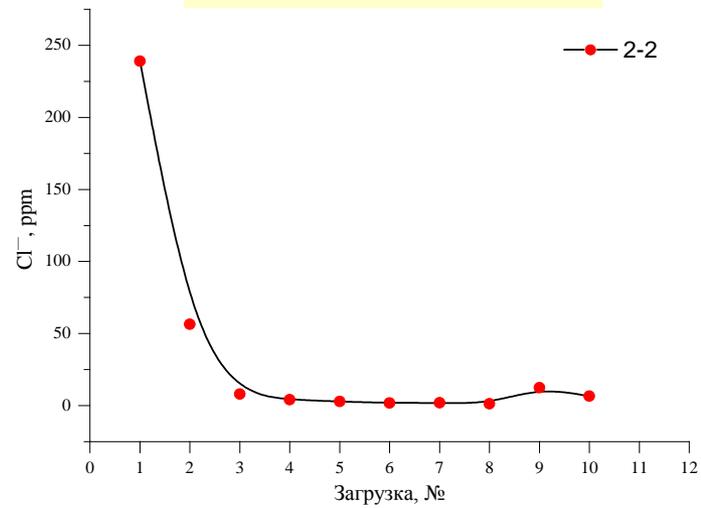
Категория образца

- Категория 1
- Категория 2
- △ Категория 3
- ◇ Категория 4

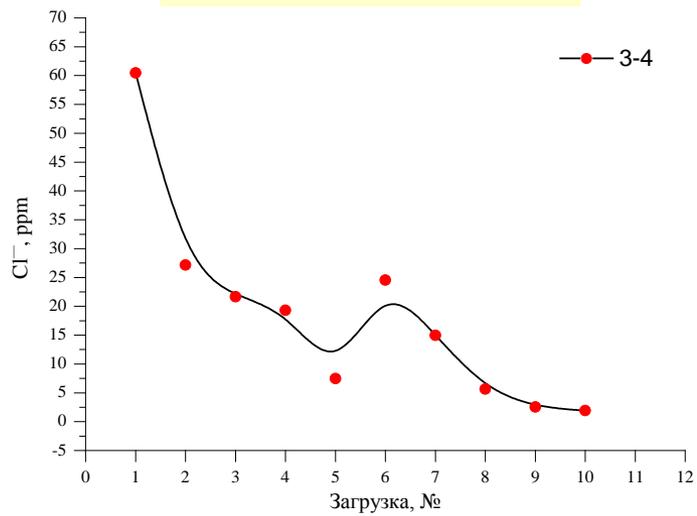
$$\rho = 7 - 7,8 \text{ г/см}^3$$



