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

الهه حجاری[1*]، محمد مرتضوی[2]، کیوان رئیسی[3]، محمد حافظی کهنمویی[4]

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

e.hajjari@aui.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

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: ۶۲۱۷-۳۰۶۰

شاپای چاپی: ۶۰۹۳-۲۵۳۸

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

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 می تواند 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 روش های مختلف کلرزدایی اشیاء آهنی باستانی انجام گرفته است، اما همچنان مواردی از ناکارآیی و یا موفقیت نسبی روش های درمانی ذکر شده است. از این رو در این مقاله با مرور پژوهش‌های صورت گرفته در خصوص روش های مختلف کلرزدایی اشیاء آهنی باستانی به نقد و بررسی هر روش، میزان کارآیی، دلایل عدم موفقیت، مزایا، معایب و تاثیرات 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 روش های 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 باقی مانده 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 لایه های خوردگی، میزان و شدت خوردگی، حفظ تمامیت اثر تاریخی و میزان حذف یون های کلرید بوده است. در نهایت با مرور و مقایسه مطالعات انجام شده در این مقاله، مشخص شد همچنان خلاءهایی در این راستا دیده می شود که تحلیل آن ها در نهایت موجب به‌کارگیری و بهینه‌سازی روش های مناسب کلرزدایی متناسب با ویژگی‌های خاص هر شیء و شرایط حفاظتی آن را فراهم می‌سازد.

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

۱. مقدمه

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 به‌ویژه محیط خاک در حضور رطوبت به درک بهتر ما از آنچه بر اشیاء گذشته است، کمک کرده و در نهایت منجر به حفاظت درست از آن ها می‌شود (Memet, 2008). آهن همواره در حال خوردگی است و پس از حفاری می تواند خوردگی آن در حضور یون های 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

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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 آسیب های ناشی از قرار گرفتن در معرض اکسیژن و رطوبت نسبی بالا پس از حفاری است (Jemes et al, 2021). وجود یون های کلرید در محصولات خوردگی فلز معمولاً به عنوان مهم ترین موضوع و علت اصلی تخریب شناخته می شود (Schaefer, 2017). پاسخ غالب به این مشکل، کاهش میزان کلرید تا حد امکان با استفاده از روش های مختلف کلرزدایی با مزایا و محدودیت‌های خاص آن ها است. با این وجود، علی‌رغم پیشرفت‌های بسیار در این نوع درمان، همچنان در خصوص میزان کارایی هر روش، تاثیر آن بر لایه های 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 روش های 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 یون های 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).

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^- \quad (۱)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (۲)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (۳)$$

احیاء هیدروژن با خوردگی در محیط‌های اسیدی مرتبط است. برای اکثر آهن‌های مدفون زمینی (زیر خاک) که این مطالعه به آن ها مربوط می شود، اکسیژن و رطوبت کافی وجود دارد تا نیم واکنش (۳) به عنوان نیم واکنش کاتدی اصلی انجام شود، اگرچه ممکن است استثناءهایی 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).

$$Fe + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (۴)$$

$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^- \quad (۵)$$

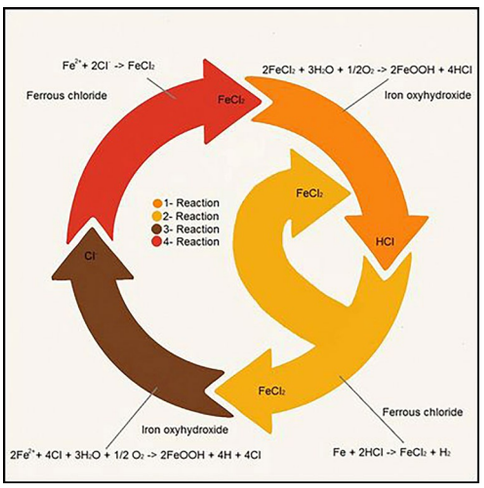
در جایی که این دو نیم واکنش (۱ و ۳) هم زمان اتفاق می‌افتد، محصول اولیه آهن II هیدروکسید، $Fe(OH)_2$، است. اکسیداسیون بیشتر یون های آهن II، منجر به تولید یون های آهن III می شود (واکنش ۵). با توجه به شرایط محیطی که شیء در آن مدفون شده است؛ عواملی مانند pH، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، غلظت اکسیژن، حضور گونه‌های یونی دیگر، وجود آب، ضخامت لایه های خوردگی و سایر متغیرها، می توانند سبب تشکیل محصولات خوردگی دیگری نیز شوند (Scott & Eggert, 2009). توجه به این نکته ضروری است که، محصولات خوردگی نیز با توجه به شرایط محیطی در معرض تغییر بیشتر هستند. آن ها ممکن است ذاتاً ناپایدار باشند و در طول زمان جهت رسیدن به حالت پایدار به آرامی تغییر کنند.

