

УДК 069.44:7.025.13

<https://doi.org/10.24852/2587-6112.2021.6.235.241>**АКТИВНАЯ КОРРОЗИЯ МУЗЕЙНЫХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ СВИНЦА**

© 2021 г. С.Г. Буршнева, М.О. Козлова

Белые порошковые коррозионные образования на поверхности свинцовых предметов являются диагностическим признаком активной коррозии свинца. Установлено, что эти образования – коррозионные минералы церуссит и гидроцеруссит. Они появляются на экспонатах из свинца в процессе хранения и экспонирования, в том числе и на отреставрированных предметах. Известно, что активная коррозия на свинце развивается в парах уксусной кислоты. Однако бывают случаи, когда признаки активной коррозии появляются в условиях, где присутствие паров уксусной кислоты практически невозможно. В статье рассматриваются различные механизмы возникновения и развития активной коррозии на свинцовых предметах. На основании химических реакций демонстрируется, что в условиях повышенной влажности в присутствии кислорода и углекислого газа появление на музейных свинцовых предметах белых порошковых образований церуссита и гидроцеруссита возможно и без участия уксусной кислоты.

Ключевые слова: археологический свинец, музейные предметы из свинца, коррозия свинца, активная коррозия, церуссит, гидроцеруссит, реставрация металла.

ACTIVE CORROSION OF MUSEUM OBJECTS MADE OF LEAD

S. G. Burshneva, M.O. Kozlova

White powdery corrosion deposits on the surface of lead objects are diagnostic signs of active lead corrosion. It has been established that these deposits are corrosive minerals cerussite and hydrocerussite. They appear on lead artifacts during storage and display, even on objects after conservation treatment. It is known that active corrosion on lead develops in acetic acid vapor. However, it has been observed that active corrosion appears in absence of acetic acid vapors in environment. The article discusses various mechanisms of the occurrence and development of active corrosion on lead objects. The given chemical reactions demonstrate that in conditions of high humidity in the presence of oxygen and carbon dioxide, the appearance of white powder formations of cerussite and hydrocerussite on museum lead objects is possible without the involvement of acetic acid.

Keywords: archaeological lead, museum lead objects, lead corrosion, active corrosion, cerussite, hydrocerussite, metal conservation.

Свинцовые предметы, которые поступают в музейные коллекции, обычно носят на себе следы коррозионных разрушений. Этнографические предметы из свинца чаще всего покрыты тонкой окисной пленкой серого, темно-серого или желтовато-коричневого цвета, поверх которой можно наблюдать рыхлые коррозионные образования белого цвета, присутствующие в виде пятен или покрывающие поверхность равномерным слоем. Археологические предметы, длительное время пролежавшие в земле или под водой, обычно подвергаются процессу минерализации и поэтому имеют плотные коррозионные корки, в трещинах и на поверхности которых также иногда наблюдаются рыхлые белые коррозионные образования. Ярко-белые порошковые продукты коррозии появляются на предметах из свинца в процессе их хранения и экспонирования и даже на отреставрированных

предметах. Подобные образования могут свидетельствовать об ускоренном процессе коррозионного разрушения памятников – активной коррозии.

Металлический свинец на воздухе быстро окисляется, образуя на поверхности плотные, компактные, хорошо прилегающие к поверхности металла защитные пленки практически нерастворимых соединений свинца. Это могут быть как оксиды свинца (минералы глет, массивот, платтнерит), так и нерастворимые в воде соли свинца, образующие защитные пленки на поверхности металла, в первую очередь карбонаты и сульфаты свинца, в природе минералы церуссит и англезит. Чаще всего на предметах присутствует именно пленка карбоната свинца церуссита, так как она формируется под действием углекислого газа, всегда присутствующего в атмосфере. Для формирования сульфатных пленок требуется



Рис. 1. Образование порошкового гидроцеруссита на свинцовой пломбе после реставрации в процессе хранения.
Фото О.Л. Семеновой.

Fig. 1. Formation of powdery hydrocerussite on a lead seal after conservation during storage.

Photo by O. L. Semenova.

присутствие в окружающей среде сернистого газа, также они формируются на предметах в морской воде (MacLeod, 1991, 231). Также в морской воде могут сформироваться пленки хлорида свинца (редкий минерал коттунит), способные выполнять защитную функцию, но в меньшей степени, так как хлорид свинца, в отличие от сульфатов и карбонатов, относится к малорастворимым солям. В погребенных условиях на археологических предметах те же самые минералы образуют коррозионные корки, деформируя поверхность предметов и скрывая их истинную форму.