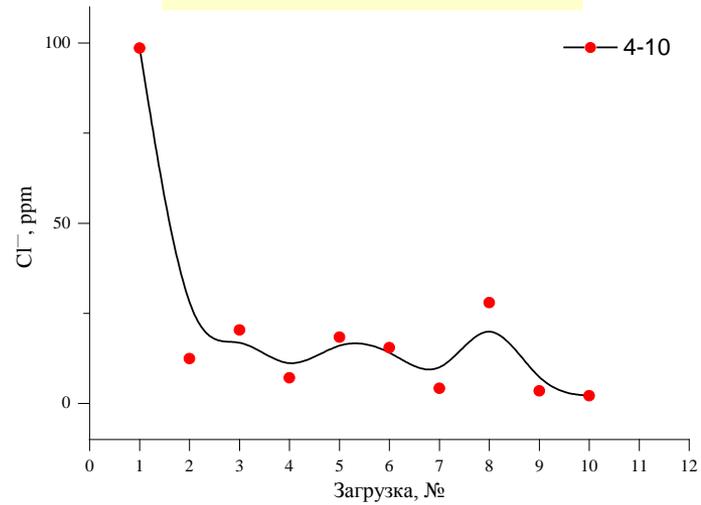
$$\rho = 6 - 7 \text{ г/см}^3$$

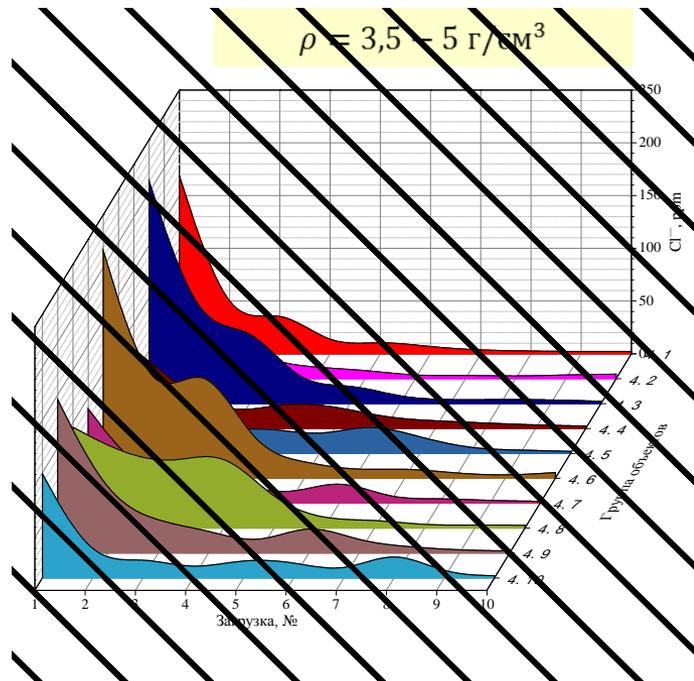
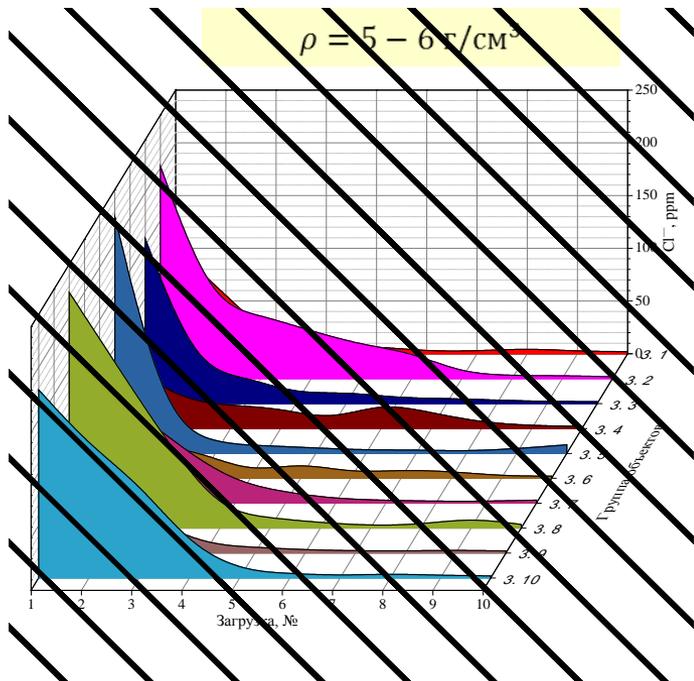
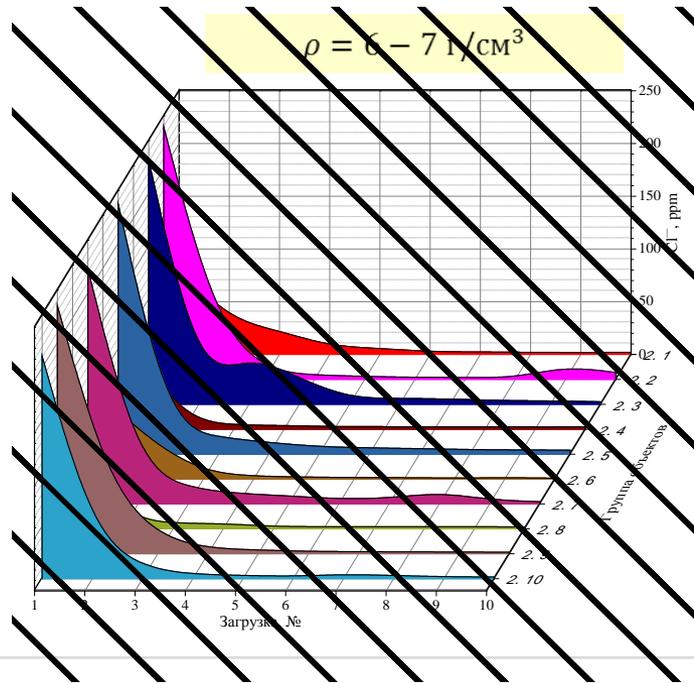
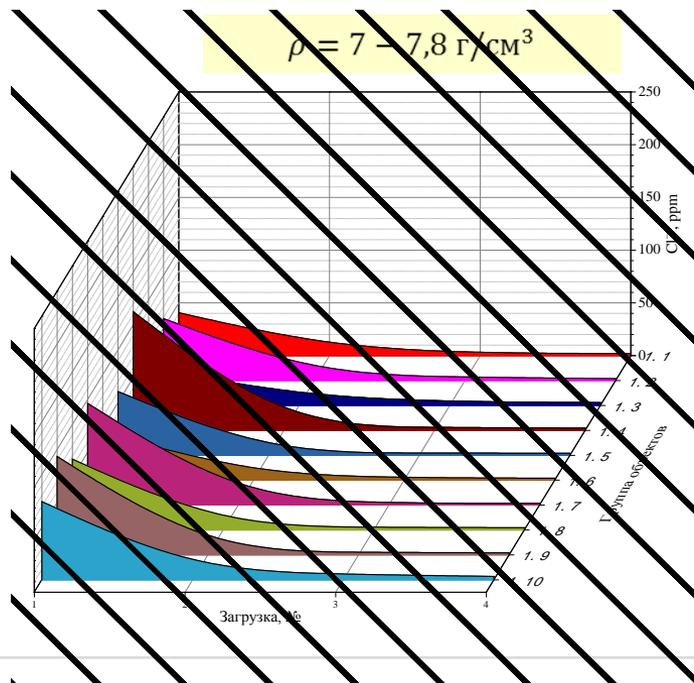