۱. ۲. 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"[1] نام برده می شود و در نهایت به پوسته‌های آکاگانیت 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 می شود (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 می کند. از طرفی، اسیدیته آن نیز خوردگی را تسریع می کند. 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، می تواند اتفاق بیفتد (شکل۱).

$$2Fe + 4HCl + O_2 \rightarrow 2FeCl_2 + 2H_2O \quad (۶)$$

$$2FeCl_2 + 3H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2FeOOH + 4HCl \quad (۷)$$



شکل۱. طرح شماتیک چرخه خوردگی آهن در حضور یون کلرید که می تواند 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.

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

اگرچه به نظر می‌رسد 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 واکنش‌های خوردگی (واکنش‌های ۸ و ۹) شرکت نمی‌کنند و واکنش آهن، با اکسیژن و یون های H^+ است و یون های کلرید فقط برای موازنه بار وجود دارند (Selwyn et al, 1999).

$$2Fe + 4H^+ + 4Cl^- + O_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + 4Cl^- + 2H_2O \quad (۸)$$

$$2Fe^{2+} + 4Cl^- + 3H_2O + ½O_2 \rightarrow 2FeOOH + 4H^+ + 4Cl^- \quad (۹)$$

یون های کلرید توسط واکنش (۸) مصرف نمی‌شوند، اگرچه ممکن است محصول خوردگی بعدی آکاگانیت (β-FeOOH) باشد که می تواند برخی از یون های کلرید را با ترکیب در ساختار خود مصرف کند (مگر این‌که میزان کلرید پایین باشد، با این حال، به نظر نمی‌رسد 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 محیط‌هایی مانند محیط‌های دریایی، ساحلی، آب شور و برخی محیط‌های خاکی که دارای سطح بالایی از ترکیبات کلریدی هستند، به‌دست آمده باشند (Kergourlay et al, 2018).

همچنین تشکیل آکاگانیت به خودی خود، به دلیل وجود رطوبت در محیط باعث ایجاد مشکلات بیشتر برای اشیاء آهنی به دست آمده از حفاری‌های باستان‌شناسی 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٪، آکاگانیت قادر به جذب آب کافی برای فعال کردن خوردگی آهن در تماس با آن است و نشان‌دهنده قدرت آکاگانیت 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 جدی‌ای شیء را تهدید نمی کند (Watkinson & Lewis, 2005a).

اثر دیگر آکاگانیت ایجاد تنش در لایه های خوردگی به هنگام شکل‌گیری است. به عنوان یکی از حجیم‌ترین محصولات خوردگی، ذرات کشیده‌ای را در ساختار خوردگی تشکیل می دهد (Selwyn et al, 1999) که باعث ایجاد تنش شده و منجر به ترک خوردگی و پوسته‌شدن محصولات خوردگی بیرونی می شود و می توان به راحتی آن را در جایی که پوسته‌ها و لایه های خوردگی رویی از اشیاء جدا شده اند و شکل پودری نارنجی نمایان شده‌است، مشاهده کرد. احتمالاً این امر علت اصلی تکه‌تکه‌شدن شیء پس از حفاری است و نتیجه مستقیم تشکیل سریع آکاگانیت 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 لایه‌لایه و پوسته‌شدن 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 شستشوهای مکرر در آب مقطر یا آب یون‌زدایی شده) انجام می شود.

۱. ۳. مطالعات انجام شده در خصوص کلرزدایی اشیاء آهنی باستان‌شناسی

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

۱. گروهی از پژوهش‌ها بر روش های مختلف کلرزدایی و تعیین میزان موفقیت هر روش درمانی با توجه به میزان کلرید خارج‌شده تمرکز داشته‌اند (شکل ۲).