Свинцовые предметы, их пленки и коррозионные корки обычно химически стабильны, за исключением случаев, когда в них присутствуют следы органических кислот, или таковые остались после реставрационной обработки, или попали вследствие неправильного хранения. Источниками органических кислот могут служить некоторые воски, лаки, химреактивы, бумага, картон, текстиль, древесина (особенно дуб), краски, отделка ткани, клеи. Даже при минимальной влажности при наличии всего лишь следов органических кислот возникает активный процесс коррозии. Признаком активной коррозии на свинцовых изделиях является появление белых, рыхлых, похожих на порошок продуктов коррозии на поверхности предметов. Лучше всего эти образования видны на предметах, прошедших процедуру очистки или полный цикл реставрационной обработки (рис. 1). Эти коррозионные образования могут покрывать предмет сплошной пленкой (рис. 2), а могут присут-

ствовать в виде пятен или точечных образований, как правило – на выступающих участках рельефа и кромках изделий (рис. 3). Иногда на поверхности предметов формируются язвы, заполненные рыхлыми или уже слежавшимися белыми порошковыми продуктами коррозии свинца, если такие язвы формируются еще в погребенных условиях (рис. 4). На начальных стадиях развития активной коррозии ее проявления можно обнаружить только с помощью лупы или микроскопа (рис. 5). При формировании продуктов активной коррозии в трещинах и микропорах металл деформируется и в нём образуются разрывы, заполненные белыми порошковыми коррозионными образованиями (рис. 6). На сильно минерализованных археологических предметах продукты активной коррозии в виде белого порошка могут образовываться в трещинах минеральной корки; бывают случаи, когда фрагменты минеральной корки отрываются от предмета под действием активной коррозии; если предмет небольшого размера, его может целиком разорвать на фрагменты.

Минералогический состав продуктов активной коррозии свинца, порошковых образований белого цвета, известен уже давно – это карбонат свинца *церуссит*, основной карбонат свинца *гидроцеруссит* или иногда более редкие основные карбонаты свинца (II) и (IV) (Organ, 1977, 133; Lane H., 1979, 48; Turgoose, 1985, 21; Cronyn, 1990, 207; Carradice, 1994, 102; MacLeod, 1997, 120; Chiavari et al., 2004, 291). Имея рыхлую структуру и формируясь в открытых порах и трещинах



Рис. 2. Белые порошковые коррозионные образования, покрывающие всю поверхность свинцового грузила.
Фото П.В. Федана.

Fig. 2. White powdery corrosion deposits on the surface of a lead weight.
Photo by P. V. Fedan.

на металле или же поверх оксидных и окисных пленок, эти коррозионные образования не выполняют защитную функцию, но и сами по себе не являются причиной дальнейшего коррозионного разрушения, будучи химически инертными при нормальных условиях. Наличие рыхлых белых коррозионных образований на поверхности является диагностическим признаком активной коррозии свинцовых предметов.

Самое сильное разрушающее действие на свинец оказывают пары уксусной кислоты. Известно также, что свинцовые предметы начинают быстро коррозировать во влажной атмосфере, содержащей значительное количество углекислого газа, что подтвердилось экспериментами группы шведских ученых, исследующих причины коррозии органических труб в католических церквях Европы (Niklasson et al., 2004, p. 273–280). На полированных свинцовых пластинах, разложенных рядом со свинцовыми трубами в качестве тестируемых образцов, за период от 3 до 12 месяцев сформировались ацетаты, формиаты, небольшие количества сульфатов и хлоридов свинца (Niklasson et al., 2004, p. 276). Лабораторные исследования проводились на образцах, которые выдерживались в течение четырех недель при влажности 95%, температуре 22 °C и в присутствии углекислого газа (350 ppm) в трех разных средах: парах уксусной кисло-

ты (170 ppb), парах муравьиной кислоты (195 ppb) и в обычной атмосфере. Исследования показали присутствие следующих продуктов коррозии:

– в парах уксусной кислоты: плюмбонакрит $Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)$ – около 40%, ацетат оксигидрат свинца $Pb(COO)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O$ – около 50%, следы массивота β -PbO;

– в парах муравьиной кислоты: формиат гидроксид свинца $Pb(HCOO)(OH)$ – около 90%, следы плюмбонакрита $Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)$;

– в обычной атмосфере: плюмбонакрит $Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)$, массивот β -PbO.