$$\rho = 5 - 6 \text{ г/см}^3$$



$$\rho = 3,5 - 5 \text{ г/см}^3$$

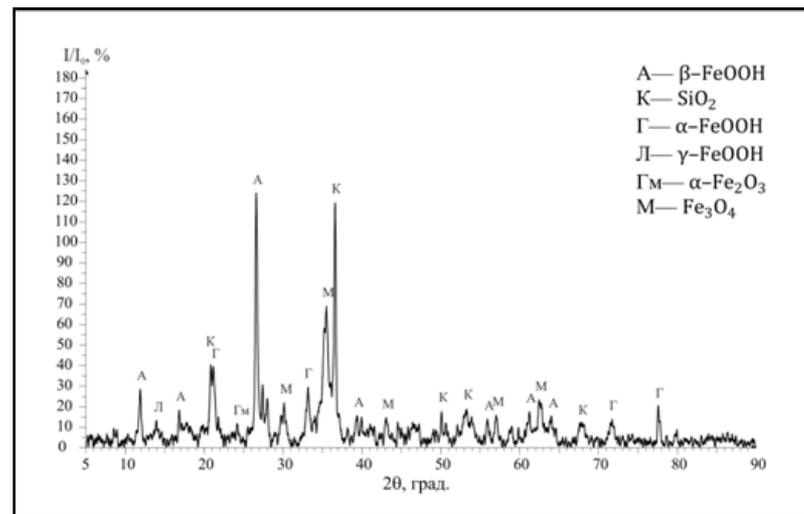




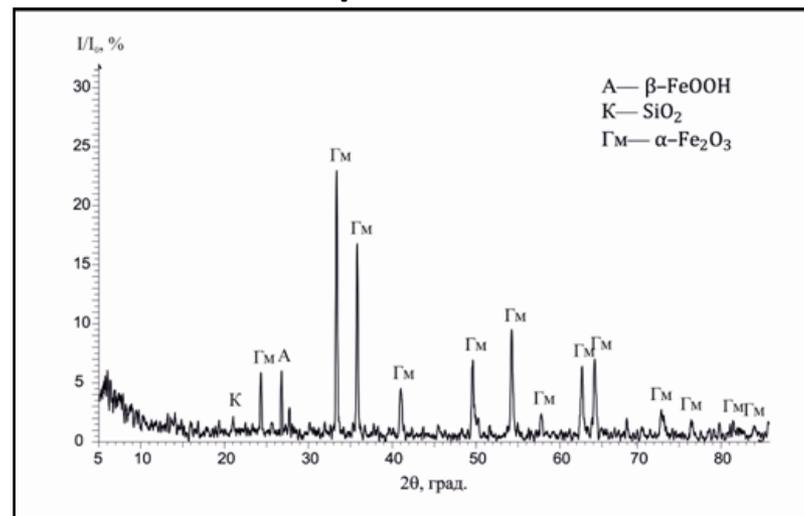
Исследование фазовых превращений при термической обработке продуктов коррозии археологического железа с целью определения температурного диапазона декомпозиции акагениита



фракция – 0-250 мкм; масса пробы – 3г;
температура обработки в печи – 600...900°C;
температура обработки в реакторе – 150...250°C;
скорость нагрева – 10,5°C/мин;
время выдержки – 1 час; охлаждение на открытом воздухе

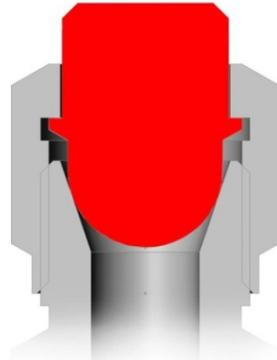
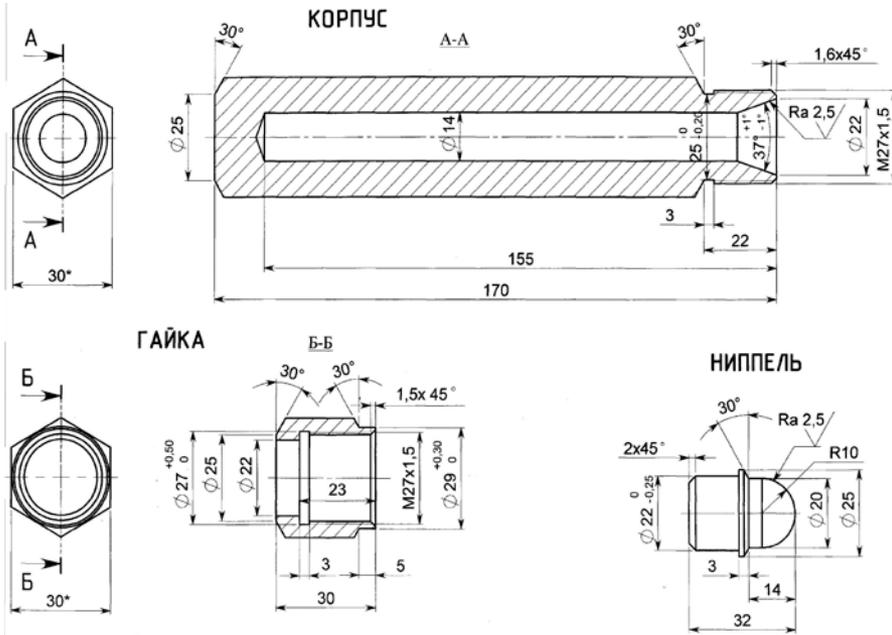