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

۲ . ۱. شرایط نگهداری اشیاء قبل از کلرزدایی

۲ . ۲. پاکسازی محصولات خوردگی اشیاء قبل از کلرزدایی و خشک کردن اشیاء در حین کلرزدایی

۲ . ۳. تأثیر دما بر کلرزدایی

۲ . ۴. تأثیر وجود یا عدم وجود اکسیژن در محلول کلرزدا

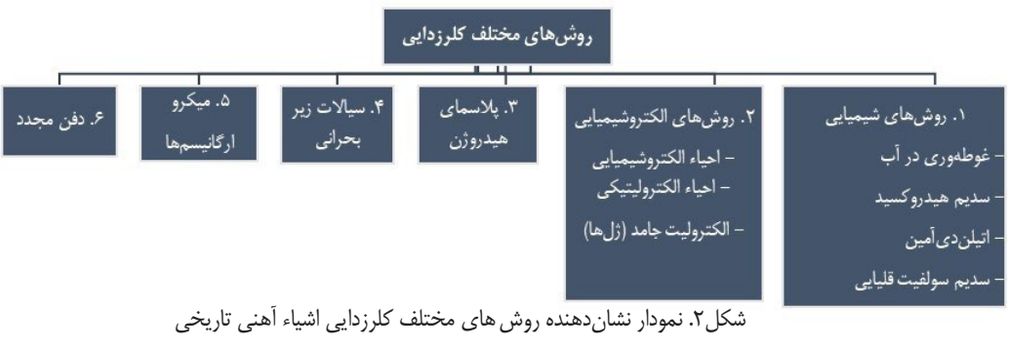
۲ . ۵. ارتباط بین پایداری فیزیکی لایه خوردگی و موفقیت درمان

۲ . ۶. تعیین ارتباط بین فازهای تشکیل دهنده شیء و کلرزدایی

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

۳. گروهی از مطالعات، چالش‌های کلرزدایی اشیاء بزرگ، ترکیبی و غیر قابل حمل و شیوه درمان آن ها را مورد توجه و بررسی قرار داده‌اند.

۴. گروهی از پژوهشگران نیز به موضوع تعیین میزان کلرید باقی مانده در اشیاء پس از درمان با توجه به مصرف اکسیژن محلول پرداخته‌اند.



شکل۲. نمودار نشان‌دهنده روش های مختلف کلرزدایی اشیاء آهنی تاریخی

Fig 2. Different methods of dechlorination of archaeological iron objects

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

۲. روش های مختلف کلرزدایی

۲. ۱. روش های شیمیایی

۲. ۱. ۱. 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 مویینه در ساختار را تغییر می دهد. در نتیجه، در بیشتر موارد، این امر باعث کاهش زمان موردنیاز برای حذف کلریدهای محلول می شود، اما بین زمان موردنیاز برای شستشوی اشیاء مشابه در روش غوطه وری در دمای اتاق و در دمای ۵۰ 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، ماه‌ها 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 محلول‌های 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 می‌کنند 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 قلیایی‌تر از سدیم کربنات است که البته این برای مرمتگران یک خطر بالقوه به شمار می‌آید[۲]. به طور کلی از محلول‌های آبی NaOH برای درمان آهن‌های 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 محلول‌های NaOH را در حذف یون های کلرید از آهن‌های باستانی نشان داده‌اند (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 محلول‌های دیگر است که به آن توانایی جلوگیری از خوردگی توسط غیرفعال کردن (رویین‌کردن) آهن، حتی آهن‌های تاریخی را می دهد (Selwyn, 2004). اما با مطالعات بیشتر مشخص شد این روش به تنهایی برای تمامی اشیاء با ویژگی‌های مختلف کاربرد نداشته و قادر به حذف کامل انواع کلرید موجود در لایه های خوردگی نیست که در ادامه و بخش‌های 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 محرکه‌ای 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.

۲. ۱. ۳. اتیلن دی آمین

استفاده از اتیلن دی آمین ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) 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 آهن‌های باستانی حذف می‌شوند. لیکن اتیلن دی آمین می تواند کمپلکس‌های محلول با یون های آهن (II) تشکیل داده و موجب خوردگی آهن شود. از جمله مزیت‌های اتیلن دی آمین این است که آهن به شدت خورده شده (معدنی شده)، اگر قبل از غوطه وری در NaOH، در EN غوطه‌ور شود، احتمالاً مستحکم باقی می‌ماند و شکنندگی این دسته از اشیاء را کاهش می دهد، چرا که اشیاء آهنی که شدیدا یا به‌طورکامل معدنی شده‌اند در هنگام قرارگیری در NaOH شکننده شده و ممکن است دچار آسیب شوند (Selwyn & Argyropoulos, 2005).