Было отмечено, что в парах уксусной кислоты разрушение свинца идет существенно быстрее. Авторы высказывают предположение, что высокий уровень коррозии свинца в парах уксусной кислоты объясняется тем, что ацетат и ацетат оксигидрат свинца, будучи водорастворимыми, образуют кислый электролит на поверхности свинца, растворяющий защитные пленки, тем самым открывая доступ углекислому газу к металлу (Niklasson et al., 2004, p. 277).

Уксусная кислота является причиной активного коррозионного разрушения и сильно минерализованных археологических предметов из свинца. Уксусная кислота обладает способностью растворять минеральные корки, состоящие преимущественно из карбонатов свинца, в результате чего образуются



Рис. 3. Белые порошковые коррозионные образования на выступающих участках рельефа свинцовой пломбы. Фото Е.В. Виноградовой.

Fig. 3. White powdery corrosion deposits on the protruding areas of the relief of a lead seal.
Photo by E. V. Vinogradova.

растворимые ацетаты свинца. Формируясь в порах и трещинах минеральных корок, в условиях повышенной влажности ацетаты свинца углубляют и расширяют их, постепенно добираясь до металлического ядра (Degrigny et al., 1999, p. 158).

Попробуем подробнее разобраться в механизме возникновения и развития активной коррозии на свинцовых предметах. Нам представляется, что в условиях повышенной влажности, при наличии кислорода, углекислого газа и паров органических кислот будут происходить одновременно несколько процессов сравнительно быстрого взаимодействия свинцовых предметов с окружающей средой, в результате которых на поверхности изделий и будут формироваться продукты активной коррозии свинца. Все процессы мы условно разбили на три группы, обозначив их как «механизмы активной коррозии» 1, 2 и 3.

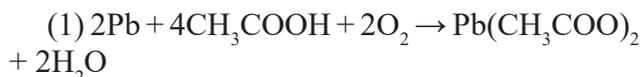
Механизм активной коррозии 1. Действие паров уксусной кислоты

В присутствии кислорода с уксусной кислотой способны реагировать как металлический свинец, так и его оксиды и карбонаты, образующие защитные пленки на свинце. В результате всех реакций образуются водорастворимые ацетаты свинца.



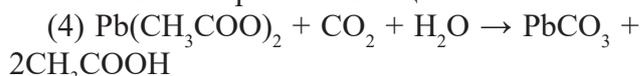
Рис. 4. Коррозионные язвы на поверхности свинцового грузила, сформировавшиеся в погребенных условиях и заполненные порошковыми продуктами коррозии свинца. Фото П.В. Федана.

Fig. 4. Corrosion pits on the surface of a lead sinker, formed in burial and filled with lead powdery corrosion deposits. Photo by P.V. Fedan



Образовываясь в первую очередь на поверхности предметов, но будучи растворимыми в воде, ацетаты свинца просто не сохраняются среди других продуктов коррозии ни на этнографических, ни на археологических находках, поэтому их и не обнаруживают среди продуктов коррозии при исследовании музейных памятников.

Известна технология получения карбоната свинца, когда при пропускании углекислого газа через охлажденный раствор ацетата свинца получают карбонат, гидрокарбонат или основной карбонат свинца.



Исходя из уравнения (4), можно предположить, что даже при пониженных температурах в присутствии углекислого газа и воды образовавшийся на свинцовых предметах ацетат свинца будет постепенно переходить в карбонат свинца – рыхлый белый порошок, который мы наблюдаем на поверхности

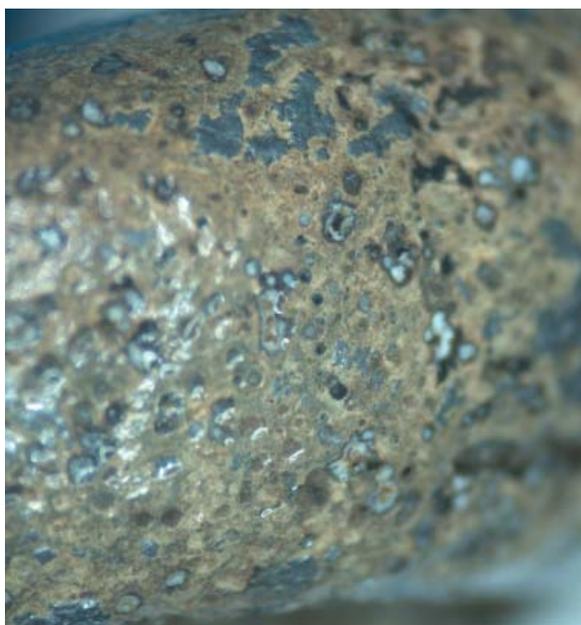


Рис. 5. Точечные образования основного карбоната свинца, образовавшиеся на металлическом ядре свинцовой пломбы в местах утраты минеральной корки. Макросъемка, микроскоп Zeiss Stemi 305 ув. 10х3.