Необработанный

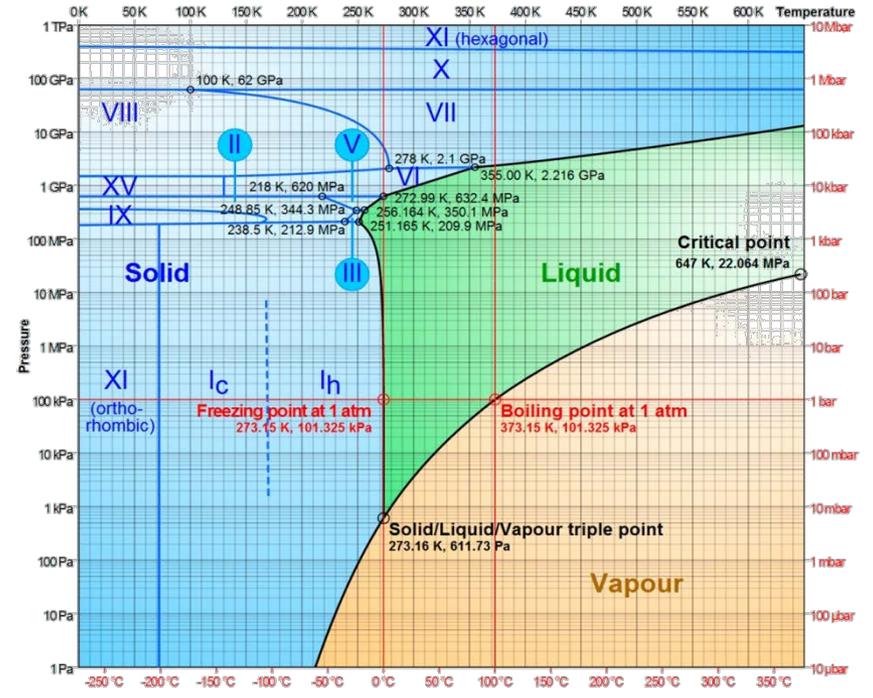


Обработка по режиму: t=900°C, τ=60 мин.