۲. ۱. ۴. محلول سدیم سولفیت قلیایی (Na_2SO_3 ۰/۵M / NaOH ۰/۵M)

کلرزدایی با استفاده از محلول‌های قلیایی اکسیژن‌زدایی شده موجب تثبیت و درمان بسیار موثر آهن‌های 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 NaOH ۰/۵M / Na_2SO_3 ۰/۵M در ظروف مهر و موم شده تحت درمان قرار می‌گیرند. شستشو[۴] و حذف یون‌های کلرید به علت خاصیت سولفیت سدیم است که باعث احیاء ترکیبات کلریدی به مگنتیت پایدار می‌شود (Stambolove, 1985). درمان با سولفیت سدیم قلیایی که توسط نورث و پیرسون (North & Pearson, 1975) برای تثبیت چدن به دست آمده از محیط‌های دریایی انجام شد، همچنین برای آهن کارشده نیز استفاده می شود. غوطه وری در سولفیت سدیم قلیایی یکی از موفق‌ترین روش‌ها برای درمان آهن‌های باستان‌شناسی است و در حفظ آثار آهنی به دست آمده از محیط‌های دریایی بسیار موثر بوده است. عیب اصلی این روش درمانی این است که باید در یک ظرف دربسته انجام شود که آماده‌سازی 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 می‌شوند. همچنین فرآیند درمان زمان زیادی می‌برد (به طور متوسط ماه‌ها برای درمان کامل نیاز است). با این حال، حتی درمان‌های 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 آزمایش‌های انجام شده در کلرزدایی با استفاده از هیدروکسید سدیم و سولفیت سدیم قلیایی نشان دادند که تفاوت کمی در میزان حذف کلرید توسط هر یک از این دو روش وجود دارد که این ارزیابی براساس میزان کلرید حذف شده