Фото М.С. Пудиковой

Fig. 5. Pits of basic lead carbonate formed on the metal core of a lead seal in losses of the mineral crust. Macro photography, microscope Zeiss Stemi 305 uv. 10x3.

Photo by M. S. Pudikova



Рис. 6. Образование белых порошковых продуктов коррозии в трещине на свинцовой пломбе.

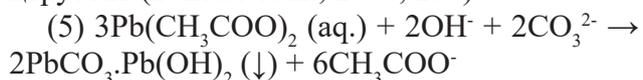
Фото Е.В. Виноградовой.

Fig. 6. Formation of white powdery corrosion products in a crack in a lead seal.

Photo by E. V. Vinogradova.

корродирующих свинцовых предметов. При этом опять образуется уксусная кислота, которая будет реагировать с металлическим свинцом, оксидами и карбонатами на поверхности предметов или в трещинах минеральных корок по уравнениям (1) – (3).

Б. Скотте и А. Адриаенс предложили несколько отличный механизм взаимодействия ацетата свинца с углекислым газом в присутствии воды, где в результате реакции образуется основной карбонат свинца гидроцеруссит (Schotte et al., 2006, 298):



Однако мы не видим здесь противоречий вышеизложенному, так как гидроцеруссит тоже известен как продукт активной коррозии свинца, наравне с церусситом, а образующаяся в результате реакции (5) уксусная кислота точно также будет разрушать защитные пленки и сам металлический свинец по вышеприведенным реакциям. Вполне возможно, что реакции (4) и (5) проходят на предметах одновременно.

Приведенный механизм образования карбонатов свинца на поверхности изде-

лий наглядно объясняет, почему для запуска процесса активной коррозии достаточно минимального количества уксусной кислоты в атмосфере, окружающей свинцовый предмет. При постоянном притоке углекислого газа к предмету в условиях наличия в атмосфере влажности уксусная кислота выступает в роли катализатора, запускающего процесс коррозии. Далее необходимые для развития коррозии количества уксусной кислоты продуцируются в ходе химических реакций.

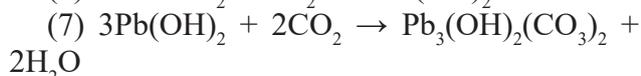
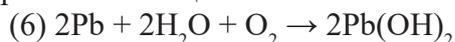
Таким образом, для того чтобы реакции постоянно возобновлялись, необходимо поступление углекислого газа и воды в атмосферу, окружающую предмет, что происходит при обычном хранении свинца в атмосфере при повышенной влажности.

В отличие от карбонатов, сульфаты свинца устойчивы в уксусной кислоте, поэтому предметы, у которых защитные пленки состоят из сульфата свинца, не должны страдать от активной коррозии. Однако, учитывая то, что свинец легко истирается, коррозия может возникнуть по местам потертостей. Что касается искусственно выращенных сульфатных пленок, то, согласно экспериментальному

исследованию, эти пленки хрупкие, плохо прилегают к металлу и растрескиваются в агрессивной среде, открывая доступ паров уксусной кислоты к металлу (Chiavari, 2004, p. 291).

Механизм активной коррозии 2. Действие кислорода и воды

Свинец способен взаимодействовать с водой и кислородом, образуя гидроксид свинца (II) – белое аморфное вещество или прозрачные кристаллы, плохо растворимые в воде. Гидроксид свинца способен поглощать углекислый газ с образованием основного карбоната свинца:



Оксид свинца (II) во влажном состоянии поглощает углекислоту с образованием основного карбоната свинца, в природе соответствующего минералу *гидроцеруссит*:



Основной карбонат не образуется непосредственно на поверхности свинца и не защищает металл от дальнейшего разрушения.

Из приведенных реакций следует, что и свинец, и его оксиды способны реагировать с углекислым газом в присутствии воды и кислорода с образованием основного карбоната свинца, наличие которого на поверхности предметов в порошковой форме свидетельствует о развитии активной коррозии.

Механизм активной коррозии 3. Действие угольной кислоты

Углекислый газ способен растворяться в воде, в результате чего образуется угольная кислота. В растворах углекислых солей в присутствии кислорода на свинце образуется карбонат свинца церуссит:



Будучи амфотерным, оксид свинца (II) способен реагировать с кислотными оксидами с образованием солей. Следовательно, в результате реакции кислотного диоксида углерода с оксидами свинца будет также образовываться церуссит:



В атмосферных условиях при повышенной влажности карбонат свинца не всегда будет формироваться сплошной защитной пленкой. Он может высаживаться на поверхности предметов в виде рыхлых порошковых образований белого цвета, не выполняющих никакой защитной функции.