Фазовая диаграмма воды

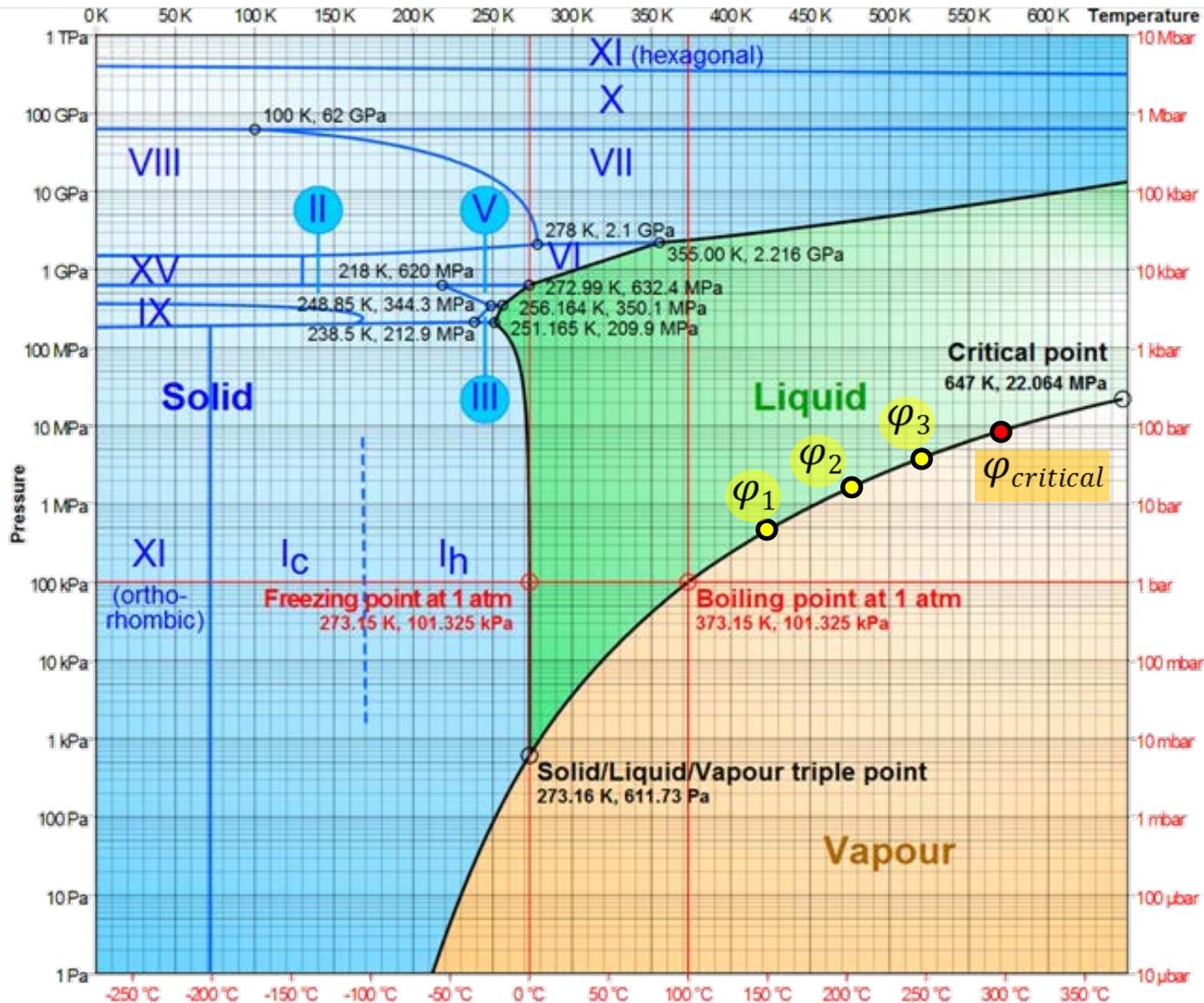


Сосуд высокого давления для
физико-химических исследований из
стали 08X18H10



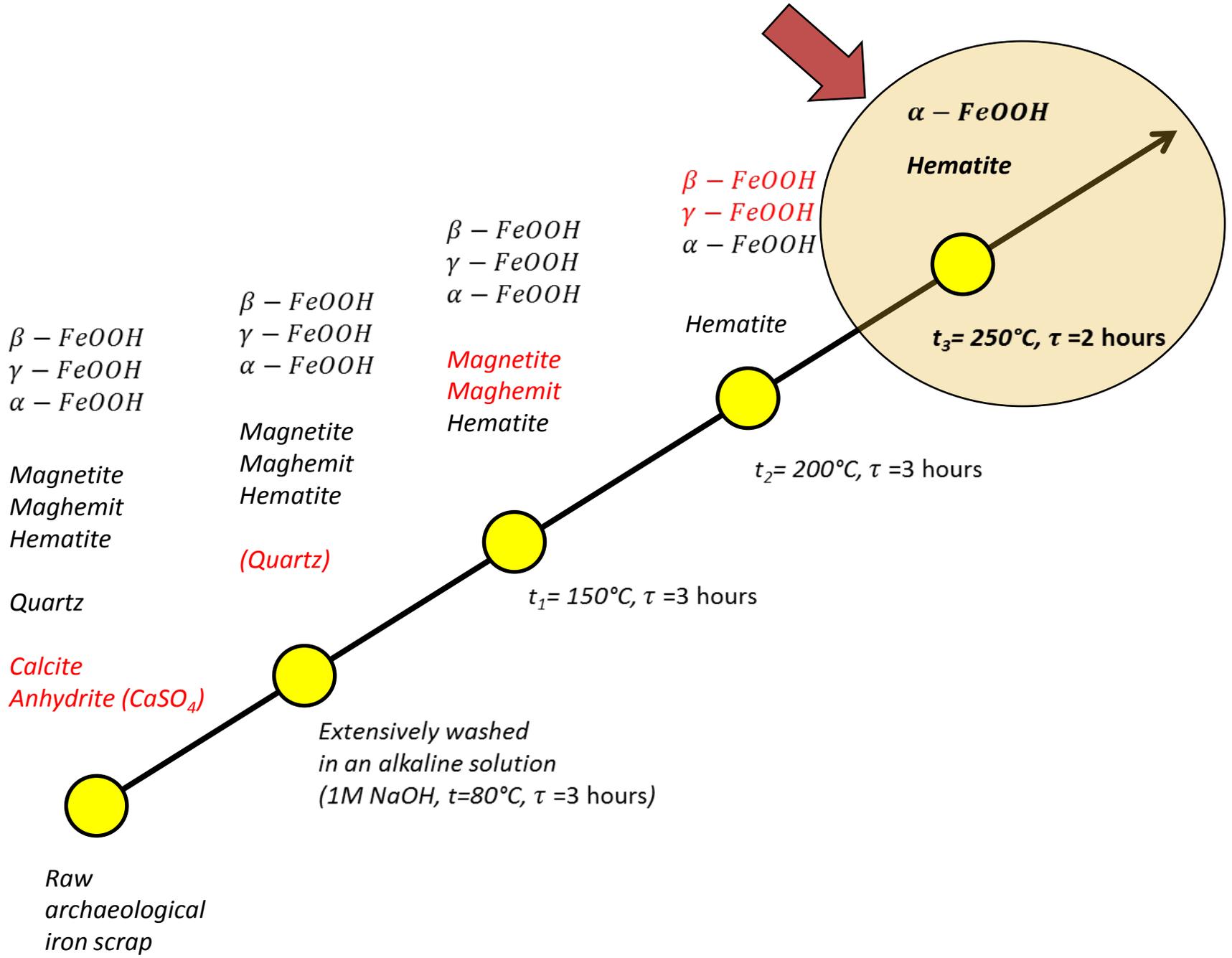
Рабочие режимы:

- $t_1 = 150^\circ\text{C}$; $P_1 \sim 4$ атм.
- $t_2 = 200^\circ\text{C}$; $P_2 \sim 10$ атм.
- $t_3 = 250^\circ\text{C}$; $P_3 \sim 30$ атм.