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

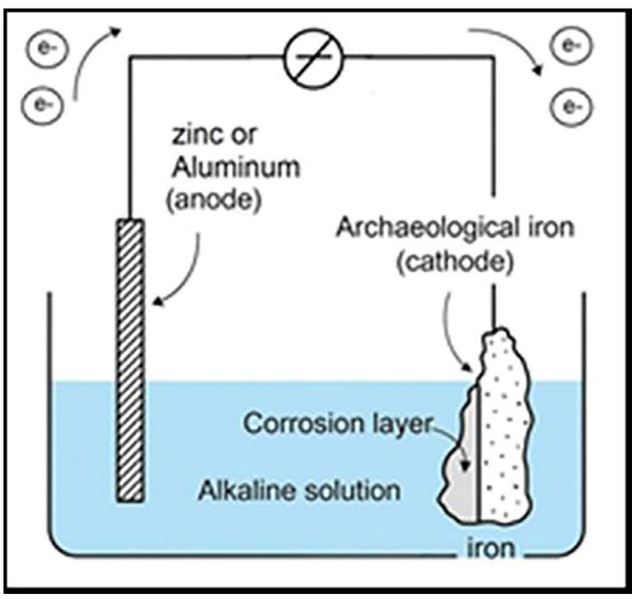
[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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 محلول‌های سولفیت سدیم قلیایی را بتوان با هیدروکسید سدیم به تنهایی جایگزین کرد که مزایای آن هزینه کمتر، کاهش آسیب به محیط زیست و نظارت آسان‌تر بر غلظت یون کلرید استخراج شده است. اما واتکینسون (Watkinson, 1996) در ارزیابی خود کلرید استخراج شده را به‌عنوان 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 احیاءکننده به‌عنوان یک اکسیژن زدا عمل می کند، تحقیقات اخیر انجام شده توسط واتکینسون و الزهرانی (Watkinson & Al-Zahrani, 2008) نشان می دهد که هیدروکسید سدیم اکسیژن‌زدایی شده می تواند محلول کلرزدای 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، باقیمانده‌های شیمیایی آن بر سطح اشیاء است. البته کاهش غلظت Na_2SO_3 به ۰/۰۵M مقدار ماده شیمیایی باقی‌مانده ناشی از درمان را کاهش می دهد، به‌ویژه باقی مانده های حاوی سولفات که باعث خوردگی شیء پس از درمان می‌شود. 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 باقی‌مانده بوده و خوردگی آهن را در رطوبت نسبی زیر ۷۵٪ افزایش نمی دهد. همچنین این مشکل را می توان به‌طور 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 هم‌زمان 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 می‌رساند (Frydendahl et al, 2022). همچنین، هیچ تفاوتی بین توانایی گاز نیتروژن و یون های سولفیت برای اکسیژن‌زدایی محلول‌ها وجود ندارد. هر دو روش به حذف تقریباً کل اکسیژن از محلول‌های درمان دست یافته‌اند (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 الکترولیتی مانند هیدروکسید سدیم، شیء با یک قطعه فلز کمتر نجیب (معمولا روی یا آلومینیوم) در تماس قرار می‌گیرد. در حالی که فلز کمتر نجیب خورده می شود، الکترون‌های وارد شده به شیء، امکان احیاء لایه تیره را فراهم می‌کنند (شکل۳). 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). تکنیک‌های الکتروشیمیایی عمدتاً در حفظ و احیای میراث فلزی به‌عنوان 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 به‌دست آمده از محیط دریا در یک لایه ضخیم خوردگی قرار می‌گیرند که مخلوطی از محصولات خوردگی و مواد بیولوژیکی و معدنی است. افزایش چگالی جریان باعث آزادشدن سریع حباب‌های هیدروژن می شود که می تواند باعث جداشدن لایه‌های محصولات خوردگی شود. این روش نه برای چدن بلکه تنها برای آهن کارشده استفاده می شود. زیرا اگر حکاکی ظریفی در لایه گرافیتی روی چدن وجود داشته باشد، در این روش از بین می‌رود (Arnaud, 2007). در روش الکتروشیمیایی از محلول داغ سولفیت سدیم استفاده می شود که سریع و شبیه به احیای الکترولیتی است. این روش باید زیر نظر حفاظت گران استفاده شود، زیرا در مورد اجسام بسیار خورده شده، پس از استفاده از احیا الکترولیتی و پاک‌سازی الکتروشیمیایی، ممکن است شیء به‌طور 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 آسیب‌پذیری[5] آن ها را تعیین کرد (Yadav, 2009). با این حال، تمام فلزات، وقتی به ذرات بسیار کوچک تبدیل می‌شوند، به رنگ سیاه تیره به نظر می‌رسند و در طی احیای الکتروشیمیایی، این پسماندها تمایل دارند در حفره‌ها و شکاف‌های موجود بر سطح فلزی که در حال پاک سازی است، ته‌نشین شوند (Stambolove, 1985). این فرآیندها احتمالاً باعث ایجاد تغییرات غیرقابل برگشت در لایه های خوردگی می‌شوند که باید هنگام استفاده از این روش‌ها 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 این‌رو، روش احیاء الکترولیتی به‌عنوان جایگزینی مطمئن برای روش احیاء الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.



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

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

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

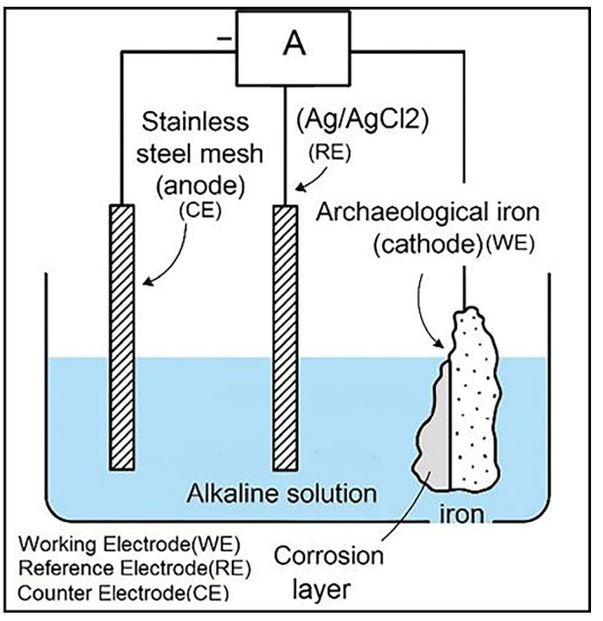
[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