Таким образом, из приведенных механизмов активной коррозии становится очевидно, что:

- процесс активной коррозии на свинцовых предметах может развиваться в условиях повышенной влажности в присутствии кислорода и углекислого газа даже при наличии защитных окисных пленок. Присутствие в атмосфере паров уксусной кислоты не является единственным условием развития активной коррозии.
- Присутствие в окружающей среде малого количества паров уксусной кислоты провоцирует развитие активной коррозии уже в условиях нормальной и невысокой влажности.
- Пары уксусной кислоты выступают катализатором активной коррозии, ее присутствие запускает и ускоряет процесс коррозионного разрушения памятников, который будет продолжаться до тех пор, пока уксусная кислота и продукты ее реакции – ацетаты свинца – не будут выведены из реакции.

ЛИТЕРАТУРА

- Carradice, I. A., Campbell, S. A. 1994. In *Studies in Conservation* 39, 100–106.
- Chiavari, C., Martini, C., Poli, G., Prandstraller, D. 2004. In *Metal 2004: Proceedings of International Conference on Metals Conservation Metal 04, at Canberra, Australia at the National Museum of Australia, 4–8 October 2004*. National Museum of Australia Publ. Canberra: A.C.T., 281–293.
- Cronyn, J. M. 1990. *The Elements of Archaeological Conservation*. London: Routledge.
- Degrigny, C., and Le Gall, R. 1999. In *Studies in Conservation* 44, 157–169.
- Lane, H. 1979. In *The Conservation and Restoration of Metals*. Scottish Society for Conservation and Restoration. Edinburgh, 48–58.
- MacLeod, I. D., Wozniak, R. 1997. In *Metal 95: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Semur en Auxois, France, September 1995*. London: James & James (Science Publisher) Ltd, 118–123.

Niklasson, A., Johansson, L-G., Svensson, J-E. 2004. In *Metal 2004: Proceedings of International Conference on Metals Conservation Metal 04, at Canberra, Australia at the National Museum of Australia, 4–8 October 2004.* National Museum of Australia Publ. Canberra: A.C.T., 273–280.

Schotte, B., Adriaens, A. 2006. In *Studies in conservation* 51, 297–304.

Turgoose, S. 1985. In Miles, G. and Pollard, S. (eds). *Lead and Tin: Studies in Conservation and Technology. Occasional Paper № 3.* London: UKIC, 15–26.

Organ, R. M. 1977. In Brown, B.F., Burnett, H.C., Chase, W.T., Goodway, M., Kruger, J., and Poubaix, M. (eds). *Corrosion and Metal Artefacts. Special publication 179.* Washington, D.C.: National Bureau of Standards, 107–142.

Информация об авторах:

Буршнева Светлана Георгиевна, художник-реставратор высшей категории, Отдел научной реставрации и консервации Государственного Эрмитажа, Санкт-Петербург; младший научный сотрудник Музея археологии Института археологии им. А.Х. Халикова, Казань, burshneva@yandex.ru

Козлова Марина Олеговна, кандидат химических наук, доцент кафедры реставрации ДПИ и живописи факультета искусств, Санкт-Петербургский государственный университет; научный сотрудник Отдела научной реставрации и консервации, Государственный Эрмитаж, (г. Санкт-Петербург, Россия); m_kozlova56@mail.ru

About the Authors:

Burshneva Svetlana G. Conservator of highest qualification, State Hermitage. Dvortsovaya Naberezhnaya (Embankment), 34, Saint Petersburg, 190000, Russian Federation; Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Tatarstan Academy of Sciences. Butlerov Str., 30, Kazan, 420012, the Republic of Tatarstan, Russian Federation; burshneva@yandex.ru

Kozlova Marina A. Candidate of Chemical Science, Associate Professor of the Department of restoration, St. Petersburg State University. Universitetskaya Emb., 13B, Saint-Petersburg 199034, Russian Federation; researcher of the Conservation Department, State Hermitage. Dvortsovaya Naberezhnaya (Embankment), 34, Saint Petersburg, 190000, Russian Federation, m_kozlova56@mail.ru

Статья поступила в журнал 01.10.2021 г.
Статья принята к публикации 01.12.2021 г.
Авторы внесли равноценный вклад в работу.