NaOH
($c_i = 0,01M, 0.1M, 1M$)

φ_1 (4 атМ, 150°C)
 φ_2 (11 атМ, 200°C)
 φ_3 (30 атМ, 250°C)



Реактор для изучения влияния режимных параметров процесса стабилизации на декомпозицию оксогидроксидов



Объем реактора – 600 мл. Укомплектован термопарой, манометром, перемешивающим устройством, электрическим нагревателем, охлаждающим змеевиком.

Позволяет проводить стабилизирующую обработку при различных температурах в диапазоне изменения давлений.

Фазовый состав продуктов коррозии на поверхности археологических объектов до и после гидротермальной обработки

Объект исследования	Содержание элементов, %	№ фр.	Режим обработки		Обнаруженные фазы
			t, °C	p, бар	
Пластина № 1	Fe – 98,55 Si – 0,24	1	Не обработан		α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃
		2	85	10	α -FeOOH, γ -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
		3	200	60	α -FeOOH, γ -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃
Пластина № 2	Fe – 97,94 Si – 1,14 P – 0,33	4	Не обработан		α -FeOOH, β -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃
		5	85	10	α -FeOOH, γ -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃
		6	200	60	α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃

Плотности оксидов и оксогидроксидов железа, образующихся на археологическом железе

Название минерала	Формула	Плотность, г/см ³
Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,25
Маггемит	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4,88
Гетит	$\alpha\text{-FeOOH}$	4,28
Лепидокрокит	$\gamma\text{-FeOOH}$	4,07
Акагениит	$\beta\text{-FeOOH}$	3,00



ЭТАПЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА КОНСЕРВАЦИИ АРХЕОЛОГИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА



Гидротермальная стабилизация с последующим нанесением защитного покрытия

Предполагаемый возраст находки 800 лет,
раскопки Лазовского городища в Приморском крае

$\rho = 7,32 \text{ г/см}^3$



$\rho = 5,7 \text{ г/см}^3$



Нанесено покрытие на основе акриловой смолы Paraloid B-72
методом пропитки в 5% растворе паралоида в ацетоне

Показатели эффективности



Снижение
продолжительности
работ

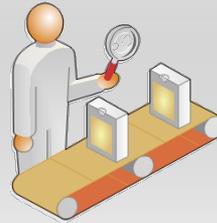
Щелочная промывка

July 11							November 11							December 11							
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	
				1	2	3	1	2	3	4	5	6						1	2	3	4
4	5	6	7	8	9	10	7	8	9	10	11	12	13	5	6	7	8	9	10	11	
11	12	13	14	15	16	17	14	15	16	17	18	19	20	12	13	14	15	16	17	18	
18	19	20	21	22	23	24	21	22	23	24	25	26	27	19	20	21	22	23	24	25	
25	26	27	28	29	30	31	28	29	30					26	27	28	29	30	31		

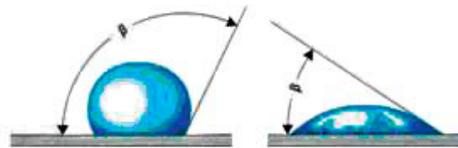
ГТ
метод

October 11						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

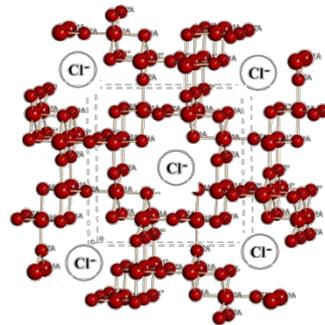
Гидромодуль: from 1:20 to 1:5
Кол-во дней: from 92 to 7
Кол-во загрузок: from 11 to 7
Объем раствора: from 1.6 to 0.3 L
Общая прод-сть: from 330 to 70 min.



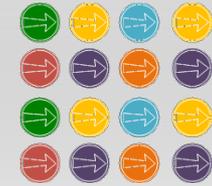
Улучшение по
показателю качества



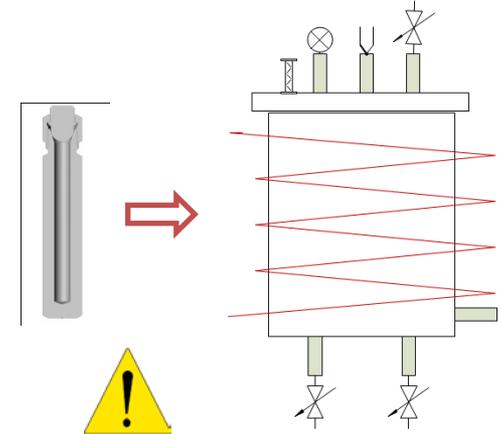
Измененные свойства воды способствуют
лучшей проникающей способности рабочего
раствора и интенсификации ионообмена



Термодинамические условия декомпозиции
 $\beta - \text{FeOOH}$ с роспуском хлоридов из
акагентных туннелей



Возможность
стабилизации
множества объектов

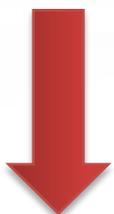


Возможна обработка большого количества
образцов одновременно, при этом не
требуется раскрытие предмета.