۲. ۲. ۲. احیاء الکترولیتی

الکترولیز[۶] اساساً واکنش الکتروشیمیایی که خوردگی ایجاد می کند را معکوس می کند، اما آهن اکسید شده را به حالت اولیه باز نمی‌گرداند، بلکه با کاتد کردن شیء موجب دفع یون‌های 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، الکترون‌ها و یون های دارای بار منفی به سمت آن حرکت می‌کنند. اکسیداسیون در آند اتفاق می‌افتد و اکسیژن آزاد می شود. کاتد پایانه منفی سل الکترولیتی است که یون های فلزی با بار مثبت به سمت آن می‌روند. در کاتد، احیاء صورت می‌گیرد و هیدروژن آزاد می شود. در این روش، غوطه‌ور 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، الکترود 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، رایج‌ترین 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 اندازه‌ای بزرگ باشد که محلول به طور کامل شی 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

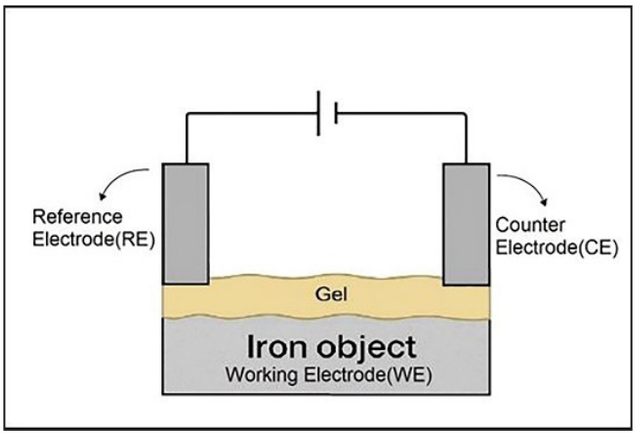
تا موجب حفظ و تثبیت شیء شود. آهن کارشده تقریباً نیمی از این زمان را نیاز دارد (Arnaud, 2007). احیای الکترولیتی برای درمان اکثر فلزات قابل استفاده است، البته مغز فلزی برای ایجاد اتصال الکتریکی مورد نیاز است. اگر باقی مانده فلزی در شیء وجود نداشته باشد، در واقع این روش موجب آسیب خواهد شد. زیرا لایه های 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 نمک‌های کلریدی را طولانی می کند (Stambolov, 1985). البته برای حل این مشکل می توان از جریان‌های 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 داشته‌اند 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.

۲. ۲. ۳. 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 گرفته‌اند. استفاده از هیدروژل ها امکان پاک‌سازی آثار نقره‌ای 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.

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]



شکل۵. 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 راه‌حل موثر جدیدی است (Fontaine et al, 2022). ژل ها به دلیل منشاء طبیعی و زیست تخریب‌پذیری[۸] بهتر، جایگزین مواد شیمیایی شده و برای کلرزدایی یا پاکسازی اشیاء فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در واقع، کنترل عوامل ترکیب‌شونده در محلول‌های شیمیایی که همچنان برای حذف محصولات خوردگی ناپایدار از اشیاء آهنی استفاده می‌شوند، می تواند دشوار باشد و اثرات مخرب زیست‌محیطی 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 اندازه‌گیری شوند و تأثیر آن ها بر حفاظت از اشیاء مشخص شود. همچنین باید بتوان با بهینه‌سازی پروتکل‌های کاربرد ژل، حضور آن ها را محدود کرد (Passaretti et al, 2021; Guilminot, 2023).

۲. ۳. پلاسمای هیدروژن

یکی از پیشرفت‌های 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 می‌گیرد (Schmidt-Ott & Boissonnas, 2002; Schmidt-Ott, 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 از پلاسما برای حذف کلریدها، تسهیل عملیات مکانیکی و غیرفعال کردن سطح اجسام فلزی در دماهای مختلف از ۳۰۰ °C تا ۸۰۰ °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 می‌آید (North & Pearson, 1977). اشیاء آهنی مختلف هرگز نباید در معرض دمای بالا (۴۰۰ °C تا ۸۰۰ °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 می‌گیرد. همچنین دمای مورد استفاده کمتر از ۴۰۰ °C است و هیچ تغییر برگشت‌ناپذیری در آهن کارشده 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 بر اساس 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 یون‌های کلرید نیست و ممکن است با گذشت زمان موجب خوردگی جدید در اشیاء شود (Schmidt-Ott & Boissonnas, 2002).

