

کلرزدایی و تثبیت اشیاء آهنی باستانی: مروری بر روش‌ها، کارایی، مشکلات و چالش‌های موجود

الهه حجاری^{۱*}، محمد مرتضوی^۲، کیوان رئیسی^۳، محمد حافظی کهنمویی^۴

۱. دانشجوی دکتری مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، ایران

e.hajjari@au.ac.ir*

۲. استادیار و عضو هیأت علمی دانشگاه هنر اصفهان، ایران

۳. استاد و عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

۴. استادیار و عضو هیأت علمی دانشگاه هنر اصفهان، ایران

چکیده

ناپایداری اشیاء آهنی تاریخی که از حفاری‌های باستان‌شناسی به دست می‌آیند ناشی از وجود یون‌های کلرید در محیط دفن و همچنین قرارگیری در معرض اکسیژن و رطوبت نسبی بالا است. تشکیل ترکیبات کلریدی آهن و مکانسیم‌های مرتبط با آن می‌تواند تا تخریب کامل شیء آهنی پس از حفاری باستان‌شناسی ادامه یابد. از این‌رو، به حداقل رساندن خوردگی آهن پس از حفاری و حذف ترکیبات کلریدی مرحله‌ای اساسی در فرآیند حفاظت و تثبیت این آثار است. با وجود مطالعات گسترده‌ای که در زمینه روش‌های مختلف کلرزدایی اشیاء آهنی باستانی انجام گرفته است، اما همچنان مواردی از ناکارایی و یا موفقیت نسبی روش‌های درمانی ذکر شده است. از این‌رو در این مقاله با مرور پژوهش‌های صورت گرفته در خصوص روش‌های مختلف کلرزدایی اشیاء آهنی باستانی به نقد و بررسی هر روش، میزان کارایی، دلایل عدم موفقیت، مزایا، معایب و تأثیرات هر یک بر اشیاء پرداخته شده است تا از این طریق یافته‌های پژوهش‌های موجود بهتر مشخص گردد و همچنین جنبه‌هایی از موضوع که نیاز به تحقیق بیشتر دارد شناسایی شود. بررسی منابع نشان داد که مطالعات بسیاری در خصوص روش‌های مختلف کلرزدایی و میزان موفقیت هر یک، عوامل تأثیرگذار بر آن قبل، حین و بعد از کلرزدایی، و همچنین کلرزدایی اشیاء ترکیبی و بزرگ توسط پژوهشگران مختلف انجام گرفته است. علاوه بر این، مطالعه‌ای در مورد تعیین میزان کلرید باقی‌مانده در اشیاء پس از کلرزدایی و درمان انجام شده است که در آن مصرف اکسیژن محلول در نتیجه خوردگی مورد توجه قرار گرفته است. این مطالعات، براساس فاکتورهایی چون محصولات خوردگی گوناگون، ساختارهای متفاوت لایه‌های خوردگی، میزان و شدت خوردگی، حفظ تمامیت اثر تاریخی و میزان حذف یون‌های کلرید بوده است. در نهایت با مرور و مقایسه مطالعات انجام شده در این مقاله، مشخص شد همچنان خلأهایی در این راستا دیده می‌شود که تحلیل آن‌ها در نهایت موجب به‌کارگیری و بهینه‌سازی روش‌های مناسب کلرزدایی متناسب با ویژگی‌های خاص هر شیء و شرایط حفاظتی آن را فراهم می‌سازد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۸/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۲/۱۷

تعداد صفحات: ۱۷

شناسه دیجیتال (doi): <https://10.66224/kcr.8.4.52>

فصلنامه علمی - پژوهشی دانش حفاظت و مرمت

شاپای الکترونیکی: ۳۰۶۰-۶۲۱۷

شاپای چاپی: ۲۵۳۸-۶۰۹۳



کلیدواژه‌ها: آثار آهنی باستانی، خوردگی کلریدی، کلرزدایی، حفاظت

۱. مقدمه

گذشته است، کمک کرده و در نهایت منجر به حفاظت درست از آن‌ها می‌شود (Memet, 2008). آهن همواره در حال خوردگی است و پس از حفاری می‌تواند خوردگی آن در حضور یون‌های کلرید با شدت بیشتری نیز ادامه یابد (Rimmer, 2010). به حداقل رساندن خوردگی آهن پس از حفاری و حذف کلریدها نگرانی خاصی برای حفاظت‌گران آثار تاریخی پدید آورده است و منجر به این

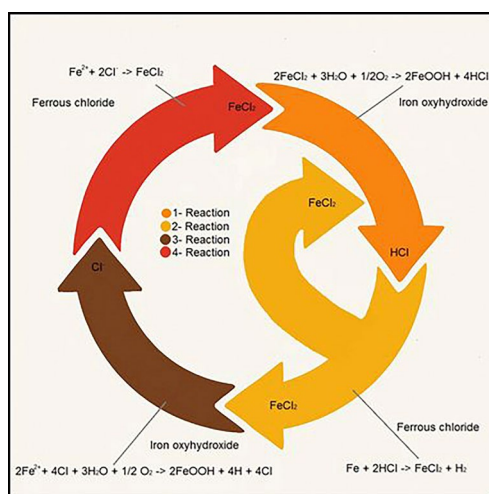
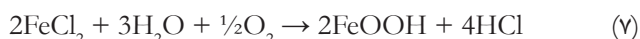
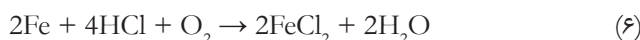
مطالعه فلزات باستانی از نقطه نظر باستان‌شناسی، فلزگری کهن، جنبه‌های مختلف خوردگی و تأثیرات محیط از مواردی است که مورد توجه متخصصان علوم مختلف است (Xu et al, 2003). همچنین شناسایی پدیده‌ها و فرایندهای تخریب در محیط‌های گوناگون به ویژه محیط خاک در حضور رطوبت به درک بهتر ما از آنچه بر اشیاء

این نشریه از قوانین Cope پیروی می‌کند. دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیرتجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.

توجه به شرایط محیطی در معرض تغییر بیشتر هستند. آن‌ها ممکن است ذاتاً ناپایدار باشند و در طول زمان جهت رسیدن به حالت پایدار به آرامی تغییر کنند.

۲.۱. خوردگی پس از حفاری در حضور یون کلرید

پس از حفاری و خروج آهن‌های باستانی از محیط خاک، ممکن است تغییرات زیاد و سریعی در اشیاء ایجاد شود. تمام اشیائی که دارای باقی مانده فلزی هستند، در حضور آب و اکسیژن در معرض اکسیداسیون قرار می‌گیرند، اما در اکثر شرایط محیطی این واکنش بدون حضور تسریع‌کننده‌های خوردگی کند است. اشیائی که دارای غلظت کافی یون کلرید هستند، ممکن است دارای خوردگی بسیار سریعی باشند (Turgoose, 1982a; 1982b). شماری از اشیاء هنگام حفاری حاوی محلول اسیدی آهن II کلرید در منافذ خود و در فصل مشترک فلز/محصولات خوردگی هستند. هنگامی که اشیاء در محیط (حاوی اکسیژن) تر و خشک می‌شوند، این محلول ممکن است بر روی سطح شیء به صورت قطراتی قابل مشاهده گردد که از این پدیده با عنوان "آهن گریان" نام برده می‌شود و در نهایت به پوسته‌های آکائیت تبدیل می‌شوند (Selwyn et al, 1999; Wang, 2007a; 2007b). تشکیل لایه خوردگی جدید به شکل پوسته‌های کروی حاوی کلرید بر روی سطح اشیاء آهنی به خروج محلول آهن II کلرید موجود در منافذ نسبت داده می‌شود (Reguer et al, 2005; Reguer et al, 2007a; 2007b). محلول موجود در منافذ ممکن است اثرات متعددی بر خوردگی آهن داشته باشد. در حالی که هنوز مایع است، با ایجاد الکترولیت برای خوردگی، سرعت خوردگی را افزایش داده و امکان انتقال بار بین نواحی آندی و کاتدی را فراهم می‌کند. از طرفی، اسیدیته آن نیز خوردگی را تسریع می‌کند. این اسیدی شدن به دلیل تولید هیدروکلریک اسید ممکن است محصولات خوردگی موجود را حل کند (Turgoose, 1982b; Cornell & Giovanoli, 1988). یک چرخه خوردگی اسیدی آهن (Askey et al, 1993) با توجه به واکنش‌های (۶) و (۷) که شامل تشکیل و حمله هیدروکلریک اسید به فلز، تشکیل آهن اکسی‌هیدروکسیدها (نظیر FeOOH) و آزاد کردن مجدد هیدروکلریک اسید برای ادامه خوردگی است، می‌تواند اتفاق بیفتد (شکل ۱).



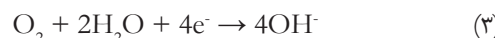
شکل ۱. طرح شماتیک چرخه خوردگی آهن در حضور یون کلرید که می‌تواند به تخریب کامل شیء باستانی منجر شود.

Fig 1. Schematic representation of the cyclic process of iron corrosion in the presence of chloride ions, which can lead to the complete destruction of the object.

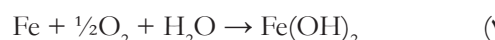
شده است که با دانشمندان علوم مختلف برای درک بهتر وضعیت فعلی اشیاء و توسعه اهداف خود برای تثبیت و حفاظت این آثار همکاری کنند (Nordgren, 2007). در انتخاب روش درمان اشیاء آهنی تاریخی، درک فرآیندهای تخریب اشیائی که باید حفظ شوند و روش‌های درمانی که ممکن است با ساختار و ترکیب اشیاء مرتبط باشد، مهم است (Pollard et al, 2007). ناپایداری اشیاء آهنی به علت وجود یون‌های کلرید در زمان دفن و آسیب‌های ناشی از قرار گرفتن در معرض اکسیژن و رطوبت نسبی بالا پس از حفاری است (Jemes et al, 2021). وجود یون‌های کلرید در محصولات خوردگی فلز معمولاً به عنوان مهم‌ترین موضوع و علت اصلی تخریب شناخته می‌شود (Schaefer, 2017). پاسخ غالب به این مشکل، کاهش میزان کلرید تا حد امکان با استفاده از روش‌های مختلف کلرزدایی با مزایا و محدودیت‌های خاص آن‌ها است. با این وجود، علی‌رغم پیشرفت‌های بسیار در این نوع درمان، همچنان در خصوص میزان کارایی هر روش، تأثیر آن بر لایه‌های خوردگی، زمان و روش درمان مناسب برای هر شیء، نظرات متفاوت و حتی متناقضی وجود دارد. در نهایت با توجه به آنچه گفته شد، بررسی انتقادی مطالعات انجام شده و روش‌های مورد مطالعه ضروری می‌نماید تا از آن طریق بتواند موجب به‌کارگیری و بهینه‌سازی روش کلرزدایی و ارتقای راهکارهای حفاظتی شود.

۱.۱. خوردگی آهن

خوردگی آهن یعنی اکسیداسیون آهن و تبدیل آن به یون‌های آهن II (Fe^{+2}) که طبق نیم واکنش (۱) اتفاق می‌افتد. مانند تمام نیم واکنش‌های اکسایش-کاهش، از دست دادن الکترون از آهن باید با مصرف این الکترون‌ها در واکنش دیگر کامل شود. برای آهن‌های باستانی، دو نیم واکنش رایج عبارتند از احیاء هیدروژن (واکنش ۲) و احیاء اکسیژن (واکنش ۳) (North & MacLeod, 1987).



احیاء هیدروژن با خوردگی در محیط‌های اسیدی مرتبط است. برای اکثر آهن‌های مدفون زمینی (زیر خاک) که این مطالعه به آن‌ها مربوط می‌شود، اکسیژن و رطوبت کافی وجود دارد تا نیم واکنش (۳) به عنوان نیم واکنش کاتدی اصلی انجام شود، اگرچه ممکن است استثنائهایی در شرایط غرقابی بدون اکسیژن رخ دهد. در جایی که احیاء اکسیژن نیم واکنش کاتدی باشد، ترکیب نیم واکنش (۱) و (۳) واکنش خوردگی الکتروشیمیایی کلی (۴) خواهد بود (North & MacLeod, 1987).



در جایی که این دو نیم واکنش (۱ و ۳) هم‌زمان اتفاق می‌افتد، محصول اولیه آهن II هیدروکسید، $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ، است. اکسیداسیون بیشتر یون‌های آهن II، منجر به تولید یون‌های آهن III می‌شود (واکنش ۵). با توجه به شرایط محیطی که شیء در آن مدفون شده است؛ عواملی مانند pH، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، غلظت اکسیژن، حضور گونه‌های یونی دیگر، وجود آب، ضخامت لایه‌های خوردگی و سایر متغیرها، می‌توانند سبب تشکیل محصولات خوردگی دیگری نیز شوند (Scott & Eggert, 2009). توجه به این نکته ضروری است که، محصولات خوردگی نیز با

بیرونی می شود و می توان به راحتی آن را در جایی که پوسته ها و لایه های خوردگی رویی از اشیاء جدا شده اند و شکل پودری نارنجی نمایان شده است، مشاهده کرد. احتمالاً این امر علت اصلی تکه تکه شدن شیء پس از حفاری است و نتیجه مستقیم تشکیل سریع آکسانیت است (Scott & Eggert, 2009). با این حال، حل شدن فلز به صورت خوردگی فعال باید چسبندگی لایه های خوردگی را به مغز فلزی نیز کاهش دهد و منجر به لایه لایه و پوسته شدن بیشتر شود. با توجه به آنچه گفته شد، کلرزدایی فرآیندی مهم و لازم برای حذف کلریدهای محلول از یک شیء است که معمولاً با روش های مختلف (مانند شستشوی مکرر در آب مقطر یا آب یون زدایی شده) انجام می شود.

۳.۱. مطالعات انجام شده در خصوص کلرزدایی اشیاء آهنی باستان شناسی

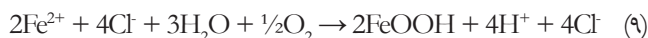
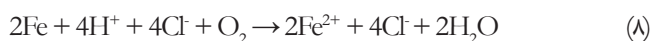
با مرور منابع تخصصی می توان تحقیقات انجام شده در حوزه کلرزدایی اشیاء آهنی تاریخی را به صورت زیر دسته بندی کرد:

۱. گروهی از پژوهش ها بر روش های مختلف کلرزدایی و تعیین میزان موفقیت هر روش درمانی با توجه به میزان کلرید خارج شده تمرکز داشته اند (شکل ۲).

۲. گروهی از پژوهش های انجام شده به بررسی عوامل مختلف تاثیرگذار بر موفقیت هر روش قبل، حین و پس از کلرزدایی اشیاء آهنی تاریخی پرداخته اند که شامل موارد زیر است:

- ۱.۲. شرایط نگهداری اشیاء قبل از کلرزدایی
 - ۲.۲. پاکسازی محصولات خوردگی اشیاء قبل از کلرزدایی و خشک کردن اشیاء در حین کلرزدایی
 - ۳.۲. تأثیر دما بر کلرزدایی
 - ۴.۲. تأثیر وجود یا عدم وجود اکسیژن در محلول کلرزدا
 - ۵.۲. ارتباط بین پایداری فیزیکی لایه خوردگی و موفقیت درمان
 - ۶.۲. تعیین ارتباط بین فازهای تشکیل دهنده شیء و کلرزدایی
 - ۷.۲. مرحله شستشو و خشک کردن بعد از کلرزدایی و تأثیر آن بر تشکیل لایه های مختلف
۳. گروهی از مطالعات، چالش های کلرزدایی اشیاء بزرگ، ترکیبی و غیر قابل حمل و شیوه درمان آن ها را مورد توجه و بررسی قرار داده اند.
۴. گروهی از پژوهشگران نیز به موضوع تعیین میزان کلرید باقی مانده در اشیاء پس از درمان با توجه به مصرف اکسیژن محلول پرداخته اند.