Невысокая себестоимость, в первую
очередь, связанная с использованием
недорогого технологического
высокопроизводительного оборудования.

Не возможно
укрепить

До обработки



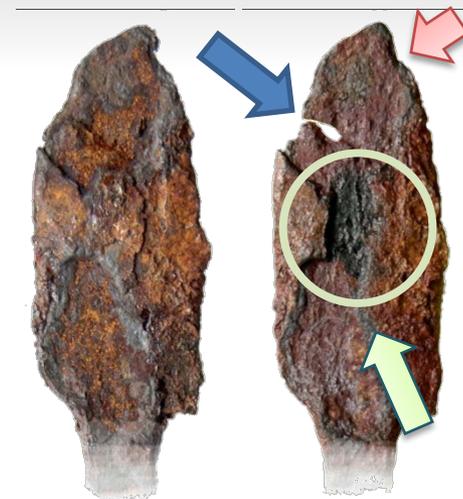
После



Частичное изменение
цвета отдельных участков



Вероятность утраты
материала при высокой
степени минерализации
объекта



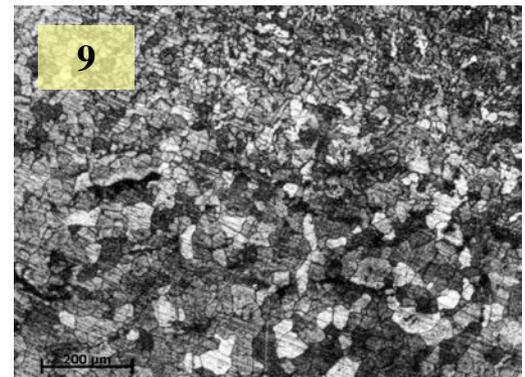
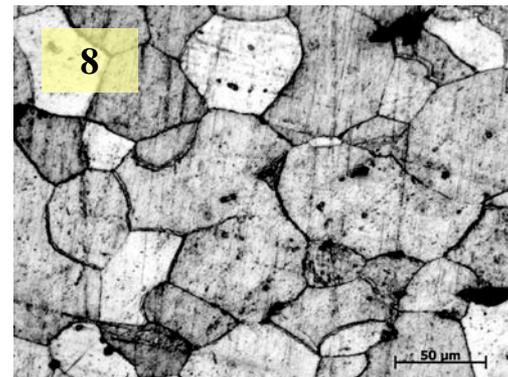
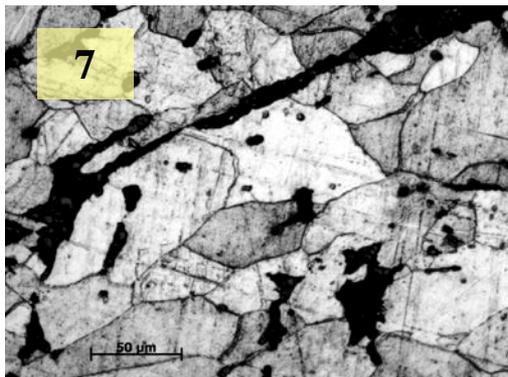
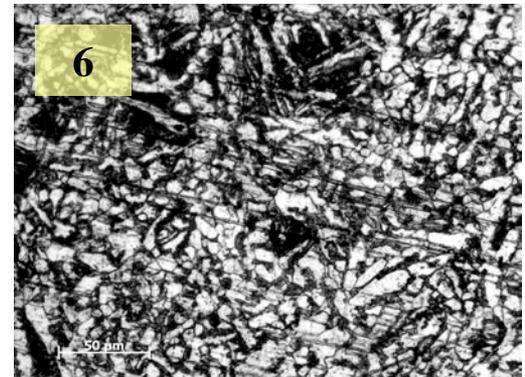
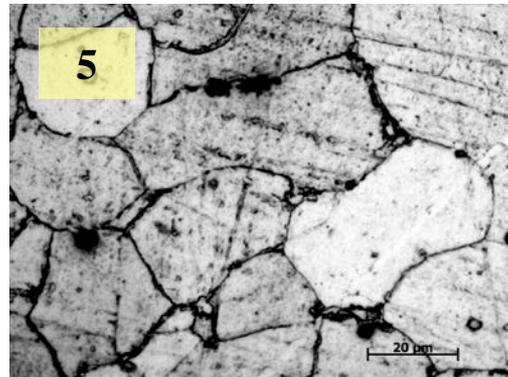
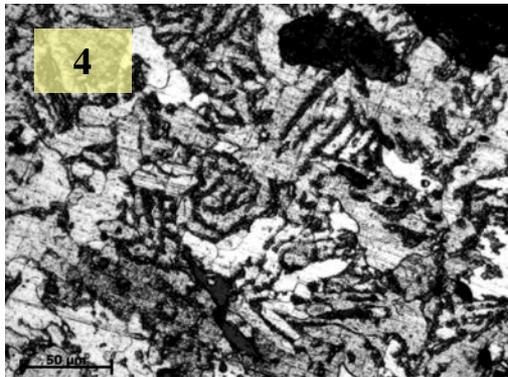
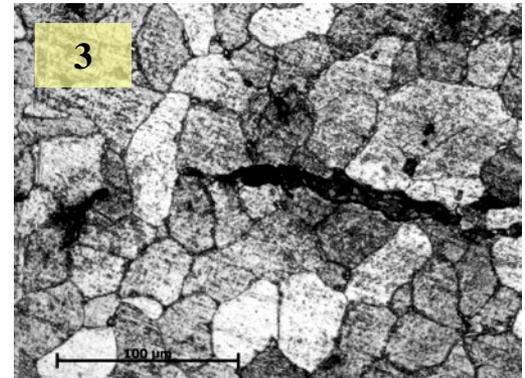
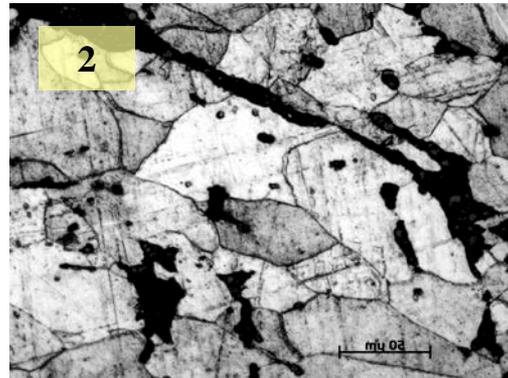
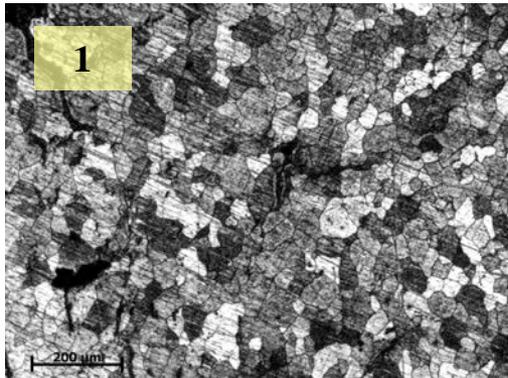
Before After