۲. ۴. سیالات زیربحرانی[۹]

یک پیشرفت جدید و بسیار جالب، به کارگیری روش زیربحرانی برای درمان آهن‌های باستانی است. این روش با گرم کردن محلول قلیایی که معمولاً دارای غلظت NaOH ٪۰/۵ است، در دمای ۱۸۰°C و با فشار حدود ۴۰–۵۰ بار انجام می‌گیرد و می تواند بیشترین میزان کلرید را از سطح شیء و لایه‌های خوردگی آن نسبت به سایر روش‌ها، 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 محدوده‌ای بین آب مایع و گاز متراکم است. ویسکوزیته، چگالی و کشش سطحی کاهش می‌یابد 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 طولانی‌مدت اشیاء تحت درمان دیده شده است، به خصوص بر روی اشیاء حفاری شده‌ای که به آن ها اجازه خشک شدن داده شده و آکاگانیت در لایه های خوردگی آن تشکیل شده است. نتایج، احیاء قابل توجهی را نشان داده و موجب ایجاد ترکیبات پایدارتر مانند مگنتیت و هماتیت شده است. درمان‌های انجام شده در ابتدا فقط برای یک شیء کاربرد داشت، اما درمان به مرحله‌ای پیش رفته که اشیاء متعددی به طور هم زمان، با موفقیت تثبیت می‌شوند (Näsänen et al, 2013; Drews et al, 2014). 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

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]
[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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). اخیرا 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 می توانند برای حفاظت از آن ها مورد استفاده قرار گیرند (Albini et al, 2015). علت ناپایداری اشیاء آهنی وجود یون های کلرید در محیط دفن و آسیب های 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 یون های مضر (کلریدها، گونه‌های حاوی گوگرد) و محصولات خوردگی حجیم مورد استفاده قرار می‌گیرد، این روش‌ها می توانند هم برای سلامت حفاظت گران خطرناک باشند و هم در نهایت موفقیت محدودی داشته یا به زمان‌های درمان طولانی نیاز داشته باشند. درمان‌های سبز[۱۰]، جایگزین مناسبی هستند که برای حذف ترکیبات مضر و یا تبدیل آن ها به ترکیبات پایدار معدنی استفاده می‌شوند. بنابراین، هزینه و مدت زمان زیاد درمان را کاهش داده و موجب ایمنی و سلامت برای مرمتگران 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 آن ها است. یکی از باکتری‌های مورد استفاده در این روش سودوموناس[۱۱] 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; Cuvillier et al, 2022). همچنین در مطالعات انجام شده توسط آلبینی و همکاران (Albini et al, 2015) مشخص شده است که باکتری بووریا باسیانی[۱۲] قادر به جذب و تثبیت کلرید در داخل شبکه میسلی[۱۳] 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 هافنینس[۱۴] (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 آکاگانیت که مشکل‌سازترین ترکیبات آهن در لایه های خوردگی اشیاء آهنی باستانی است، نیز مشاهده شد. با استفاده از باکتری سویه TCE1 لایه های بیوژنیک ویویانیت[۱۵] 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 یون های کلرید به سطح دیواره‌های سلولی قارچی خود را نشان داده‌اند. اما یکی از معایب احتمالی مشاهده شده در استفاده از آن ها، ظاهر بصری اشیاء پس از جذب زیستی بود که ممکن است با الزامات زیبایی‌شناسی مرمتگران 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 می شود، تحقیقات بیشتری لازم است (Petrasz et al, 2024).

۲. ۶. دفن مجدد

دفن مجدد می تواند 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 ترک ها، جایی که به نظر می‌رسد به اشیاء ثبات فیزیکی بیشتری می دهند، 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 می شود و همچنین باکتری‌های احیا کننده آهن در کود گیاهی موجب احیا ترکیبات فعال آهن (III) (مانند آکاگانیت) در لایه های خوردگی می شوند. 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 کاملا 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 روش های 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 آن ها بسیار کند است. مطالعات بیشتر برای ترکیب این روش با روش‌های دیگر مانند روش الکتروشیمیایی که ممکن است باعث درمان سریع تر 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 آکاگانیت می تواند 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 کرگورلی و همکارانش (Kergourlay et al, 2010) بر روی اشیاء به‌دست آمده از محیط دریا، دسته‌ای از اشیاء