اگرچه به نظر می رسد هیدروکلریک اسید مستقیماً به آهن حمله می کند، اما اگر FeCl_2 به طور کامل در آب تفکیک شود، یون های کلرید در چرخه خوردگی مستقیماً در هیچ یک از واکنش های خوردگی (واکنش های ۸ و ۹) شرکت نمی کنند و واکنش آهن، با اکسیژن و یون های H^+ است و یون های کلرید فقط برای موازنه بار وجود دارند (Selwyn et al, 1999).

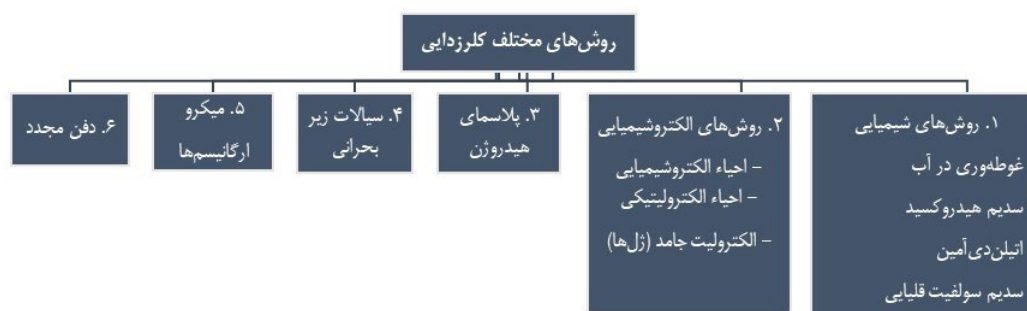


یون های کلرید توسط واکنش (۸) مصرف نمی شوند، اگرچه ممکن است محصول خوردگی بعدی آکسانیت ($\beta\text{-FeOOH}$) باشد که می تواند برخی از یون های کلرید را با ترکیب در ساختار خود مصرف کند (مگر این که میزان کلرید پایین باشد، با این حال، به نظر نمی رسد که کلرید را به میزان کافی حذف کند و اثر آن ها بر خوردگی آهن متوقف شود) (Turgoose, 1982a). این عدم مصرف منحصر به یون های کلرید است (Graedel & Frankenthal, 1990).

یون های کلرید می توانند به فلز متخلخل جذب شوند و در محیطی با رطوبت بیشتر، به واسطه ایجاد فشار اسمزی ناشی از غلظت بالا، آب را جذب کرده که در نهایت به محصولات خوردگی حجیم تبدیل شوند. این افزایش حجم می تواند به بافت یک شیء آسیب فیزیکی و شیمیایی وارد کند. به همین دلیل، اغلب حذف کلریدهای محلول در صورت وجود، ضروری است. کلرزدایی معمولاً زمانی ضروری است که اشیاء از محیط هایی مانند محیط های دریایی، ساحلی، آب شور و برخی محیط های خاکی که دارای سطح بالایی از ترکیبات کلریدی هستند، به دست آمده باشند (Kergourlay et al, 2018).

همچنین تشکیل آکسانیت به خودی خود، به دلیل وجود رطوبت در محیط باعث ایجاد مشکلات بیشتر برای اشیاء آهنی به دست آمده از حفاری های باستان شناسی می شود. حتی زمانی که رطوبت نسبی محیط پایین است، این محصول خوردگی آب را جذب می کند. حتی در رطوبت نسبی کمتر از ۱۵٪، آکسانیت قادر به جذب آب کافی برای فعال کردن خوردگی آهن در تماس با آن است و نشان دهنده قدرت آکسانیت برای شروع خوردگی در حضور رطوبت محیط است به صورتی که نبود آن در شیء آهنی تاریخی، به منزله این در نظر گرفته می شود که خطر جدی ای شیء را تهدید نمی کند (Watkinson & Lewis, 2005a).

اثر دیگر آکسانیت ایجاد تنش در لایه های خوردگی به هنگام شکل گیری است. به عنوان یکی از حجیم ترین محصولات خوردگی، ذرات کشیده ای را در ساختار خوردگی تشکیل می دهد (Selwyn et al, 1999) که باعث ایجاد تنش شده و منجر به ترک خوردگی و پوسته شدن محصولات خوردگی



شکل ۲. نمودار نشان دهنده روش های مختلف کلرزدایی اشیاء آهنی تاریخی

Fig 2. Different methods of dechlorination of archaeological iron objects

۲. روش های مختلف کلرزدایی

۱.۲. روش های شیمیایی

۱.۱.۲. غوطه وری در آب

کلریدها را می توان با فرآیندی به نام غوطه وری در آب با چرخه گرم و سرد کردن متناوب حذف کرد. گرمایش و سرمایش متناوب ایجاد شده در این روش، احتمالاً میزان نفوذ محلول به شیء را تغییر می دهد، چون به طور قابل توجهی اندازه حفرات موبینه در ساختار را تغییر می دهد. در نتیجه، در بیشتر موارد، این امر باعث کاهش زمان مورد نیاز برای حذف کلریدهای محلول می شود، اما بین زمان مورد نیاز برای شستشوی اشیاء مشابه در روش غوطه وری در دمای اتاق و در دمای 50°C تفاوتی وجود ندارد. چرخه گرم و سرد کردن متناوب ممکن است درمان را آسان کند، اما زمانی که میزان قابل توجهی از یون کلرید وجود داشته باشد، ماه ها تا سال ها برای حذف آن ها نیاز است. پس از حذف کلریدهای محلول، اشیاء باید از طریق مراحل نهایی با روش های دیگر، درمان شوند (Hamilton, 1999). به طور کلی، غوطه وری در آب به تنهایی قادر به حذف همه کلریدها نخواهد بود و باید محلول های قلیایی به آن اضافه شود. همچنین چرخه گرم و سرد کردن متناوب آب ممکن است باعث آسیب به شیء و لایه های خوردگی آن که دارای اطلاعات ارزشمند تاریخی است، شود.

۲.۱.۲. محلول سدیم هیدروکسید (NaOH)

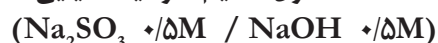
در مطالعات اولیه بیان شده که مواد شیمیایی قلیایی، مانند محلول سدیم هیدروکسید ۲٪، بیشتر به عنوان بازدارنده برای جلوگیری از خوردگی عمل می کنند و این آب است که کلریدهای محلول را حذف می کند (Hamilton, 1999). ولی به طور کلی کلرزدایی با سدیم هیدروکسید از طریق جایگزینی یون Cl با یون OH (هیدروکسید) انجام می شود. مزیت سدیم هیدروکسید در مقایسه با مواد قلیایی دیگر (مانند سدیم کربنات) این است که حلالیت بیشتری در آب دارد. با این حال، هنگامی که به میزان زیاد اضافه شود، گرمای زیادی ایجاد می کند. همچنین با pH مناسب و بالاتر (۱۲/۹)، بسیار قلیایی تر از سدیم کربنات است که البته این برای مرمتگران یک خطر بالقوه به شمار می آید. به طور کلی از محلول های آبی NaOH برای درمان آهن های باستانی استفاده می شود، زیرا نسبتاً ارزان، در دسترس و pH مناسبی دارند. pH مناسب برای کلرزدایی در حدود ۱۰ تا ۱۳ است. pH بالاتر موجب خوردگی در اشیاء آهنی می شود. همچنین غلظت مناسب این ماده از ۰/۱ تا ۰/۵ مولار است، چرا که مشخص شده است که کارایی غلظت بالاتر ماده برابر با غلظت پایین این ماده است. بسیاری از مطالعات، اثربخشی محلول های NaOH را در حذف یون های کلرید از آهن های باستانی نشان داده اند (Al-Zahrani, 1999; González et al, 2013; Selwyn & Argyropoulos, 2005). یکی از عوامل موثر در موفقیت آن به عنوان یک محلول کلرزدا، pH بالای آن نسبت به محلول های دیگر است که به آن توانایی جلوگیری از خوردگی توسط غیرفعال کردن (روبین کردن) آهن، حتی آهن های تاریخی را می دهد (Selwyn, 2004). اما با مطالعات بیشتر مشخص شد این روش به تنهایی برای تمامی اشیاء با ویژگی های مختلف کاربرد نداشته و قادر به حذف کامل انواع کلرید موجود در لایه های خوردگی نیست که در ادامه و بخش های دیگر به آن اشاره خواهد شد (Kergourlay et al, 2010). در یکی از مطالعات اخیر که توسط روسو و همکارانش (Russo et al, 2023) انجام شده است، مشخص شد استفاده از این محلول در حمام اولتراسونیک^۳ موجب کاهش شدید زمان لازم برای حذف کلریدها نسبت به روش مرسوم آن است. چرا

که حمام اولتراسونیک به عنوان نیروی محرکه ای عمل می کند که امکان نفوذ محلول قلیایی را در لایه های داخلی موجود در سطح مشترک بین محصولات خوردگی و هسته فلزی فراهم می کند.

۳.۱.۲. اتیلن دی آمین

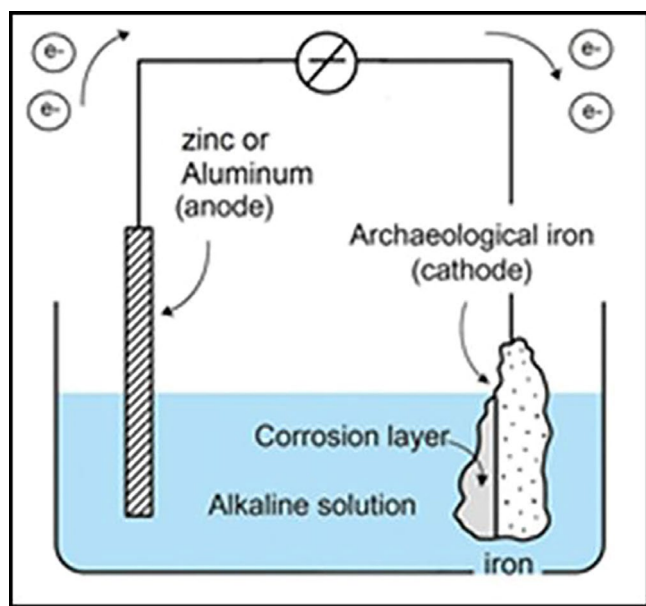
استفاده از اتیلن دی آمین ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) که به اختصار با EN نشان داده می شود) از جمله اولین روش هایی است که برای کلرزدایی اشیاء آهنی استفاده شده است. اما یون های کلرید با غوطه وری در محلول NaOH در مقایسه با غوطه وری در اتیلن دی آمین، به طور مؤثرتری از آهن های باستانی حذف می شوند. لیکن اتیلن دی آمین می تواند کمپلکس های محلول با یون های آهن (II) تشکیل داده و موجب خوردگی آهن شود. از جمله مزیت های اتیلن دی آمین این است که آهن به شدت خورده شده (معدنی شده)، اگر قبل از غوطه وری در NaOH، در EN غوطه ور شود، احتمالاً مستحکم باقی می ماند و شکنندگی این دسته از اشیاء را کاهش می دهد، چرا که اشیاء آهنی که شدیداً یا به طور کامل معدنی شده اند در هنگام قرارگیری در NaOH شکننده شده و ممکن است دچار آسیب شوند (Selwyn & Argyropoulos, 2005).

۴.۱.۲. محلول سدیم سولفیت قلیایی



کلرزدایی با استفاده از محلول های قلیایی اکسیژن زدایی شده موجب تثبیت و درمان بسیار موثر آهن های باستانی شده است، زیرا از خوردگی بیشتر شیء در زمان درمان جلوگیری کرده، باعث تغییر فازهای کلریدی شده و در عین حال از تشکیل زنگار سبز در لایه های خوردگی شیء جلوگیری می کند. این روش اغلب با افزودن یک اکسیژن زدا مانند سولفیت سدیم یا گاز نیتروژن حاصل می شود. در صورت استفاده از سولفیت سدیم، اشیاء با غوطه وری در محلول $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{M} / \text{NaOH} \cdot 5\text{M}$ در ظروف مهر و موم شده تحت درمان قرار می گیرند. شستشو و حذف یون های کلرید به علت خاصیت سولفیت سدیم است که باعث احیاء ترکیبات کلریدی به مگنتیت پایدار می شود (Stambolove, 1985). درمان با سولفیت سدیم قلیایی که توسط نورث و پیرسون (North & Pearson, 1975) برای تثبیت چدن به دست آمده از محیط های دریایی انجام شد، همچنین برای آهن کار شده نیز استفاده می شود. غوطه وری در سولفیت سدیم قلیایی یکی از موفق ترین روش ها برای درمان آهن های باستان شناسی است و در حفظ آثار آهنی به دست آمده از محیط های دریایی بسیار موثر بوده است. عیب اصلی این روش درمانی این است که باید در یک ظرف در بسته انجام شود که آماده سازی این شرایط برای اشیاء بزرگ مشکل بوده و همچنین محلول باید گرم نگه داشته شود (Hamilton, 1999). با وجود محیط قلیایی و فاقد اکسیژن این ماده، به طور معمول کمتر از ۹۰٪ کلریدها حذف می شوند. همچنین فرآیند درمان زمان زیادی می برد (به طور متوسط ماه ها برای درمان کامل نیاز است). با این حال، حتی درمان های طولانی مدت مانند این روش نمی تواند پایداری کامل و طولانی مدت را در اشیاء کلرزدایی شده، تضمین کند (Schmutzler & Ebinger-Rist, 2008). وانگ و همکارانش (Wang et al, 2010) با توجه به برخی آزمایش های انجام شده در کلرزدایی با استفاده از هیدروکسید سدیم و سولفیت سدیم قلیایی نشان دادند که تفاوت کمی در میزان حذف کلرید توسط هریک از این دو روش وجود دارد که این ارزیابی بر اساس میزان کلرید حذف شده

ابزاری برای درمان اشیاء شناخته شده اند و شامل احیاء محصولات خوردگی یا حذف کلریدها به روش الکتروشیمیایی هستند. قبل از اعمال روش های الکتروشیمیایی، حفاظت گران باید ابتدا وضعیت یک شیء را ارزیابی کنند. استفاده از روش الکتروشیمیایی برای تسهیل پاکسازی مکانیکی است. اغلب، اشیاء به دست آمده از محیط دریا در یک لایه ضخیم خوردگی قرار می گیرند که مخلوطی از محصولات خوردگی و مواد بیولوژیکی و معدنی است. افزایش چگالی جریان باعث آزاد شدن سریع حباب های هیدروژن می شود که می تواند باعث جدا شدن لایه های محصولات خوردگی شود. این روش نه برای چدن بلکه تنها برای آهن کار شده استفاده می شود. زیرا اگر حاکای ظریفی در لایه گرافیتی روی چدن وجود داشته باشد، در این روش از بین می رود (Arnaud, 2007). در روش الکتروشیمیایی از محلول داغ سولفیت سدیم استفاده می شود که سریع و شبیه به احیای الکتrolیتی است. این روش باید زیر نظر حفاظت گران استفاده شود، زیرا در مورد اجسام بسیار خورده شده، پس از استفاده از احیا الکتrolیتی و پاکسازی الکتروشیمیایی، ممکن است شیء به طور جدی آسیب دیده و چیزی از آن باقی نماند. از این رو قبل از اعمال این روش، باید بررسی کاملی از وضعیت اشیاء فلزی دریافت شده برای درمان انجام شود تا بتوان میزان آسیب پذیری^۵ آن ها را تعیین کرد (Yadav, 2009). با این حال، تمام فلزات، وقتی به ذرات بسیار کوچک تبدیل می شوند، به رنگ سیاه تیره به نظر می رسند و در طی احیای الکتروشیمیایی، این پسماندها تمایل دارند در حفره ها و شکاف های موجود بر سطح فلزی که در حال پاک سازی است، ته نشین شوند (Stambolove, 1985). این فرآیندها احتمالاً باعث ایجاد تغییرات غیرقابل برگشت در لایه های خوردگی می شوند که باید هنگام استفاده از این روش ها مورد توجه قرار گیرند. از سوی دیگر اثربخشی تثبیت ممکن است با این تغییرات همراه باشد (Degrigny & Spiteri, 2004). این روش به واسطه شدت واکنش احیاء و اثرات جانبی آن، می تواند سبب آسیب های جدی به شی تاریخی شود. از این رو، روش احیاء الکتrolیتی به عنوان جایگزینی مطمئن برای روش احیاء الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد.