Металлография

Низкоуглеродистые стали не имеющие в своей структуре мартенсита и остаточного аустенита

Сложная поверхность
Свободная от сложной слоистой
структуры поверхности

Удельная плотность
 $\rho > 5$





Публикации – стр. 1.

- Важнейшие принципы консервации и реставрации археологических объектов (с использованием опыта работы научной лаборатории консервации в Национальном музее Кореи). Юдаков А.А., Никитин Ю.Г., Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю. // Вестник "Россия и АТР". – 2010. – №3. – С. 94–101.
- Использование физико-химических методов анализа при изучении археологических объектов. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г. // Вестник ДВО РАН. – 2010. – №5. – С. 85-90.
- Материалы международной научно-практической конференция «Бохай: история и археология (в ознаменование 30-летия с начала археологических раскопок на Краскинском городище)». Использование физико-химических методов анализа при изучении археологических объектов. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г. // 4-9 сентября – Владивосток: Институт истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока Дальневосточного отделения РАН, 2010. – С. 66–69.
- The Method of Archaeological Iron Hydrothermal Stabilization in Subcritical Temperature Alkaline Solution. Igor Yu. Buravlev, Oksana N. Tsybul'skaya, Alexander A. Yudakov, Yury G. Nikitin // Proceeding of 20th Anniversary Festival of Korea Society of Conservation Science of Cultural Heritage and the 34th International Conferences of the Korean Society of Conservation Science of Cultural Heritage, 2011. – P. 63-66.

Публикации – стр.2.

- Использование физико-химических методов анализа при изучении археологических объектов. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г. // Materiały VIII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji "Dynamika naukowych badań - 2012" Volume 20.: Przemysł (Польша). Sp. zo.o. "Nauka i studia" - 112 str., Str. 52-61. ISBN 978-966-8736-05-6.
- Рентгенофлуоресцентный анализ археологических объектов на портативном спектрометре. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю. // В кн.: Археологические исследования российско-корейской экспедиции на Краскинском городище в Российском Приморье в 2010 году.- Фонд изучения истории Северо-восточной Азии, 2011. 396с. ISBN 978-89-6187-263-8 93910.
- Некоторые аспекты реставрационно-консервационной практики. Буравлев И.Ю. // Вестник ДВО РАН. – 2012. – №5. – С. 94-104.
- Коррозионные разрушения археологического железа и методы его стабилизации. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Никитин Ю.Г. // Вестник ДВО РАН. – 2012. – №5.– С. 23-31.
- Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Чириков А.Ю. Ю.Г. Никитин. Фазовые превращения оксигидроксидов при стабилизации археологического железа субкритическими растворами // Химическая технология №2. 2013.

Публикации – стр.3.

➤ **Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г. Сохранение археологического металла. - Владивосток: Дальнаука, 2012. 90 с. ISBN 978-5-8044-1280-8.**

➤ **Получено положительное решение по заявке на изобретение "Способ консервации археологических находок из железа и его сплавов" авторов Цыбульской О.Н., Буравлева И.Ю., Юдакова А.А., Чирикова А.Ю., Никитина Ю.Г. Приоритет. Входящий №010664. Регистрационный №2012106994.**