شکل ۳. طرح شماتیک کلرزدایی آهن باستانی با روش احیاء الکتروشیمیایی

Fig 3. Schematic representation of ancient iron dechlorination using electrochemical reduction method

و مقدار کلرید باقیمانده روی سطح اشیاء درمان شده، انجام شده است. همچنین با توجه به مطالعات انجام شده، در زمان کلرزدایی بهتر است که محلول های سولفیت سدیم قلیایی را بتوان با هیدروکسید سدیم به تنهایی جایگزین کرد که مزایای آن هزینه کمتر، کاهش آسیب به محیط زیست و نظارت آسان تر بر غلظت یون کلرید استخراج شده است. اما واتکینسون (Watkinson, 1996) در ارزیابی خود کلرید استخراج شده را به عنوان تابعی از کل کلرید موجود در جسم گزارش کرده است که هیدروکسید سدیم به تنهایی نسبت به سولفیت سدیم قلیایی یک کلرزدا با کارایی کمتر است. از آنجایی که سولفیت سدیم در محلول قلیایی به جای یک عامل احیاء کننده به عنوان یک اکسیژن زدا عمل می کند، تحقیقات اخیر انجام شده توسط واتکینسون و الزهرانی (Watkinson & Al-Zahrani, 2008) نشان می دهد که هیدروکسید سدیم اکسیژن زدایی شده می تواند محلول کلرزدا موثرتری نسبت به سولفیت سدیم قلیایی باشد (Wang et al, 2010). همچنین سولفیت سدیم قلیایی می تواند اجسام شکننده و به شدت معدنی شده را نرم کرده و از بین ببرد (keene, 1985). یکی دیگر از معایبی که برای روش کلرزدایی با سولفیت سدیم قلیایی بیان شده است، باقیمانده های شیمیایی آن بر سطح اشیاء است. البته کاهش غلظت Na_2SO_3 به 0.05M مقدار ماده شیمیایی باقی مانده ناشی از درمان را کاهش می دهد، به ویژه باقی مانده های حاوی سولفات که باعث خوردگی شیء پس از درمان می شود. این درحالی است که با توجه به مطالعات انجام شده بعدی مشخص شده است که بقایای حاوی سولفات بعید است مشکل ساز باشند، زیرا Na_2SO_3 احتمالاً رایج ترین باقی مانده بوده و خوردگی آهن را در رطوبت نسبی زیر ۷۵٪ افزایش نمی دهد. همچنین این مشکل را می توان به طور کلی با استفاده از گاز بی اثر حل نمود، اما استفاده از گاز نیتروژن، نیاز به دماهای بالا برای راه اندازی سیستم گازی فاقد اکسیژن دارد که تاکنون استفاده از آن را محدود و دشوار کرده است. این روشی ارزان و مناسب بوده که موجب حذف اکسیژن با استفاده از گاز N_2 شده و امکان درمان هم زمان چندین شیء در ظروف جداگانه را نیز دارد. شرایط بدون اکسیژن را می توان حتی در میزان بسیار کم از گاز N_2 نیز به دست آورد؛ بنابراین، هزینه و اثرات مخرب زیست محیطی درمان را به حداقل می رساند (Frydendahl et al, 2022). همچنین، هیچ تفاوتی بین توانایی گاز نیتروژن و یون های سولفیت برای اکسیژن زدایی محلول ها وجود ندارد. هر دو روش به حذف تقریباً کل اکسیژن از محلول های درمان دست یافته اند (Pienimäki, 2022).

۲.۲ روش های الکتروشیمیایی

۲.۲.۱ احیاء الکتروشیمیایی

روش گالوانیکی یا تماسی پیش از درمان الکتروشیمیایی اشیاء مورد استفاده بوده است. در این روش با استفاده از محلول رسانای الکتrolیتی مانند هیدروکسید سدیم، شیء با یک قطعه فلز کمتر نجیب (معمولاً روی یا آلومینیوم) در تماس قرار می گیرد. در حالی که فلز کمتر نجیب خورده می شود، الکترون های وارد شده به شیء، امکان احیاء لایه تیره را فراهم می کنند (شکل ۳). این روش اگرچه ساده است، اما دارای معایبی مانند آلودگی تدریجی محلول توسط محصولات خوردگی فلز فعال (آند)، خوردگی قطعه فلزی کمتر نجیب در زمان درمان، امکان کاربرد این روش برای درمان یک شیء در هر نوبت و همچنین محدودیتهایی در انتخاب محلول قابل استفاده است (Doménech-Carbó et al, 2010). تکنیک های الکتروشیمیایی عمده تاً در حفظ و احیای میراث فلزی به عنوان

۲.۲.۲. احیاء الکترولیتی

تا موجب حفظ و تثبیت شیء شود. آهن کارشده تقریباً نیمی از این زمان را نیاز دارد (Arnaud, 2007). احیای الکترولیتی برای درمان اکثر فلزات قابل استفاده است، البته مغز فلزی برای ایجاد اتصال الکتریکی مورد نیاز است. اگر باقی مانده فلزی در شیء وجود نداشته باشد، در واقع این روش موجب آسیب خواهد شد. زیرا لایه های خوردگی را متلاشی خواهد کرد (Rodgers, 2004). از دیگر معایب این روش، چگالی جریان مورد استفاده است. چگالی جریان (DC) اعمال شده مناسب باید با توجه به وضعیت اشیاء مورد استفاده قرار گیرد (Coelho et al, 2014; Degrigny et al, 2007). چگالی جریان بیشتر باعث ایجاد تاول در لایه های سطحی شیء توسط گاز هیدروژن شده و موجب جدا شدن لایه های خوردگی از سطح آن می شود. همچنین چگالی جریان کم نیز زمان لازم برای حذف نمک های کلریدی را طولانی می کند (Stambolov, 1985). البته برای حل این مشکل می توان از جریان های پالسی استفاده کرد که در ابتدا درمان با چگالی جریان کم آغاز شده و در ادامه یک چگالی جریان بالا استفاده می شود. چگالی جریان کم و متوسط برای حذف کلرید، زمان زیادی نیاز دارند، در حالی که تولید و آزاد شدن هیدروژن در چگالی جریان بالا باعث حذف بهتر کلرید از فلز و محصولات خوردگی آن می شود، اما ممکن است به لایه های خوردگی آسیب بزند که البته هنگامی که از چگالی جریان بالا در آخرین مرحله الکترولیز استفاده شود، محصولات خوردگی که قابلیت احیاء داشته اند قبلاً احیاء شده و احتمال کمتری وجود دارد که با آزاد شدن شدید هیدروژن حذف شوند (Dalard et al, 2002). در نهایت با توجه به آنچه گفته شد، این روش با تمام مزایای خود دارای معایب زیادی است که استفاده از آن را در تمامی موارد محدود می کند.

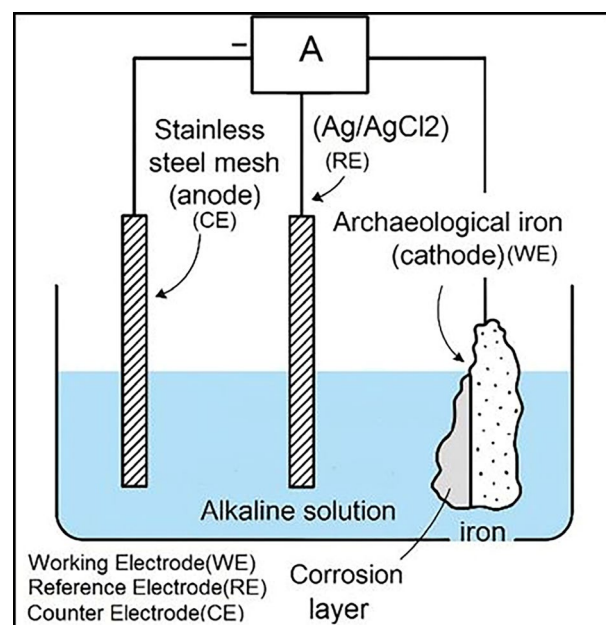
۳.۲.۲. الکترولیت جامد (ژل ها)

تاکنون تعدادی از هیدروژل های بر پایه پلی ساکارید (آگار، صمغ ژلان و صمغ زانتان) برای کلرزدایی فلزات باستانی مورد استفاده قرار گرفته اند. استفاده از هیدروژل ها امکان پاک سازی آثار نقره ای باستانی و کلرزدایی موضعی شیمیایی یا الکتروشیمیایی اشیاء آهنی و آلیاژهای مس را فراهم می کند. در این میان، با روش احیاء الکترولیتی موضعی با استفاده از ژل آگار-آگار (۳٪) و محلول پتاسیم نیترات (۱٪) به عنوان الکترولیت برای کلرزدایی آلیاژهای مس و اشیاء آهنی (Fontaine et al, 2022) که بهترین ترکیب ها هستند، اقدام می شود (شکل ۵). الکترولیز موضعی با ژل ها با استفاده از پارامترهای مشابه الکترولیز غوطه وری انجام می شود، اما تنها به صورت موضعی و برای اجسام حاوی کلرید کم می توان از این شیوه استفاده کرد و برای اشیاء دارای کلرید زیاد کاربرد ندارد. این تکنیک منجر به حذف خوب کلریدها می شود.

الکترولیز اساساً واکنش الکتروشیمیایی که خوردگی ایجاد می کند را معکوس می کند، اما آهن اکسید شده را به حالت اولیه باز نمی گرداند، بلکه با کاتد کردن شیء موجب دفع یون های کلرید با بار منفی به طرف محلول مدنظر می شود. آهنی که در ابتدا خورده شده، یک آند در سل الکتروشیمیایی است. الکترولیز با تبدیل شیء خورده شده به کاتد و فلز دیگر به آند واکنش را معکوس می کند. با استفاده از جریان الکتریکی مستقیم بین کاتد و آند، اختلاف پتانسیل ایجاد می شود. آند پایانه مثبت سل الکترولیتی است که با عبور جریان الکتریکی از سل، الکترون ها و یون های دارای بار منفی به سمت آن حرکت می کنند. اکسیداسیون در آند اتفاق می افتد و اکسیژن آزاد می شود. کاتد پایانه منفی سل الکترولیتی است که یون های فلزی با بار مثبت به سمت آن می روند. در کاتد، احیاء صورت می گیرد و هیدروژن آزاد می شود. در این روش، غوطه ور شدن کامل شیء مورد نیاز است و زمانی که سطح شیء موازی با آند باشد، خوردگی به طور موثرتری از کاتد حذف می شود (Ahmed, 2011). الکترولیز اشیاء چدنی در محلول قلیایی روشی برای حفظ مواد به دست آمده از محیط آبی است. اساساً، این روش الکترولیتی، شامل یک مخزن برای قرارگیری محلول درمان، الکتروکد مرجع، یک کاتد (شیء آهنی تاریخی) و یک آند (فولاد نرم یا فولاد زنگ نزن) است (شکل ۴). هدف از احیاء الکترولیتی استخراج یون های کلرید با اعمال میدان الکتریکی بین اشیاء است (Ouyang et al, 2009).

الکترولیز که واکنش احیاء اکسیژن را ایجاد می کند، رایج ترین و اولین راه برای تثبیت این اشیاء است. از جمله معایب این روش، این است که حفاظت گر می تواند تنها یک نوع فلز را در یک زمان درمان کند و همچنین مخزن باید به اندازه ای بزرگ باشد که محلول به طور کامل شیء را بپوشاند و این امر موجب بروز مشکل در درمان اشیاء بزرگ خواهد شد (Singer, 1998).

همچنین این روش خیلی آهسته است و برای اشیاء چدنی با توجه به اندازه شیء، ممکن است لازم باشد که درمان برای بیش از یک سال ادامه یابد



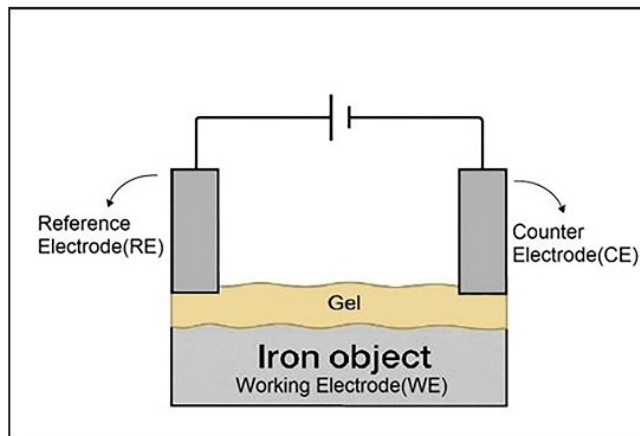
شکل ۴. طرح شماتیک کلرزدایی آهن باستانی با روش احیاء الکترولیتیکی

Fig 4. Schematic representation of ancient iron dechlorination using electrolytic reduction method

از پلاسما برای حذف کلریدها، تسهیل عملیات مکانیکی و غیرفعال کردن سطح اجسام فلزی در دماهای مختلف از 300°C تا 800°C مورد توجه بوده است. هیدروژن خالص بهترین اتمسفر برای استفاده در کلرزدایی و تثبیت حرارتی آهن است، اما حتی در اشیاء آهنی این مشکل اصلی وجود دارد که برای دستیابی به حذف کامل کلریدها به دمای بالاتر از حد متالورژیکی نیاز است و این یکی از معایب موجود در این روش به شمار می آید (North & Pearson, 1977). اشیاء آهنی مختلف هرگز نباید در معرض دمای بالا (400°C تا 800°C) قرار گیرند، زیرا ممکن است تغییر در ساختار متالورژیکی آن ها ایجاد شود (Tylecote & Black, 1980). روش جدیدی مبتنی بر کاربرد پلاسمای هیدروژن در فشار پایین برای درمان اشیاء آهنی توسعه یافته که به خوبی کلریدها را حذف می کند و با جلوگیری از هرگونه خوردگی قابل توجه انجام می گیرد. همچنین دمای مورد استفاده کمتر از 400°C است و هیچ تغییر برگشتناپذیری در آهن کار شده ایجاد نمی کند و ترکیب اصلی، اجزاء ساختار و مورفولوژی آن را که حاوی اطلاعات مهمی در مورد منشاء و روش های ساخت شیء است، حفظ می کند (Patscheider & Veprek, 1986). اصل درمان شیمیایی با پلاسما براساس حذف ترکیب های اکسیدی و یون کلرید در پلاسمای هیدروژن با دمای بالا و فشار پایین است (Krcma et al, 2007). اما همان طور که گفته شد، باید توجه نمود که پلاسمای هیدروژن با فشار پایین در دمای پایین نامناسب بوده و به تنهایی قادر به حذف کامل یون های کلرید نیست و ممکن است با گذشت زمان موجب خوردگی جدید در اشیاء شود (Schmidt-Ott & Boissonnas, 2002).

۴.۲. سیالات زیربحرانی^۹

یک پیشرفت جدید و بسیار جالب، به کارگیری روش زیربحرانی برای درمان آهن های باستانی است. این روش با گرم کردن محلول قلبایی که معمولاً دارای غلظت $5/0\%$ NaOH است، در دمای 180°C و با فشار حدود $40-50$ بار انجام می گیرد و می تواند بیشترین میزان کلرید را از سطح شیء و لایه های خوردگی آن نسبت به سایر روش ها، بدون آسیب به شیء خارج کند. در این روش، آب در سطح زیر بحرانی قرار گرفته و خواص انتقال آن به عنوان یک حلال در محدوده ای بین آب مایع و گاز متراکم است. ویسکوزیته، چگالی و کشش سطحی کاهش می یابد و توانایی آب برای نفوذ به لایه های خوردگی را افزایش می دهد و باعث افزایش سرعت نفوذ محلول به سطح فلز و جایگزینی یون های Cl با OH شده و زمان درمان را به طور قابل توجهی کوتاه می کند. همچنین کلرزدایی اشیاء می تواند با یا بدون برداشتن محصولات خوردگی انجام شود. تاکنون نتایج مثبتی در استفاده از این روش با توجه به پایداری طولانی مدت اشیاء تحت درمان دیده شده است، به خصوص بر روی اشیاء حفاری شده ای که به آن ها اجازه خشک شدن داده شده و آکسانیت در لایه های خوردگی آن تشکیل شده است. نتایج، اشیاء قابل توجهی را نشان داده و موجب ایجاد ترکیبات پایدارتر مانند مگنتیت و هماتیت شده است. درمان های انجام شده در ابتدا فقط برای یک شیء کاربرد داشت، اما درمان به مرحله ای پیش رفته که اشیاء متعددی به طور هم زمان، با موفقیت تثبیت می شوند (Näsänen et al, 2014; Drews et al, 2013). همچنین این روش که موجب احیا لایه های خوردگی جسم می شود نیز برای اشیاء شکننده با لایه های سست هم انجام می شود، زیرا هیچ آسیب جدی در اشیاء درمان شده دیده نشده است و می توان بیان نمود که حتی اگر برخی آثار باستانی به شدت خورده شده باشند نیز می توانند به این روش تحت درمان قرار گیرند. این روش



شکل ۵. کلرزدایی الکترولیتی موضعی با استفاده از ژل روی یک جسم فلزی
Fig 5. Schematic representation of localized electrochemical dechlorination using gels on an iron object.

در مورد تثبیت اجسام ترکیبی یا برای درمان موضعی اشیاء مسی، استفاده از درمان موضعی ژل الکترولیتی راه حل موثر جدیدی است (Fontaine et al, 2022). ژل ها به دلیل منشاء طبیعی و زیست تخریب پذیری^{۱۰} بهتر، جایگزین مواد شیمیایی شده و برای کلرزدایی یا پاکسازی اشیاء فلزی مورد استفاده قرار گرفته اند. در واقع، کنترل عوامل ترکیب شونده در محلول های شیمیایی که همچنان برای حذف محصولات خوردگی ناپایدار از اشیاء آهنی استفاده می شوند، می تواند دشوار باشد و اثرات مخرب زیست محیطی آن ها اغلب نادیده گرفته می شود که با استفاده از ژل ها این مشکل قابل حل خواهد بود (Sansonetti et al, 2020; Cuvillier et al, 2023). به طور کلی، ژل ها برای کلرزدایی فلزات باستانی مناسب هستند، اما استفاده از آن ها باید با توجه به وضعیت سطح جسم و سازگار با آن باشد و همچنین برای اینکه یک درمان موثر باشد، حفاظت گر باید محلول درمانی را انتخاب کند که با ژل ها نیز سازگار است (Giraud et al, 2021). همچنین، استفاده از ژل آگار-آگار در حالت گرم موجب می شود که پس از سرد شدن به راحتی از سطح اشیاء تاریخی به صورت یک لایه جدا شود. اما برای اشیاء باستانی، استفاده از ژل ها می تواند مشکلاتی را نیز به همراه داشته باشد. ژل ها می توانند به لایه های خوردگی نفوذ کرده و باعث پوسته شدن و یا باقی ماندن بقایایی پس از کلرزدایی شوند. مسئله بقایای ژل در سطح شیء موضوعی است که هنوز باید بررسی شود. باقی مانده ژل باید اندازه گیری شوند و تأثیر آن ها بر حفاظت از اشیاء مشخص شود. همچنین باید بتوان با بهینه سازی پروتکل های کاربرد ژل، حضور آن ها را محدود کرد (Passaretti et al, 2021; Guilminot, 2023).

۳.۲. پلاسمای هیدروژن

یکی از پیشرفت های جالب قرن بیستم، درمان اشیاء با استفاده از احیاء آن ها به وسیله پلاسما است (daniels et al, 1979)، که تا حدی در افزایش پایداری آهن خورده شده، موفقیت نشان داده است، به ویژه هنگامی که با سایر روش های کلرزدایی ترکیب شود. این روش همچنان در حال استفاده است و قبل از سایر روش های درمانی برای افزایش تخلخل شیء قبل از عملیات کلرزدایی انجام می گیرد (Schmidt-Ott & Boissonnas, 2004). احیا با استفاده از پلاسمای هیدروژن مهم ترین روشی است که می توان برای حذف کلریدها و لایه های خوردگی روی سطح یک شیء باستانی به کار برد. در ۴۰ سال اخیر، احیاء با استفاده

۲.۶. دفن مجدد

دفن مجدد می‌تواند یک روش جایگزین برای کلرزدایی تعداد زیاد اشیاء آهنی باستانی که وانهاده شده، بدون درمان یا بدون کنترل شرایط محیطی نگهداری می‌شوند، باشد. در مطالعه‌ای که توسط متیسن و همکارانش (Matthiesen et al, 2022) انجام شده، اشیاء آهنی تازه حفاری شده از یک محیط غنی از کلرید، دوباره در دو محیط کم کلرید، بدون اکسیژن با pH خنثی دفن شدند و مورد مقایسه قرار گرفتند. محیط‌ها شامل:

۱. محیط خاک و ۲. محیط کود گیاهی احیا کننده آهن با مواد آلی و کربنات زیاد در محیط آزمایشگاه بود. اشیاء بیش از ۱/۵ سال دفن بودند و سپس حفاری شدند. در نتیجه دفن مجدد، محصولات خوردگی فعال تبدیل به ترکیبات کربناته، به ویژه در امتداد ترک‌ها، جایی که به نظر می‌رسد به اشیاء ثبات فیزیکی بیشتری می‌دهند، شد. با مقایسه اشیاء درمان شده (مدفون شده در خاک پس از حفاری) و اشیاء درمان نشده مشخص شد که وجود کلرید در هر دو دسته ناهمگن است، در حالی که میزان کلرید کمتری در اشیاء درمان شده وجود دارد. ترکیبات حاوی آهن (II) کلرید (مانند آهن هیدروکسی کلرید) به مرور زمان در کود گیاهی به کربنات تبدیل می‌شود و همچنین باکتری‌های احیا کننده آهن در کود گیاهی موجب احیا ترکیبات فعال آهن (III) (مانند آکالانیت) در لایه‌های خوردگی می‌شوند. علاوه بر این، شرایط بدون اکسیژن و pH خنثی ایجاد شده در محیط خاک در مقایسه با محیط کود گیاهی، باعث پایداری بیشتر اشیاء می‌شود (Matthiesen et al, 2022). دفن مجدد، ممکن است موجب نگهداری موقت یا کلرزدایی اشیاء شود و باعث ایجاد محیط پایدار و کاملاً بدون اکسیژن شود. این محیط نیز قابلیت مقایسه با محیط پرهزینه موزه در شرایط بسیار خشک یا بدون اکسیژن را دارد، اما هنوز برای ارزیابی کارایی دفن مجدد در خصوص کلرزدایی، زود است. مطمئناً این روش خیلی کندتر از روش‌های قلیایی است، اما ممکن است مزایای دیگری مانند ثبات فیزیکی، پایداری (بدون استفاده از مواد شیمیایی) و احیا آسان اشیاء را ارائه دهد. به طور کلی، دفن مجدد باید جایگزینی برای روش‌های موجود و یک روش تکمیلی در نظر گرفته شود (González & Salvato, 2019). مطالعات انجام شده، بررسی‌های مقدماتی و محدود بوده و به جای محاسبات کمی، تنها کارکرد و تغییرات را بررسی کرده است. تاکنون نتایج نشان داده است که دفن مجدد و نگهداری اشیاء در کود گیاهی غرقابی امکان‌پذیر است، اما تبدیل محصولات خوردگی و کلرزدایی آن‌ها بسیار کند است. مطالعات بیشتر برای ترکیب این روش با روش‌های دیگر مانند روش الکتروشیمیایی که ممکن است باعث درمان سریع‌تر اشیاء شود، نیاز است. همچنین مطالعاتی برای دستیابی به نتایج محکم‌تر مورد نیاز است که شامل مطالعه اشیاء آهنی از محیط‌های مختلف می‌شود. به عنوان مثال، این احتمال وجود دارد که اشیائی که دارای ترکیبات معدنی Fe(III) هستند به دلیل باکتری‌های احیا کننده آهن، تبدیل سریع‌تری را نشان دهند. در نتیجه، حذف کلر از آکالانیت می‌تواند سریع‌تر از آهن (II) هیدروکسی کلرید باشد. همچنین مطالعاتی در مورد تبدیل محصولات خوردگی مصنوعی و فعالیت میکروارگانیسم‌ها نیز مورد نیاز است (Matthiesen et al, 2022).

۳. تأثیر عوامل مختلف بر موفقیت هر روش قبل، حین و بعد از کلرزدایی

۳.۱. شرایط نگهداری اشیاء قبل از کلرزدایی

در مطالعه صورت گرفته توسط کرگوری و همکارانش (Kergourlay et al, 2010) بر روی اشیاء به دست آمده از محیط دریا، دسته‌ای از اشیاء

تنها برای اشیاء با اندازه محدود کاربرد دارد و تنها مشکلی که در استفاده از این روش مطرح شده است، عدم کاربرد آن برای اشیاء بزرگ و هزینه بالای آن است (González-Pereyra et al, 2013). اخیراً توجه به این روش در جهت توسعه و اصلاح قابلیت‌های دستگاه به منظور انجام مرحله شستشو و خشک کردن در محفظه درمان است (Nasanen et al, 2013)، اما تاکنون مطالعه‌ای در خصوص آن صورت نگرفته است.

۲.۵. کاربرد باکتری‌های موثر در کلرزدایی

اگرچه اغلب میکروارگانیسم‌ها برای میراث فرهنگی مضر تلقی می‌شوند، اما می‌توانند برای حفاظت از آن‌ها مورد استفاده قرار گیرند (Albini et al, 2015). علت ناپایداری اشیاء آهنی وجود یون‌های کلرید در محیط دفن و آسیب‌های ناشی از قرار گرفتن در معرض اکسیژن و رطوبت نسبی بالا پس از حفاری است. در حالی که ترکیبی از درمان‌های شیمیایی و مکانیکی برای حذف یون‌های مضر (کلریدها، گونه‌های حاوی گوگرد) و محصولات خوردگی حجیم مورد استفاده قرار می‌گیرد، این روش‌ها می‌توانند هم برای سلامت حفاظت‌گران خطرناک باشند و هم در نهایت موفقیت محدودی داشته یا به زمان‌های درمان طولانی نیاز داشته باشند. درمان‌های سبز^{۱۱}، جایگزین مناسبی هستند که برای حذف ترکیبات مضر و یا تبدیل آن‌ها به ترکیبات پایدار معدنی استفاده می‌شوند. بنابراین، هزینه و مدت زمان زیاد درمان را کاهش داده و موجب ایمنی و سلامت برای مرمتران خواهد شد. با این حال، درمان‌های سبز در حوزه حفاظت از میراث فرهنگی در حال ظهور هستند و همچنان نیازمند مطالعه بیشتر برای استفاده از آن‌ها است. یکی از باکتری‌های مورد استفاده در این روش سودوموناس^{۱۲} است که موجب جذب آهن شده و محصولات خوردگی آهن را حذف یا تثبیت می‌کند. همچنین در خصوص اشیاء ترکیبی (مانند قطعات آهنی اشیاء چوبی مدفون زیر آب)، باعث استخراج آهن از بستر چوب شده و ممکن است در تثبیت لایه‌های خوردگی قطعات آهن موثر باشد (Jemes et al, 2021). همچنین در مطالعات انجام شده توسط آلبینی و همکاران (Albini et al, 2015) مشخص شده است که باکتری بووریا باسیانی^{۱۳} قادر به جذب و تثبیت کلرید در داخل شبکه میسلی^{۱۴} خود است. در مطالعات بعدی، انواع مختلف باکتری‌ها در محیط‌های مختلف کلریدی مورد آزمون قرار گرفتند تا مناسب‌ترین گونه‌ها از نظر رشد و جذب در یک محیط غنی از کلرید در pH قلیایی انتخاب شوند (Albini et al, 2015). دو سویه باکتری دسولفیتوباکتریوم هافینیس^{۱۵} (سویه‌های TCE1 و LBE) نیز برای کلرزدایی اشیاء آهنی باستانی استفاده شده‌اند. با استفاده از این باکتری‌ها، احیاء آهن حتی بر فازهای محلول Fe(III) و همچنین آکالانیت که مشکل‌سازترین ترکیبات آهن در لایه‌های خوردگی اشیاء آهنی باستانی است، نیز مشاهده شد. با استفاده از باکتری سویه TCE1 لایه‌های بیوژنیک ویوانیت^{۱۶} و مگنتیت به صورت همگن روی سطح آثار باستانی تشکیل شد (Comensoli et al, 2017). قارچ‌های *Meyerozyma sp* و *Saccharomyces cerevisiae* نیز توانایی اتصال غیرفعال یون‌های کلرید به سطح دیواره‌های سلولی قارچی خود را نشان داده‌اند. اما یکی از معایب احتمالی مشاهده شده در استفاده از آن‌ها، ظاهر بصری اشیاء پس از جذب زیستی بود که ممکن است با الزامات زیبایی‌شناسی مرمتران برای اشیاء آهنی باستانی پس از حفاظت مطابقت نداشته باشد. در نهایت، برای درک کامل واکنشی که منجر به تبدیل محصولات خوردگی فعال به ترکیبات شیمیایی پایدارتر می‌شود، تحقیقات بیشتری لازم است (Petrasz et al, 2024).

خوردگی ایجاد می شود را نمی توان ارزیابی کرد و ترک ها و لایه لایه شدن با وجود لایه های خوردگی حجیم، پنهان شده و در داده ها بیان نشده است و مشخص نیست که اشیاء پاک سازی نشده در زیر لایه های خوردگی حجیم چقدر آسیب دیده اند (Pienimäki, 2023). به طور کلی، تأثیر پاک سازی یا عدم پاک سازی اشیاء قبل از کلرزدایی کمتر مورد مطالعه قرار گرفته و همچنان نیازمند مطالعات بیشتری است تا بتوان به طور قطع در مورد چگونگی و ضرورت انجام آن تصمیم گرفت.

این نظریه که آهن II هیدروکسید می تواند منافذ درون لایه های خوردگی را مسدود کند، وجود دارد. چندین نویسنده نگرانی هایی را در مورد امکان تبدیل یون های آهن به آهن هیدروکسید ژل مانند که به عنوان یک مانع برای حذف کلرید از لایه های خوردگی عمل می کند را مطرح کرده اند (Andersen, 2006; Gilberg, 1985; Greiff & Bach, 2000). هدف از خشک کردن کامل اشیاء، حذف ژل آهن II هیدروکسید است که در منافذ به علت خشک شدن و اکسیداسیون اولیه تشکیل و جدا شده است. آزمایش های انجام شده بر روی اشیاء کلرزدایی شده نشان می دهند که میزان حذف کلرید می تواند با خشک شدن اشیاء حین درمان به طور قابل توجهی افزایش یابد (Andersen, 2006). خشک کردن اشیاء حین درمان نتایج هیجان انگیزی به همراه دارد. معمولاً استفاده از محلول های فاقد اکسیژن به عنوان راه حلی برای این مشکل در نظر گرفته می شوند، زیرا حذف اکسیژن از محلول چرخه خوردگی و ایجاد یون های آهن بیشتر را متوقف می کند. علاوه بر این، کمبود اکسیژن در محلول مانع از اکسیداسیون بیشتر آهن II هیدروکسید و تبدیل آن به آهن III هیدروکسید و آهن II اکسی هیدروکسید می شود. با این حال، افزایش سرعت حذف کلرید در محلول های آب اسمز معکوس^{۱۶} مشاهده شده است، در حالی که چنین پدیده ای در محلول های قلیایی اکسیژن دار یا فاقد اکسیژن، مشاهده نشده است. این جای تعجب دارد چرا که براساس آنچه گفته شد، خشک کردن می تواند تداخل را در لایه های خوردگی افزایش دهد (Watkinson & Lewis, 2005b). Lewis, 2005b کلریدها از بخش آندی را نیز افزایش دهد (Pienimäki, 2023). در نهایت آنچه اهمیت دارد نحوه خشک کردن اشیاء در حین درمان و آسیب های احتمالی ناشی از آن است که مورد توجه نبوده و باید مورد مطالعه قرار گیرد.

۳.۳. تأثیر دما بر کلرزدایی

گرم کردن محلول کلرزد تا ۶۰ °C، زمان درمان را حدود یک سوم، بدون افزایش آسیب به اشیاء، کاهش می دهد. اگر هدف، درمان سریع شیء باشد می توان از محلول های با دمای بالا استفاده کرد. محلول سولفیت سدیم قلیایی (NaOH ۰/۵ M و Na₂SO₃ ۰/۵ M) هم در دمای اتاق و هم در ۶۰ °C عملکرد خوبی دارد (Schmidt-Ott & Oswald, 2006). اما نتایج نشان می دهد در روش های کلرزدایی با استفاده از محلول های شیمیایی، گرم کردن محلول موجب خروج بیشتر یون های کلرید از شیء می شود. باید توجه نمود که گرم کردن محلول تنها تا ۶۰ °C انجام شود. البته حذف کامل یون های کلرید از شیء نیازمند دماهای بالاتر است که نمی توان از آن استفاده کرد چرا که حرارت بیشتر موجب تغییرات ساختاری در اشیاء آهنی خواهد شد (Kergourlay et al, 2010). در نتیجه، برای حل این مشکل باید به فاکتورهای دیگر توجه نمود و در صورت امکان آن ها را با دمای مناسب برای درمان اشیاء مورد استفاده قرار داد.

پس از حفاری تحت درمان قرار گرفتند و دسته دیگر به مدت ۲ سال بدون انجام اقدام حفاظتی خاصی در هوا نگهداری شدند. پس از آن دوره، این اشیاء نیز با غوطه وری در محلول NaOH تحت درمان قرار گرفتند. نتایج نشان داد که آهن هیدروکسی کلرید ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) فاز اصلی حاوی کلرید در زمان حفاری است و آکسانیت تنها فاز حاوی کلرید در لایه های خوردگی پس از نگهداری در هوا است. این مطالعه به منظور تعیین تأثیر محصولات خوردگی مختلف دارای یون کلر در درمان (کلرزدایی) و نمایش یک سیستم خوردگی متشکل از هر دو فاز حاوی کلرید $\beta\text{-FeOOH}$ و $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ در طی عملیات آزمایشی غوطه وری در NaOH انجام شده است. نتایج نشان داد این درمان برای محصول خوردگی آهن هیدروکسی کلرید موجود در اشیائی که به تازگی حفاری شده اند، مناسب است در حالی که برای حذف کامل فاز آکسانیت موجود در اشیاء نگهداری شده در هوا، نامناسب بوده و آکسانیت به طور کامل از لایه های خوردگی، چه در دمای محیط و چه در دما ۵۰ °C حذف نشده است. این نتایج نشان دهنده اهمیت نحوه نگهداری اشیاء قبل از کلرزدایی بوده و همچنین مناسب نبودن روش غوطه وری در هیدروکسید سدیم برای کلرزدایی اشیاء نگهداری شده در هوا را نشان می دهد (Kergourlay et al, 2010). در این زمینه، مطالعه دیگری توسط گیلمینوت و همکارانش (Guilminot et al, 2012) انجام شده است که به مقایسه روش های کلرزدایی شیمیایی (غوطه وری در هیدروکسید سدیم یا سولفیت سدیم قلیایی) و الکتروشیمیایی اشیاء آهنی به دست آمده از محیط دریا می پردازد. برخی از پارامترهای مهم، مانند نحوه نگهداری قبل از درمان، دما، ترکیب محلول درمان و خشک شدن پس از درمان، در طول مطالعه برای ارزیابی تأثیر آن ها بر فرایند حذف کلرید، تغییر کردند. سینتیک این درمان ها عمدتاً به خروج کلرید از لایه های خوردگی بستگی دارد. سینتیک کلرزدایی شیمیایی توسط دماهای بالا و در روش الکترولیتی توسط اثر میدان الکتریکی تقویت می شود. احیا محصولات خوردگی در طول درمان الکترولیتی فقط برای اشیائی که قبلاً در هوا نگهداری شده اند، انجام می گیرد. در واقع، نحوه نگهداری اشیاء قبل از درمان در فرایندهای کلرزدایی بسیار مهم است. هرچه اشیاء پس از حفاری (با نگهداری در آب) زودتر درمان شوند، یون های کلرید در هر دو روش غوطه وری شیمیایی و احیاء الکترولیتی بهتر حذف خواهند شد. اما اگر شیء در معرض هوا قرار گیرد، آکسانیت تشکیل می شود و تنها روش الکترولیتی منجر به حذف کامل کلریدها می شود. این تفاوت ها به دلیل تغییراتی است که در محصولات خوردگی در طول نگهداری اتفاق می افتد (Guilminot et al, 2012).

۲.۳. پاک سازی محصولات خوردگی اشیاء قبل از کلرزدایی و خشک کردن اشیاء در حین کلرزدایی

به منظور درک تأثیر پاک سازی رسوبات بر فرایند کلرزدایی، مطالعه ای توسط پینیماک (Pienimäki, 2023) انجام شده است. نتایج نشان داد اشیاء پاک سازی نشده، کمتر آسیب دیده و به نسبت اشیاء پاک سازی شده با استفاده از دمش ساینده، سالم تر هستند. با این حال، باید توجه داشت که هر دو دسته اشیاء به طور مستقیم قابل مقایسه نیستند، زیرا ارزیابی وضعیت همه اشیاء قبل از پاک سازی انجام نشده بود. آسیبی ناشی از پاک سازی در داده ها بیان نشده است و بررسی های انجام شده پس از پاک سازی فیزیکی و درمان نشان می دهد که آسیب به اشیاء در طول کلرزدایی به وجود آمده است. نکته دیگری که باید در نظر داشت این است که از آنجایی که ارزیابی شرایط براساس بررسی چشمی است، تغییراتی که در لایه های

۴.۳. تأثیر وجود یا عدم وجود اکسیژن در محلول کلرزدا

در پژوهشی که توسط کرگورلای و همکارانش (Kergourlay et al, 2018) انجام گرفت به منظور درک تأثیر وجود یا عدم وجود اکسیژن در درمان اشیاء آهنی از محلول‌های NaOH اکسیژن‌دار و فاقد اکسیژن، استفاده شده است. همچنین برای شناخت فرایند تکامل لایه‌های خوردگی متشکل از آهن هیدروکسی کلرید ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)، تغییرات لایه‌های خوردگی در طی درمان بررسی و مشخص شد. نتایج نشان داده است که وجود یا عدم وجود اکسیژن به شدت بر نتایج حاصل تأثیر می‌گذارد. Fe_3O_4 و $\text{Fe}(\text{OH})_2$ در هر دو شرایط پس از حل شدن ماده اصلی تشکیل دهنده لایه خوردگی اولیه ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)، تشکیل شدند. با این حال، تنها در محلول دارای اکسیژن، زنگ سبز کلردار (GR-Cl) دیده شد. سپس این فاز ممکن است در طول مراحل شستشو و خشک کردن به آکسانیت تبدیل شود که حاکی از خطر بالقوه برای اشیاء و خوردگی فعال است. در مقابل، استفاده از یک محلول اکسیژن‌زدایی شده با جلوگیری از تشکیل لایه‌های حجیم حاوی کلرید، ایجاد لایه‌های خوردگی تثبیت شده را فراهم می‌کند. با توجه به تأثیر شرایط بر نتایج کلرزدايي، به حفاظت گران توصیه می‌شود که آثار آهنی باستانی را در صورت امکان در یک محیط اکسیژن‌زدایی شده تثبیت کنند (Kergourlay et al, 2018). البته ایجاد یک محیط فاقد اکسیژن به خصوص برای درمان اشیاء بزرگ دشوار است. آنچه در این مطالعه مورد توجه قرار نگرفته، وجود یا عدم وجود اکسیژن در طول مراحل شستشو و خشک کردن است که باید مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج آن مشخص شود.

۵.۳. ارتباط بین پایداری فیزیکی لایه محصولات خوردگی و موفقیت درمان

در مطالعه انجام شده توسط پارا و همکارانش (Parra et al, 2017)، یک گلوله توپ تاریخی و یک فولاد کم کربن با لایه‌های محصولات خوردگی مصنوعی تحت کلرزدايي الکترولیتی با ولتاژ $1/2 V_{\text{SCE}}$ قرار گرفتند. این اشیاء دارای ساختار فیزیکی متفاوتی قبل از کلرزدايي بودند. نتایج نشان داد کلرزدايي با ایجاد حفره‌ها و ترک‌ها باعث شکست ساختار فیزیکی اولیه در گلوله توپ شده است، در حالی که شکل فیزیکی فولاد کم کربن حفظ شده

و تغییری نکرده است. این نتایج به همراه داده‌های ضریب نفوذ^{۱۷} کلرید (D_{Cl}) نشان داد که خروج کلرید در فولاد کم کربن از لایه‌های سطحی محصولات خوردگی و در گلوله توپ از لایه‌های داخلی بوده است. پس از کلرزدايي، گلوله توپ بالاترین درجه سختی را در آزمون‌های نانوسختی^{۱۸} نشان داد و مقاومت فولاد کم کربن به خوردگی نسبت به گلوله توپ بیشتر شده بود و این به علت ایجاد ترک‌هایی در لایه‌های محصولات خوردگی گلوله توپ و نفوذ اکسیژن به ساختار داخلی آن و درنهایت ناپایداری آن بود. بنابراین، برای کلرزدايي اشیاء، ابتدا باید ساختار فیزیکی اولیه اشیاء تاریخی در نظر گرفته شود تا از ایجاد آسیب‌هایی مانند ناپایداری فیزیکی در برابر خوردگی و سایر خواص مکانیکی که ممکن است در لایه محصولات خوردگی ایجاد شود، جلوگیری شود. حذف کلرید با این روش باعث سخت شدن^{۱۹} لایه‌های محصولات خوردگی شیء، ایجاد تغییرات سطحی و در برخی موارد شکستگی لایه محصولات خوردگی می‌شود. به طور کلی، کلرزدايي مناسب زمانی انجام خواهد شد که به ویژگی‌های ساختاری لایه محصولات خوردگی و خواص الکتروشیمیایی درمان کلرزدايي توجه شود (Parra et al, 2017).

۶.۳. تعیین ارتباط بین فازهای تشکیل دهنده شیء و کلرزدايي

فازهای تشکیل دهنده شیء بر میزان خوردگی و جذب کلرید از محیط اطرافشان تأثیر می‌گذارند. وجود سرباره‌ها در آهن کار شده نیز نقش مهمی در جذب کلرید و همچنین کلرزدايي اشیاء دارد، چرا که سرباره به عنوان مانعی در جذب کلرید به آهن عمل کرده و همچنین در کلرزدايي نیز ممکن است موجب دسترسی ناکافی محلول کلرزا به تمامی قسمت‌ها شود. برای مشخص شدن این ارتباط، در مطالعه‌ای میخ‌های دو منطقه با میزان سرباره متفاوت مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان داد میزان سرباره در میخ‌های ویلیامزبورگ^{۲۰} بیشتر از میخ‌های کاترلئون^{۲۱} است. میانگین میزان کلرید میخ‌های کاترلئون به طور متوسط، تقریباً ۲ برابر بیشتر از میخ‌های ویلیامزبورگ است. در نتیجه، میخ‌های کاترلئون دارای محصولات خوردگی ضخیم‌تر و ترک‌های شعاعی گسترده‌تری نسبت به میخ‌های ویلیامزبورگ هستند. به طور کلی، رابطه یا همبستگی واضحی بین درصد سرباره، کلرید و اکسیژن مصرفی پس از درمان با سولفیت سدیم قلیایی برای میخ‌های

جدول ۱. مرحله بعد از کلرزدايي و تأثیر آن بر تشکیل لایه‌های مختلف، مزایا و معایب

Table 2. The post-dechlorination stage and its effect on the formation of different layers, advantages and disadvantages

مرحله بعد از کلرزدايي و تأثیر آن بر تشکیل لایه‌های مختلف	مزایا	معایب	منابع
شستشو	حذف رسوب اکسیدی نامحلول، پودر فلزی، کلریدهای باقی‌مانده و تمام باقی‌مانده‌های شیمیایی با استفاده از آب یون‌زدایی‌شده یا دیونیزه اکسیژن‌دار	زنگ زدگی آهن، نیاز به زمان زیاد برای اشیاء بزرگ (دو تا چهار هفته شستشو)، مصرف اکسیژن با سرعت بیشتر، وجود میکروتُرک‌های شعاعی قابل توجه در لایه‌های محصولات خوردگی و خوردگی پس از درمان	(Nordgren, 2017), (Hamilton, 1999), (Kergourlay et al, 2018).
عدم شستشو	مصرف اکسیژن با سرعت کمتر، عدم وجود میکروتُرک‌های شعاعی در لایه‌های محصولات خوردگی و پایداری پس از درمان	حضور رسوب اکسیدی نامحلول، پودر فلزی، کلریدهای باقی‌مانده و تمام باقی‌مانده‌های شیمیایی بر سطح اشیاء	

پوشش دهنده ای حذف شود، به جز موم های خاصی که بالاتر از نقطه جوش آب، گرم می شوند. در این زمان، خشک کردن یک مرحله اختیاری است. خشک کردن شیء را می توان با حرارت دادن، در خلاء، در الکل و یا استون ترکیب شده با آب انجام داد:

- خشک کردن توسط حلال ها: برای اجسام صاف، حلال ها برای خشک کردن سطح اشیاء کافی است.
- خشک کردن در آون: اجسام به مدت ۲۰ ساعت در آون با دمای 50°C قرار می گیرند.
- خشک کردن با پلاسما: گرم کردن در دمای پایین (80°C) با پلاسما به مدت ۱۰ ساعت بهترین روش است زیرا می توان سطح شیء را قبل از فرآیند حفاظت، غیرفعال کرد.
- سیلیکاژل: ماده مهمی است که رطوبت را در زمان نگهداری آهن کنترل می کند.

استفاده از حلال های قابل ترکیب با آب مانند اتانول^{۲۶}، متانول^{۲۷}، ایزوپروپانول^{۲۸} یا استون^{۲۹} برای خشک کردن اشیاء آهنی تاریخی پیشنهاد شده است. ایزوپروپانول توصیه می شود زیرا غیرسمی است، نقطه اشتعال بالاتری دارد و بوی بدی ندارد. اتانول و استون به همان اندازه مؤثر و یا حتی مؤثرتر هستند، اما با توجه به معایب آن ها (نقطه اشتعال پایین تر و بوی بد) توصیه نمی شود. هر یک از این حلال ها بر مشکلات خشک شدن سریع شیء در هنگام قرار گرفتن در معرض هوا و اکسید شدن آن غلبه کرده و می توانند بر روی اشیاء با هر اندازه ای استفاده شوند. همچنین برای اشیائی که مغز فلزی کمی از آن ها باقی مانده است، خشک کردن در یک محیط بدون اکسیژن، مانند الکل ها، برای جلوگیری از خوردگی فلز باقی مانده و اکسید شدن ترکیبات آهن ضروری است. هر دو واکنش باعث انبساط و جدا شدن اشیاء از لایه های اکسید می شوند. الکل ها همچنین این مزیت را دارند که حذف کلریدهای محلول و آب باقی مانده در اشیاء را افزایش می دهند. علاوه بر این، تمام لکه ها و ویژگی های نامطلوب را می توان با مسواک زدن در حالی که اشیاء هنوز در الکل هستند، پاک کرد (Ahmed, 2011). اما با توجه به مطالعات انجام شده بعدی، خشک کردن در هوا باعث اکسیداسیون سریع $\text{Fe}(\text{OH})_2$ به فروکسی هیت $(\delta\text{-FeOOH})^{30}$ می شود و همچنین اگر جسم خیلی سریع خشک شود (خشک شدن در الکل)، باعث تنش و جدایی محصولات خوردگی می شود. در نهایت، $\text{Fe}(\text{OH})_2$ در مراحل بعدی کلرزدایی به گوئیتیت و فروکسی هیت، اکسید می شود. گوئیتیت به احتمال زیاد در طول درمان شکل می گیرد، زیرا تشکیل آن به اکسیداسیون آهسته تر نیاز دارد. فروکسی هیت در طول خشک شدن اشیاء تشکیل می شود، زیرا تشکیل آن به اکسیداسیون سریع نیاز دارد. در نتیجه، لایه زنگ نهایی اطراف مغز فلزی پس از خشک کردن عمدتاً از فازهای فروکسی هیت تشکیل شده است که ناشی از اکسیداسیون سریع $\text{Fe}(\text{OH})_2$ است. گوئیتیت با جریان اکسیژن متوسط و مگنتیت با جریان اکسیژن کم و دمای بالا (50°C) تشکیل می شوند. مگنتیت همچنین می تواند در 25°C ، به شرطی که جریان اکسیژن به اندازه کافی کم باشد، تشکیل شود. ویژگی و خواص لایه های خوردگی آهن درمان شده (چسبندگی به سطح آهن، خواص مکانیکی، ترک ها و منافذ) لزوماً مرتبط با تشکیل و فرآیندهای اکسیداسیون $\text{Fe}(\text{OH})_2$ است. این فرآیندها ممکن است به شدت به روش خشک کردن مورد استفاده در پایان درمان بستگی داشته باشد. علاوه بر این، تبدیل $\text{Fe}(\text{OH})_2$ به فازهای FeOOH لزوماً با کاهش حجم همراه است. به عنوان مثال، حجم مخصوص برای گوئیتیت $21 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ و برای $\text{Fe}(\text{OH})_2$ برابر با $26 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ است. اکسیداسیون سریع $\text{Fe}(\text{OH})_2$

ساخته شده از آهن کار شده مورد مطالعه وجود نداشت. در نتیجه، برای غلبه بر محدودیت های تجزیه و تحلیل سرباره ها به منظور ارزیابی تأثیر آن بر نرخ خوردگی و نوع محصولات خوردگی پس از حفاری و میزان یون های کلرید موجود در اشیاء در شرایط محیطی یکسان، مطالعات بیشتری مورد نیاز است (Nordgren, 2017). این مطالعات می تواند با هدف ارزیابی مصرف اکسیژن آهن کار شده باستانی که با روش های کلرزدایی مانند احیا الکترولیتی یا سدیم هیدروکسید اکسیژن زدایی شده درمان شده است، انجام گیرد و تأثیر آن بر یون های کلرید باقی مانده در اطراف سرباره ها و بخش فلزی و لذا خوردگی مشخص شود و با این مطالعه مقایسه گردد. همچنین می توان از کلرزدایی با روش سیالات زیر بحرانی در دمای پایین نیز استفاده کرد، چرا که دمای معمول این روش (180°C) ممکن است فازهای سیلیکات را به شدت قابل حل کرده و در نتیجه سرباره های سیلیکات این گروه از اشیاء را که در داخل محلول درمان قرار گرفته اند، حذف کرده و در نتیجه جسم را از نظر متالورژیکی دچار تغییر کند. همچنین ترکیبات دیگر آهن های باستانی مانند انواع چدن ها نیز در میزان خوردگی و جذب کلرید، رفتار متفاوتی دارند و بهتر است مورد توجه و مطالعه قرار گیرند.

۷.۳. مرحله شستشو و خشک کردن بعد از کلرزدایی و تأثیر آن بر تشکیل لایه های مختلف

پس از هرگونه عملیات حفاظتی (الکتروشیمیایی، الکترولیتی یا شیمیایی) لازم است رسوب 32 اکسیدی نامحلول، پودر فلزی، کلریدهای باقی مانده و تمام باقی مانده های شیمیایی با شستشو حذف شوند. پس از اینکه مشخص شد میزان کلرید شیء در محلول کاهش یافته است و با تعویض محلول، میزان کلرید آن دیگر افزایش نمی یابد، درمان پایان یافته و شستشو آغاز می شود (Kergourlay et al, 2018). شیء در آب قرار می گیرد و با چندین مرتبه استفاده از آب سرد و آب داغ به طور متناوب شستشو داده می شود تا محلول های الکترولیت و کلریدهای باقی مانده آن حذف شود. با شستشو در آب جوش، سطح فلز اکسید شده و سیاه رنگ می شود که ظاهر دلپذیری را بر سطح شیء ایجاد می کند. در طی شستشو، ممکن است آهن در آب یونیزه زنگ بزند. با افزودن اسید گلوکونیک^{۳۳}، گلوکونات سدیم^{۳۴} یا گلوکوهیتانات سدیم^{۳۵} می توان از این امر جلوگیری کرد، گلوکونات ها به عنوان بازدارنده خوردگی در هنگام شستشو عمل می کنند و در طول خشک کردن با حلال، حرارت یا خشک کردن در هوا به این ویژگی ادامه می دهند (Hamilton, 1999). اگرچه شستشو بعد از کلرزدایی اشیاء لازم است، اما تفاوت بسیاری بین مصرف اکسیژن اشیاء با توجه به اینکه آیا آن ها بعد از درمان شسته شده اند یا شسته نشده اند، وجود دارد. اطلاعات مفیدی در مورد ارزش شستشو پس از درمان اشیاء با سولفیت سدیم قلیایی وجود دارد (جدول ۱). این نتایج نشان می دهد که هر شستشوی طولانی باید یک فرآیند کنترل شده باشد که طی آن آهن دچار آسیب و خوردگی نشود. ترک شعاعی می تواند در نتیجه شستشو شیء در نواحی که امکان خوردگی وجود دارد، ایجاد شود و به خوردگی پس از درمان بینجامد (Nordgren, 2017). در نتیجه شیوه شستشو دارای اهمیت بسیاری می باشد.

پس از حذف کلرید و شستشو، خشک کردن اصولی اشیاء اغلب نادیده گرفته می شود، اما در واقع، یکی از مهم ترین مراحل است. هدف از خشک کردن حذف محلول شستشو از لایه های محصولات خوردگی است (Kergourlay et al, 2018). خشک شدن مناسب تنها در صورتی انجام می گیرد که حذف مایع از داخل به سمت سطح، پیوسته باشد (Stambolov, 1985). پس از شستشو، رطوبت جذب شده در شیء باید قبل از کاربرد هر نوع ماده

و تثبیت می‌شوند، اما تأثیر دقیق چنین فرآیندهایی بر اشیاء باستانی و لایه‌های خوردگی آن‌ها هنوز به طور کامل شناخته نشده است (Memet, 2017; Schaefer, 2008). به طور کلی، حذف محلول‌ترین کلرید (کلرید آزاد) به شکل صحیح، بیشترین تأثیر را در کاهش نرخ خوردگی دارد. بر این اساس، کلرزدایی اشیاء فلزی برای تقویت و پایداری آن‌ها یک گزینه ارزشمند را برای کاهش نرخ خوردگی ارائه می‌دهد که باید طول عمر شیء را افزایش دهد (Nordgren, 2017; Rimmer et al, 2013). گرچه هیچ عملیات درمانی به طور ۱۰۰٪ کلرید موجود در شیء را حذف نمی‌کند، کلرزدایی شیمیایی و الکتروشیمیایی باعث کاهش بسیار قابل توجهی در محتوای کلرید می‌شوند. همچنین هنوز نمی‌توان کاملاً مطمئن بود که در یک شیء باستانی درمان شده، هیچ یون کلریدی باقی نمانده است و این عمل پیچیده و چالش برانگیز بوده و ممکن است در آینده باعث خوردگی شیء شود (Dillmann, 2007; Hamilton, 1997). بنابراین، می‌توان بیان نمود که اگرچه کلرزدایی اشیاء فلزی باستانی باعث کاهش غلظت کلرید آن‌ها شده و پایداری شیء را افزایش می‌دهد، ولی بهتر است نرخ خوردگی اشیاء پس از درمان اندازه‌گیری شود. کاهش نرخ خوردگی اشیاء پس از درمان را می‌توان با استفاده از تغییر وزن یا میزان مصرف اکسیژن آن‌ها مشخص نمود. برای تعیین میزان تأثیر حذف یون‌های کلرید بر نرخ خوردگی اشیاء فلزی باستانی درمان شده می‌توان آن‌ها را با اشیاء درمان نشده از همان محیط‌های باستانی مقایسه کرد. در برخی موارد ممکن است به علت وجود بعضی از عوامل، رابطه مشخصی بین میزان کلر و اکسیژن مصرفی وجود نداشته باشد و باعث ایجاد خطا در تعیین نرخ خوردگی اشیاء پس از درمان شود (Nordgren, 2017). در نتیجه مطالعات بیشتری در این خصوص مورد نیاز است.

۶. نتیجه‌گیری

به حداقل رساندن خوردگی آهن پس از حفاری و حذف کلریدها نگرانی ویژه‌ای را برای حفاظت گران آثار تاریخی ایجاد کرده است و از این رو متخصصان همواره در تلاش هستند با روش‌های مختلف کلرزدایی این مشکل را برطرف کنند. سیر تکامل روش‌های کلرزدایی در جهت نوآوری و یا بهبود عملکرد روش‌ها بوده است و تا حد زیادی روش‌های مورد استفاده، جدید و کارآمدتر شده‌اند. بررسی منابع نشان داد که علی‌رغم نوع روش کلرزدایی، فاکتورهای تأثیرگذار بسیاری نیز مورد بررسی قرار گرفته است و معایب و مزایای این روش‌ها تا حدی مشخص شده است. همچنین مطالعات انجام شده در خصوص کلرزدایی اشیاء بزرگ، ترکیبی و غیر قابل حمل و شیوه درمان آن‌ها و تعیین میزان کلرید باقیمانده در اشیاء پس از درمان با توجه به مصرف اکسیژن محلول مورد نقد و بررسی قرار گرفته است. اما با وجود تمامی تحقیقات انجام شده، هنوز به یک راه حل ایده‌آل برای درمان و حفاظت آهن‌های تاریخی پس از حفاری و حل مشکل خوردگی ناشی از حضور ترکیبات کلریدی در این آثار دست پیدا نشده است. تمام روش‌های فعلی دارای عوارض جانبی هستند و هیچ کدام ثبات شیء را به صورت صد در صد تضمین نمی‌کنند. البته درمان زیر بحرانی کارایی فوق‌العاده‌ای را در کلرزدایی اشیاء آهنی تاریخی نشان داده است، هرچند این روش نیز همچنان نیازمند بررسی بیشتر است و برای اشیاء ترکیبی و بزرگ، کارایی ندارد. یکی از ویژگی‌های بسیار مهم در استفاده از یک روش کلرزدایی این است که آن روش برای تمامی اشیاء با ترکیبات مختلف و با ابعاد متفاوت کاربرد داشته باشد. در نتیجه به بررسی‌های بیشتری در خصوص بهبود روش‌های شناخته شده و یا کاربرد روش‌های جدید در کلرزدایی نیاز است.

باعث تغییر ناگهانی حجم شده و ممکن است تنش و سپس ترک را در داخل لایه‌های خوردگی ایجاد کند (Kergourlay et al, 2011; Guilminot et al, 2012). قرار گرفتن شیء در معرض هوا اجتناب ناپذیر است، به ویژه هنگام خشک شدن با حرارت (کوره یا لامپ مادون قرمز). همچنین خشک شدن شیء در کوره‌های فاقد اکسیژن مشکل‌ساز است (استفاده از گلوکونات‌ها در شستشو می‌تواند در اینجا برای جلوگیری از خوردگی مفید باشد)، چرا که ابعاد اشیاء متغیر است و تهیه این کوره‌ها برای اشیاء بزرگ مشکل و پرهزینه خواهد بود. همچنین لامپ‌های مادون قرمز روی اشیاء متراکم چندان موثر نیستند و آماده‌سازی کوره‌ها یا محفظه‌های فاقد اکسیژن برای قرار دادن اشیاء بسیار بزرگ هزینه‌بر است. با توجه به آنچه که گفته شد عملیات شستشو و خشک کردن نیز دارای اهمیت بسیاری برای کنترل خوردگی بعد از پایان کلرزدایی بوده که کمتر مورد توجه قرار گرفته است. اخیراً حفاظت گران در تلاشند روش سیالات زیر بحرانی به کار گرفته شده برای کلرزدایی اشیاء را توسعه داده و با اصلاح قابلیت‌های دستگاه، مرحله شستشو و خشک کردن را نیز با این روش و در محفظه درمان انجام دهند (Nasanen et al, 2013) که تاکنون مطالعه‌ای در خصوص آن صورت نگرفته است.

۴. کلرزدایی اشیاء بزرگ، ترکیبی و غیر قابل حمل و شیوه درمان

مطالعات زیادی جهت کلرزدایی اشیاء بزرگ و ترکیبی (فلز و چوب) انجام شده است. کلرزدایی این اشیاء با روش غوطه‌وری شیمیایی هم به علت ابعاد بزرگ آن‌ها و همچنین وجود بخش آلی در آن‌ها، مشکلات زیادی به دنبال دارد. حفاظت گران همواره در تلاش بوده‌اند از روش‌های موثرتر و مناسب‌تر برای کلرزدایی این اشیاء استفاده کنند. یکی از مطالعات انجام شده در این زمینه که توسط سیووا و همکارانش (Siova et al, 2023) انجام شده است، استفاده از درمان ترکیبی با استفاده از روش الکتروشیمیایی و یک محیط متخلخل (اسفنج) برای کلرزدایی اشیاء ترکیبی به دست آمده از محیط دریا است. این مطالعه با هدف تعیین پارامترهای مناسب برای چگالی جریان، مدت زمان و استفاده از محیط متخلخل در کلرزدایی انجام شده است. نتایج نشان داد که تغییر ۲۴ ساعته هر محیط متخلخل آغشته به محلول قلیایی (هیدروکسید سدیم) و استفاده از توری فولادی زنگ نزن بهترین روش برای کلرزدایی این اشیاء است. این روش الکتروشیمیایی، کم هزینه و سریع است و می‌تواند برای حفاظت از اشیاء آهنی بزرگ در محل (مانند محیط دریایی و یا نزدیک یک محیط دریایی) با استفاده از مواد کمتر نسبت به روش‌های کلرزدایی سنتی استفاده شود. استفاده از اسفنج برای حذف یون‌های کلرید در مقایسه با غوطه‌وری کامل در محلول قلیایی، ضعیفتر است و حجم کمتری از محلول قلیایی را به نسبت غوطه‌وری کامل شیء نیاز دارد. عملکرد روش الکتروشیمیایی با افزایش چگالی جریان بهتر می‌شود. اگرچه این روش دارای مزایای بسیاری می‌باشد، تحقیقات تجربی بیشتری برای تعیین پارامترهای اضافی برای روش پیشنهادی به منظور دستیابی به کلرزدایی سریع، اقتصادی و موثر سازه‌های فلزی که از محیط دریایی به دست آمده‌اند یا در نزدیکی آن قرار دارند، مورد نیاز است (Siova et al, 2023; Batis et al, 2015).

۵. تعیین میزان کلرید باقی مانده در اشیاء پس از کلرزدایی با توجه به مصرف اکسیژن محلول

بسیاری از فلزات باستانی با روش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی کلرزدایی

می شوند. این ترک ها و تخلخل ها علی رغم بهبود فرایند درمان، موجب مصرف اکسیژن پس از درمان می شوند و بر پایداری جسم تاثیر گذارند.

در نهایت می توان بیان نمود که با گذشت زمان، اشیاء دارای یون های کلرید، مستعد خوردگی سریع پس از حفاری بوده و خوردگی در آن ها ادامه می یابد. اشیاء درمان شده نیز گاهی به دلیل حضور خوردگی فعال، به طور مرتب تحت درمان مجدد قرار می گیرند. به تعویق انداختن درمان به امید یک پیشرفت احتمالی در آینده، انتخاب مناسبی نیست. چرا که خوردگی هرگز متوقف نمی شود. از این رو، همواره باید تلاش کرد با توجه به مطالعات انجام شده در حوزه کلرزدایی آهن های باستانی، خلاء های موجود را بررسی کرده و مورد توجه قرار داد و تا حد امکان برطرف کرد تا در نهایت بتوان موجب ثبات هرچه بیشتر اشیاء آهن باستان شناسی شد.

پی نوشت

1. Weeping iron
2. <http://nautarch.tamu.edu/class/anth605/File10b.htm#Sodium>
3. Ultrasonic
4. Washing
5. Fusibility
6. Electrolysis
7. Ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA)
8. Biodegradability
9. Subcritical fluids
10. Bio-based treatments
11. Seudomonas
12. Beauveria bassiana
13. Mycelial network
14. Desulfitobacterium hafniense
15. Vivianite
16. Reverse-osmosis water (ROW)
17. Diffusion coefficient
18. Nanohardness tests
19. Stiffen
20. Williamsburg
21. Caerleon
22. Sludge
23. Gluconic acid
24. Sodium gluconate
25. Sodium glucoheptanate
26. Ethanol
27. Methanol
28. Isopropanol
29. Acetone
30. Feroxyhyte

کلرزدایی زمانی بهبود می یابد که بتوان در صورت امکان تمامی فاکتورها را با هم مورد توجه قرار داد و موجب تبدیل کامل محصولات خوردگی فعال به محصولات خوردگی پایدار شد. فاکتورهای موثر عبارتند از:

۱. زمان: بهتر است اشیاء سریعاً پس از حفاری کلرزدایی شوند یا در شرایط کنترل شده قرار گرفته تا از تبادلات محصولات خوردگی آن ها جلوگیری شود و در نهایت درمان شوند.
۲. دمای بالا برای احیاء کامل خوردگی های کلریدی به دیگر محصولات خوردگی غیرفعال نیاز است که تاکنون تنها در صورت وجود کنترل فشار می توان از این دماها استفاده کرد چرا که موجب تغییر در ریزساختار اشیاء خواهد شد و همین امر موجب غیراستفاده بودن این روش برای اجسام با ابعاد بزرگ است که نیازمند تدبیر نوین است.
۳. نبود اکسیژن در طی کلرزدایی می تواند از تشکیل محصولات واسطه و مخرب جلوگیری کرده و در نهایت موجب پایداری بیشتر شیء پس از کلرزدایی می شود.
۴. پاک سازی اشیاء قبل از درمان و خشک کردن اشیاء در حین درمان موثر است و باید به نحوه انجام آن توجه شود چرا که این مراحل به خودی خود می توانند باعث آسیب به شیء شوند.
۵. فازهای تشکیل دهنده شیء نیز در جذب کلرید، نوع محصولات خوردگی و فرایندهای تشکیل محصولات خوردگی و همچنین میزان موفقیت کلرزدایی موثر است و باید به طور دقیق مورد بررسی قرار گیرد.
۶. وضعیت لایه های محصولات خوردگی شیء دارای اهمیت است و بر میزان موفقیت درمان تاثیر می گذارد. روش درمان اشیاء باید با توجه به ضخامت و پایداری فیزیکی لایه های محصولات خوردگی انجام شود.
۷. شستشو و شیوه خشک کردن شیء پس از کلرزدایی تاثیر بسزایی در پایداری آن پس از درمان دارد. شستشو یا عدم شستشو با توجه به نوع ماده مصرف شده برای کلرزدایی باید انجام گیرد. خشک کردن آهسته یا سریع موجب آسیب به لایه های خوردگی می شود و باید کنترل شده باشد. همچنین با توجه به آنچه گفته شد، استفاده از مواد و روش های مختلف در کلرزدایی با وجود معایب و مزایای آن ها موجب بهبود و پیشرفت کلرزدایی شده است. تحقیقات بیشتر می تواند با تمرکز بر استفاده از مواد جدید یا ترکیب مواد و روش های موجود با فاکتورهای موثر انجام گیرد.

می توان پیشنهاداتی را جهت پژوهش های آتی به شرح زیر ارائه کرد:

۱. روش سیالات زیربحرانی روشی بسیار موثر بوده و می تواند تا مرحله شستشو و خشک شدن جسم ادامه یابد و از آسیب های احتمالی که در این مراحل ممکن است ایجاد شود، جلوگیری کند.
۲. دفن مجدد اشیاء روشی طبیعی و کارآمد در کلرزدایی اجسام است، اما برای تکمیل درمان به زمان طولانی نیاز است. با ترکیب یکی از مواد کلرزدا در خاک می توان سرعت درمان و همچنین موفقیت درمان را بهبود بخشید. همچنین می توان با ترکیب یکی از فاکتورهای موثر مانند دما موجب موفقیت بیشتر درمان شد.
۳. در درمان اشیاء ترکیبی با میزان یون کلرید زیاد می توان از ترکیب مواد و روش های مختلف با اسفنج ها استفاده کرد و میزان موفقیت درمان را بررسی نمود.
۴. مقایسه مواد و روش های کلرزدایی مختلف قابل توجه است چرا که هر کدام از آن ها موجب ترک و تخلخل متفاوت در ساختار اجسام

References / منابع

- Cuvillier, L., Passaretti, A., Guilminot, E., & Joseph, E. (2023). Testing of the siderophore deferroxamine amended in hydrogels for the cleaning of iron corrosion. *The European Physical Journal Plus*, 138(6), 569. <https://doi.org/10.1140/epjp/s-023-13360-04159y>.
- Dalard, F., Gourbeyre, Y., & Degrigny, C. (2002). Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current. *Studies in Conservation*, 47, 117–121.
- Daniel, D., Holland, L., & Pascoe, W. (1979). Gas plasma reactions for the conservation of antiquities. *Studies in Conservation*, 24, 1–6.
- Degrigny, C., & Spiteri, L. (2004). Electrochemical monitoring of marine iron artifacts during their storage and stabilization in alkaline solutions. *Proceedings of Metal, National Museum of Australia, Canberra, ACT, 4–8 October 2004*, Published by the National Museum of Australia. p. 315.
- Degrigny, C., Langh, R., Joosten, I., & Ankersmit, B. (2007). Use of electrochemical techniques in metal conservation, interim meeting of the ICOM-CC Metal WG, Amsterdam, ed. Christian Degrigny, Langh, R., Joosten, I., Ankersmit, B., Amsterdam: Rijksmuseum Amsterdam, *Metal 2007*, p. 47–54.
- Dillmann, P., Béranger, G., Piccardo, P., & Mathiesen, H. (2007). *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction of long-term behaviour* (EFC 48). Woodhead Publishing.
- Drews, M., González-Pereyra, N. and Cook, D. (2014). The transformation of iron oxides, oxyhydroxides and corrosion products by subcritical water treatment. In: Hyslop, E., et al. eds. *Metal 2013: Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group*. Edinburgh, 20–16 September 2013. Edinburgh: Historic Scotland and International Council of Museums, pp. 111–118.
- Doménech-Carbó, A., (2010). Electrochemistry for conservation science, J. *Solid state electrochem.*, 14: pp. 349–351.
- Fontaine, C., Lemoine, S., Pelé-Meziani, C., & Guilminot, E. (2022). The use of gels in localized dechlorination treatments of metallic cultural heritage objects. *Heritage Science*, 117, (1)10. <https://doi.org/10.1186/s-00752-022-40494z>.
- Frydendahl, J., Andersen, L. B., Wiinblad, T., Carré, C., Dillmann, P., Neff, D., & Matthiesen, H. (2022). A simple treatment system for the deaerated desalination of archaeological iron. *Poster presented at Metal :2022 10th Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working*
- Ahmed, S. M. S. (2011). *Conservation methods of iron artifacts recovered from the marine environment*. Doctoral dissertation, National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Department of Material Science.
- Albini, M., Comensoli, L., Brambilla, L., Domon Beuret, E., Kooli, W., Mathys, L., Letardi, P., & Joseph, E. (2015). Innovative biological approaches for metal conservation. *Materials and Corrosion* 67. doi: 10.1002/maco.201408168 .
- Andersen, Lars Brock (2006), 'Desalination of archaeological iron artefacts after D.C. Mode Hydrogen Plasma Treatment', *Archaeological Metal Finds - From Excavation to Exhibition* (Mannheim, Germany).
- Askey, A., Lyon, S., Thompson, G., Johnson, J., Wood, G., Cooke, M & Sate, P. (1993). The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride. *Corrosion Science*, 34, 233–247.
- Batis, G., Zacharopoulou, A., Zacharopoulou, E., Siova, H., Argyropoulos, V. (2015). Dechlorination of large marine iron artifacts using a novel technique involving impressed current. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 62, 259–269.
- Coelho, J. C., Oliveira, C. M., Carvalho, M. D., Fonseca, I.T.E. (2014). The efficiency of electrochemical methods for the removal of chloride ions from iron marine archaeological objects: A comparative study. *Materials and Corrosion*. 65, 38–44.
- Comensoli, L., Maillard, J., Albini, M., Sandoz, F., Junier, P., & Joseph, E. (2017). Use of bacteria to stabilize archaeological iron. *Applied and Environmental Microbiology*, 83(9), e03478–16.
- Cornell, R. M., & Giovanoli, R. (1988). Acid dissolution of akaganeite and lepidocrocite: The effect on crystal morphology. *Clays and Clay Minerals*, 36(5), 385–390.
- Cuvillier, L., Passaretti, A., Raimon, A., Dupuy, V., Guilminot, E., & Joseph, E. (2022). Exploiting biologically synthesized chelators in conservation: Gel-based bio-cleaning of corroded iron heritage objects. In *Proceedings of the Metal 2022 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, Helsinki, Finland, 9–5 September 2022; Mardikian, P., Näsänen, L., Arponen, A., Eds.; International Councils of Museums Committee for Conservation: Helsinki, Finland, 2022; pp. 25–34.

- stabilisation of archaeological iron artefacts. *Corrosion and Materials Degradation*, 2(2), 274–292. <https://doi.org/10.3390/cmd2020015>.
- Keene, S., & Orton, C. (1985). Stability of treated archaeological iron: An assessment. *Studies in Conservation*, 30: 136–142.
- Kergourlay, F., Guilminot, E., Neff, D., Rémazeilles, C., Reguer, S., Refait, P., Mirambet, F., Foy, E., & Dillmann, P. (2010). Influence of corrosion products nature on dechlorination treatment: Case of wrought iron archaeological ingots stored two years in air before NaOH treatment. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(5), 407–413.
- Kergourlay, F., Rémazeilles, C., Neff, D., Foy, E., Conforto, E., Guilminot, E., Reguer, S., Dillmann, P., Nicot, F., Mielcarek, F., Rebiere, J., & Refait, P. (2011). Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater. *Corrosion Science*, 53, 2474–2483.
- Kergourlay, F., Réguer, S., Neff, D., Foy, E., Picca, F. E., Saheb, M., Hustache, S., Mirambet, F., & Dillmann, P. (2018). Stabilization treatment of cultural heritage artefacts: In situ monitoring of marine iron objects dechlorinated in alkali solution. *Corrosion Science*, 132, 21–<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.028>
- Krcma, F., Raskova, Z., Klima, M., & Kousal, J. (2007). Characterization of plasma chemical treatment of archaeological artefacts. Treatment of Archaeological Artifact, <http://www.phys.tue.nl/FLTPD/poster/krcma1.pdf>.
- Matthiesen, H., Frydendahl, J., Andersen, L. B., Wiinblad, T., Carré, C., Dillmann, P., & Neff, D. (2022). *Natural conservation of archaeological iron. Poster presented at Metal 10 :2022th Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, Helsinki, 5–9 September 2022.
- Memet, J. (2008). Conservation of underwater cultural heritage: Characteristics and new technologies. *Museum International*, No. 240, Vol. 60, No. 4.
- Näsänen, L. M. E., González-Pereyra, N. G., Crettéa, S. A., & DeViviés, P. (2013). The applicability of subcritical fluids to the conservation of actively corroding iron artifacts of cultural significance. *The Journal of Supercritical Fluids*, 79, 289–298.
- Nordgren, E., Goncalves, P., Shindelholz, E., Brossia, C. S., & Yunovich, M. (2007). Use of electrochemical techniques in metal conservation. In *Metal 07, Book 3: Interim Meeting of the ICOM-CC Metal WG*. Amsterdam, 17–21 September 2007; Degriigny, C., VanLangh, R., Joo Group, Helsinki, Finland, 5–9 September 2022.
- Gilberg, M. R. (1985). *The storage of archaeological iron under deoxygenated conditions. ICOM Committee for Conservation Metals Working Group Newsletter*, 1, 3.
- Giraud, T., Gomez, A., Lemoine, S., Pelé-Meziani, C., Raimon, A., Guilminot, E. (2021). Use of gels for the cleaning of archaeological metals: Case study of silver-plated copper alloy coins. *Journal of Cultural Heritage*, 52, 73–83.
- Greiff, S., & Bach, D. (2000). *Eisenkorrosion und natriumsulfidentsalzung: Theorie und Praxis. Arbeitsblätter für Restauratoren*, 33(2), 319–339.
- Graedel, T. E., & Frankenthal, R. P. (1990). Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere. *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 2385–2394.
- González-Pereyra, N., Näsänen, L., & Cretté, S. (2013). From rivets to composites – ten years of subcritical research. In Ewan H, et al. (Eds.), *Interim meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, (Edinburgh, United Kingdom: Historic Scotland)*, 201–06.
- González, K. S., & Salvato, M. (2019). Pictures speak for themselves: Case studies proving the significance and affordability of X-ray for archaeological collections. In *New life for archaeological collections, edited by Rebecca Allen and Ben Ford*. pp. 226–244. Society for Historical Archaeology and the University of Nebraska Press: Lincoln, Nebraska.
- Guilminot, E., Neff, D., Rémazeilles, C., Reguer, S., Kergourlay, F., Pelé, C., Dillmann, P., Refait, P., Nicot, F., Mielcarek, F., Huet, N., & Rebière, J. (2012). Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater. *Studies in Conservation*, 57(4), 227–36.
- Guilminot, E. (2023). The use of hydrogels in the treatment of metal cultural heritage objects. *Gels*, 9(3), 191. <https://doi.org/10.3390/gels9030191>.
- Hamilton, D. (1997). *Basic methods of conserving underwater archaeological material culture*. Nautical Archaeology Program, Department of Anthropology, Texas A&M University.
- Hamilton, D. L. (1999). *Methods of conserving archaeological material from underwater sites: Metal conservation, preliminary steps* (pp. 38–47). <http://nautarch.tamu.edu/class/anth605/File10b.htm#Sodium>
- James, S., & Joseph, E. (2021). Microbial-driven

- chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μ -XRD and μ -XANES. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240(1), 500–04.
- Reguer, S., Dillmann, P., & Mirambet, F. (2007a). Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases. *Corrosion Science*, 49 (6), 2726–44.
- Reguer, S., Neff, D., Bellot-Gurlet, L., & Dillmann, P. (2007b). Deterioration of iron archaeological artefacts: Micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(4), pp. 389-397.
- Rimmer, M. (2010). *Investigating the treatment of chloride-infested archaeological iron objects*. PhD Thesis, Cardiff University.
- Rimmer, M., Watkinson, D., & Wang, Q. (2013). The impact of chloride desalination on the corrosion rate of archaeological iron. *Studies in Conservation*, 58(4), p. 337-326.
- Rodgers, B. (2004). *The archaeologist's manual for conservation, A guide to non-toxic, minimal intervention artifact stabilization*, Springer Science, Birkhäuser, pp.83-91.
- Russo, R E., Zamponi, S., Conti, P., Piloni, R., Pierigè, M. I., Faustoferri, A., Fattobene, M., & Berrettoni, M. (2023). Dechlorination of iron artefacts: a novel approach. *Materials letters*, 338, 133968.
- Sansonetti, A., Bertasa, M., Canevali, C., Rabbolini, A., Anzani, M., & Scalarone, D. (2020). A review in using agar gels for cleaning art surfaces. *Journal of Cultural Heritage*, 44, 285–296.
- Schaefer, K., & Mills, D. J. (2017). The application of organic coatings in conservation of archaeological objects excavated from the sea. *Progress in Organic Coatings*, 102, 99–106.
- Schmidt-Ott, K., & Boissonnas, V. (2002). Low-pressure hydrogen plasma: An assessment of its application on archaeological iron. *Studies in Conservation* 47, pp. 8187.
- Schmidt-Ott, K. (2004). *Plasma-reduction: Its potential for use in the conservation of metals*. Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Canberra. Australia. 4-8 October 2004. ed. J. Ashton and D. Hallam. Canberra, National Museum of Australia: 235-246.
- Schmidt-Ott, K., & Oswald, N. (2006). Alkaline sulfite desalination: Tips and tricks. VDR conference handbook. "Archaeological Metal Finds - From Excavation to Exhibition". October 11-13-th 2006, Mannheim, sten, I., Ankersmit, B., Eds.; Rijksmuseum: Amsterdam.
- Nordgren, E. (2017). *The effect of metallurgical structure on the chloride-induced corrosion of archaeological wrought iron*. Doctoral dissertation, Cardiff University.
- North, N. A., & Pearson, C. (1975). Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron. In ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice, 13-18 October. Paris: ICOM.
- North, N., & Pearson, C. (1977). Thermal decomposition of FeOCl and marine cast iron corrosion products. *Studies in Conservation* 22, 146–157.
- North, N. A., & MacLeod, I. D. (1987). *Corrosion of metals*. In Pearson, C. ed, *Conservation of marine archaeological objects*. London: Butterworths, pp. 68–98.
- Ouyang, W., Cao, X., & Wang, N. (2009). A mathematical model for electrochemical chloride removal from marine cast iron artifacts. *Acta Metal, Sinica Direct*, Vol.22, No.2, pp. 91-99.
- Parra, R., Covelo, A., Ramirez, R. J., Tejada, A., Ortega, A., & Hernandez, M. (2017). Characterization of superficial modification of ferrous rusted substrates subjected to dechlorination-electrochemical process. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32(12), 1341–1358.
- Passaretti, A., Cuvillier, L., Sciutto, G., Guilminot, E., & Joseph, E. (2021). Biologically derived gels for the cleaning of historical and artistic metal heritage. *Applied Sciences*, 11(8), 3405.
- Patscheider, J., & Veprek, S. (1986). Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts. *Studies in Conservation*, 31, pp. 29-37.
- Petrasz, P., Zhioua, S., James, S., Bindschedler, S., Junier, P., & Joseph, E. (2024). Green alternatives for archaeological iron stabilization. *Studies in Conservation*, 69(sup1), 270–280.
- Pienimäki, A. (2022). *Commercially available vacuum chambers as an alternative in the deoxygenated desalination treatment of archaeological iron*. Kiruna Centre for Conservation of Cultural Property, Kiruna, Sweden.
- Pienimäki, A. (2023). *Desalination of archaeological iron objects in vacuum*. Master's thesis, University of Gothenburg Department of Conservation.
- Pollard, A., Batt, C., Stern, B., & Young, S. (2007). *Analytical chemistry in archaeology*. Cambridge University Press, New York, p.6.
- Reguer, S., Dillmann, P., Mirambet, F., & Bellot-Gurlet, L. (2005). Local and structural characterization of

- Evaluation of methods of chloride ion concentration determination and effectiveness of desalination treatments using sodium hydroxide and alkaline sulphite solutions. *The Conservator* 31.
- Watkinson, D. (1996). Chloride extraction from archaeological iron: comparative treatment efficiencies. *Archaeological Conservation and its Consequences: Preprints of the Contribution to the Copenhagen Congress*. 26-30 August 1996. ed. A. Roy and P. Smith. London, International Institute for Conservation: 208-212.
- Watkinson, D., & Lewis, M. R. T. (2005a). The role of β -FeOOH in the corrosion of archaeological iron. *Materials Issues in Art and Archaeology* VII. ed. P. B. Vandiver, J. L. Mass and A. Murray. Warrendale, PA, Materials Research Society of America Symposium: 103-114.
- Watkinson, D., & Lewis, M. R. T. (2005b). Desiccated storage of chloride-contaminated archaeological iron objects. *Studies in Conservation*, 50: 241-252.
- Watkinson, D., & Al-Zahrani, A. (2008). Towards quantified assessment of aqueous chloride extraction methods for archaeological iron: De-oxygenated treatment environments. *The Conservator* 31: 75-86.
- Xu, C., & Wang, J. (2003). Investigation of the chemical and electrochemical behaviour of mass transfer at an archaeological bronze/soil interface, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 50 (5): 326-333.
- Yadav, O. (2009). Conservation of indoor archaeological objects. *Ancient Nepal*, P.9.
- Germany: 17.
- Schmutzler, B., & Ebinger-Rist, N. (2008). The conservation of iron objects in archaeological preservation – Application and further development of alkaline sulphite method for conservation of large quantities of iron finds. *Materials and Corrosion* 59(3): 248-253.
- Scott, D. A., & Eggert, G. (2009). *Iron and steel in art*. London, Archetype.
- Selwyn, L. S., Sirois, P. J., & Argyropoulos, V. (1999). The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite. *Studies in Conservation* 44: 217-232.
- Selwyn, L. S. (2004). Overview of archaeological iron: The corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge. *Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*. Canberra. Australia. October 2004. ed. J. Ashton and D. Hallam. Canberra, National Museum of Australia: 294-306.
- Selwyn, L. S., & Argyropoulos, V. (2005). Removal of chloride and iron ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylenediamine solutions. *Studies in Conservation* 50(21): 81-100.
- Siova, E., Argyropoulos, V., & Batis, G. (2023). An investigation of electrochemical dechlorination of wrought iron specimens from the marine environment. *Heritage*, 6(1), 587-599.
- Singer, S. (1998). *Shipwrecks of Florida: A comprehensive listing*, Edn. 2, Pineapple press, USA, p.335.
- Stambolov, T. (1985). *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art*. Amsterdam.
- Turgoose, S. (1982a). Post-excavation changes in iron antiquities. *Studies in Conservation* 27: 97-101.
- Turgoose, S. (1982b). The nature of surviving iron objects. *Conservation of Iron: Maritime Monographs and Reports* No. 53. ed. R. W. Clarke and S. M. Blackshaw. London, National Maritime Museum: 1-7.
- Tylecote, R. F., & Black, J. W. B. (1980). The effect of hydrogen reduction on the properties of ferrous materials. *Studies in Conservation* 25: 87-96.
- Wang, Q. (2007a). An investigation of deterioration of archaeological iron. *Studies in Conservation* -52:125-134.
- Wang, Q. (2007b). Effects of relative humidity on the corrosion of iron: an experimental view. *The British Museum Technical Research Bulletin* 1: 65-73.
- Wang, Q., Dove, S., Shearman, F., & Smirniou, M. (2008).



Chloride Ions Removal and Stabilization of Archaeological Irons: A Review of Methods, Efficiency, Limitations and Challenges

Elaheh Hajjari¹, Mohammad Mortazavi², Keyvan Raeissi³, Mohammad Hafezi Kahnamoei⁴

1. PhD student in Conservation of Historical and Cultural Objects, Art University of Isfahan, Iran

e.hajjari@au.ac.ir*

2. Assistant Professor and Faculty Member, Art University of Isfahan, Iran

3. Professor and Faculty Member, Isfahan University of Technology, Iran

4. Assistant Professor and Faculty Member, Art University of Isfahan, Iran

Received: 2025.11.9

Accepted: 2026.05.07

doi: <https://10.66224/kcr.8.4.52>



Knowledge of Conservation and Restoration

pISSN: 2538-6093 eISSN: 3060-6217

This journal adheres to COPE guidelines. Access to this article is free for all. Any non-commercial use of it is permitted, provided appropriate attribution is given.

The inherent instability of archaeological iron objects is due to contaminated with chloride ions from the burial environment, as well as being exposed to oxygen and high relative humidity. Therefore, the removal of chloride ions and the stabilization of active corrosion are essential steps to prevent further deterioration and to preserve these artefacts. Numerous scholars have investigated various methods for the dechlorination of archaeological irons. However, the complexity of the corrosion mechanisms, the varying condition under which artefacts were buried, the specific characteristic of each object, and the ethical principles of conservation and restoration confront conservation scientists with significant challenges. As a result, from the earliest research in this field to the present day, studies in the subjects are still ongoing. A meticulous review of the literature can lead to a better understanding of existing research findings and help identify aspects that more research is needed. The aim of this paper is to review, critique and examine each of the different chlorination methods, while also discussing their disadvantages and limitations. This review discusses different methods of chloride ions removal and stabilization

of archaeological iron artefacts, including electrochemical techniques, immersion in alkaline aqueous solutions, application of subcritical fluids, hydrogen plasma, and biological treatment using bacteria. In addition, factors affecting the process before, during, and after dechlorination, as well as the specific challenges of treating large and composite objects are examined. Finally, by reviewing and comparing the studies conducted in this paper, it was found that there are still gaps in this regard, the analysis of which will ultimately lead to the application and optimization of appropriate dechlorination methods tailored to the specific characteristics of each object and its conservation conditions.

Keywords: Archaeological iron, Chloride, Corrosion, Dechlorination, Conservation treatment

Introduction

The instability of ferrous archaeological objects is primarily due to the presence of chloride ions during burial which lead to corrosion in the presence of oxygen and high relative humidity after excavation (Jemes et al, 2021). The predominant response to this problem is to reduce the chloride content as much as possible using

various dechlorination methods, each with their own advantages and limitations. However, despite the many advances made in this type of treatment since the second half of the 20th century, there are still differing- and even contradictory- opinions regarding the effectiveness of each method, its effect on corrosion layers, and the appropriate treatment time and method for each object. Considering the aforementioned, a critical review of the studies and current methods is necessary to facilitate the application and optimization of the dechlorination methods and the promotion of conservation solutions. Accordingly, this review aims to provide a detailed and critical analysis of existing data on various methods of chloride ions removal or stabilization treatments used in order to prevent further corrosion and deterioration of archaeological iron artefacts. It also considered various related aspects of conservation treatments and different characteristics which can affect the efficiency of the process. Finally, the review also discusses the advantages, limitations and deleterious effects of the methods.

Research Methodology

This study is based on a review of papers published between 1977 and 2024 available in reputable scientific databases. A comprehensive selection and examination of related papers was conducted. Various methods of chloride ions removal have been extracted and classified according to the materials and principal mechanisms involved in the process. The advantages, limitations and consequences of each method have been critically examined.

Results and Discussion

Minimizing iron corrosion after excavation and removing chlorides has been a particular concern for conservators. Consequently, scholars are continually seeking to address this challenge through different dechlorination methods. The evolution of these methods has been directed towards innovation or performance improvement, and to a large extent, the techniques employed have become increasingly novel and efficient. Different methods of chloride ions removal and stabilization of archaeological iron artefacts can be summarized as follows:

- (i) Electrochemical techniques (Coelho et al, 2014; Ahmed, 2011; Cuvillier et al, 2023),
- (ii) Immersion in alkaline aqueous solutions (Selwyn & Argyropoulos, 2005; Pienimäki, 2022; Russo et al, 2023),
- (iii) Application of subcritical fluids (Näsänen et al, 2013; Drews et al, 2014),
- (iv) Hydrogen plasma (Schmidt-Ott, 2004; Krcma et al, 2007),
- (v) Biological treatment using bacteria (Jemes et al, 2021; Cuvillier et al, 2022),
- (vi) Reburial of objects in the soil (González & Salvato, 2019; Matthiesen et al, 2022)

A review of the literature showed that, regardless of the method of chloride ions removal, many influential factors such as:

1. Storage conditions before treatment (Kergourlay et al, 2010; Guilminot et al, 2012),
2. Cleaning of objects before dechlorination (Andersen, 2006; Pienimäki, 2023),
3. Drying the objects between treatments (Watkinson & Lewis, 2005b; Pienimäki, 2023),
4. Aerated and deaerated treatment environments and evolution of corrosion layers (Kergourlay et al, 2018),
5. Dechlorination temperature (Schmidt-Ott & Oswald, 2006; Kergourlay et al, 2010),
6. Physical stability of the corrosion layers (Parra et al, 2017),
7. Relationship between the elements constituting the object and dechlorination (Nordgren, 2017),
8. Washing and drying steps after dechlorination and its effect on the formation of different layers (Ahmed, 2011; Nordgren, 2016; Kergourlay et al, 2018) have also been studied, and the disadvantages and advantages of these methods have been identified to a certain extent. Also, studies conducted on the dechlorination of large, composite, and immovable objects, their treatment methods (Siova et al, 2023; Batis et al, 2014), and determining the amount of chloride residue in the objects after treatment, with respect to dissolved oxygen consumption, have been reviewed (Nordgren, 2017; Rimmer et al, 2013). It was revealed that all current methods have side effects, and none guarantee the complete stability of the object. Subcritical treatment, however, has demonstrated high efficiency in dechlorination of historical iron objects, although this method still requires further investigation and is not suitable for large or composite objects.

Conclusion

Despite the considerable research conducted to date, an ideal solution for the treatment and conservation of historical irons after excavation-one that effectively address the problem of corrosion caused by chloride compounds in these artefacts- has not yet been achieved. As a result, further studies are needed to improve existing methods or to develop new methods for chloride ions removal and stabilization. Dechlorination is most effective when all relevant factors can be considered together, ideally leading to the complete conversion of active corrosion products into stable ones. Furthermore, considering the aforementioned, the use of different materials and methods in dechlorination, despite their advantages and practical implications, has contributed to the ongoing improvement and advancement of the field. Further research could focus on the application of new materials or on combining existing materials and methods with other influential factors to enhance

treatment outcomes. Suggestions for future research can be made as follows:

1. The subcritical fluid method is a very effective method and can continue until the washing and drying stage of the object, preventing possible damage that may occur in these stages.
2. In the treatment of composite objects with a high chloride ion content, a combination of different materials and methods can be used with sponges and the success of the treatment can be examined.
3. It is important to compare different dechlorination methods because each of them causes different cracks and porosity in the structure of the objects. These cracks and porosity, despite improving the treatment process, cause oxygen consumption after treatment and affect the stability of the object.

Finally, it can be stated that postponing treatment in the hope of a possible improvement in the future is not a good choice. Because corrosion never stops. Therefore, one should always try to examine the existing gaps, considering the studies conducted in the field of dechlorination of ancient irons, and eliminate them as much as possible, so that ultimately it can cause greater stability of archaeological iron objects.