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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 (β-$Fe_2(OH)_3Cl$) فاز اصلی حاوی کلرید در زمان حفاری است و آکاگانیت 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 β-FeOOH و β-$Fe_2(OH)_3Cl$ در طی عملیات آزمایشی غوطه‌وری 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 آکاگانیت موجود در اشیاء نگهداری شده در هوا، نامناسب بوده و آکاگانیت به طور کامل از لایه‌های 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 غوطه‌وری در هیدروکسید سدیم برای کلرزدایی اشیاء نگهداری شده در هوا را نشان می‌دهد (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 درمان‌ها 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 می‌گیرد. در واقع، نحوه نگهداری اشیاء قبل از درمان در فرآیندهای 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، آکاگانیت تشکیل می‌شود 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 می‌افتد (Guilminot et al, 2012).

۳. ۲. پاک‌سازی محصولات خوردگی اشیاء قبل از کلرزدایی و خشک کردن اشیاء در حین کلرزدایی

به منظور درک تأثیر پاک‌سازی رسوبات بر فرایند کلرزدایی، مطالعه‌ای توسط پینیماکی (Pienimäki, 2023) انجام شده است. نتایج نشان داد اشیاء پاک‌سازی نشده، کمتر آسیب دیده و به نسبت اشیاء پاک‌سازی شده با استفاده از دمش ساینده، سالم‌تر 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 پاک‌سازی در داده‌ها بیان نشده است و بررسی‌های 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 بر اساس بررسی چشمی است، تغییراتی که در لایه های خوردگی ایجاد می‌شود را نمی توان ارزیابی کرد و ترک ها و لایه لایه شدن با وجود لایه های خوردگی حجیم، پنهان شده و در داده‌ها بیان نشده است و مشخص نیست که اشیاء پاک‌سازی نشده در زیر لایه های خوردگی حجیم چقدر آسیب دیده‌اند (Pienimäki, 2023). به طور کلی، تأثیر پاک سازی یا عدم پاک‌سازی 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 لایه‌های خوردگی را مسدود کند، وجود دارد. چندین نویسنده نگرانی‌هایی را در مورد امکان تبدیل یون های آهن به آهن هیدروکسید ژل مانند که به عنوان یک مانع برای حذف کلرید از لایه‌های خوردگی عمل می کند را مطرح کرده‌اند (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. آزمایش‌های 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 هیجان‌انگیزی به همراه دارد. معمولاً استفاده از محلول‌های فاقد اکسیژن به عنوان راه‌حلی 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 محلول‌های آب اسمز معکوس[۱۶] مشاهده شده است، در حالی که چنین پدیده‌ای در محلول‌های قلیایی اکسیژن‌دار یا فاقد اکسیژن، مشاهده نشده است. این جای تعجب دارد چرا که براساس آنچه گفته شد، خشک کردن می تواند تخلخل را در لایه های خوردگی افزایش دهد (Watkinson & 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 آسیب‌های احتمالی ناشی از آن است که مورد توجه نبوده و باید مورد مطالعه قرار گیرد.

۳. ۳. تأثیر دما بر کلرزدایی

گرم کردن محلول کلرزدا تا ۶۰ °C، زمان درمان را حدود یک سوم، بدون افزایش آسیب به اشیاء، کاهش می‌دهد. اگر هدف، درمان سریع شیء باشد می توان از محلول‌های با دمای بالا استفاده کرد. محلول سولفیت سدیم قلیایی (NaOH ۰/۵ M و Na_2SO_3 ۰/۵ M) هم در دمای اتاق و هم در ۶۰ °C عملکرد خوبی دارد (Schmidt-Ott & Oswald, 2006). اما نتایج نشان می‌دهد در روش های کلرزدایی با استفاده از محلول‌های شیمیایی، گرم کردن محلول موجب خروج بیشتر یون‌های کلرید از شیء می‌شود. باید توجه نمود که گرم‌کردن محلول تنها تا ۶۰ °C انجام شود. البته حذف کامل یون‌های 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.

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

۳. ۴. 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 لایه های خوردگی متشکل از آهن هیدروکسی کلرید (β-$Fe_2(OH)_3Cl$)، 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 می گذارد. Fe_3O_4 و $Fe(OH)_2$ در هر دو شرایط پس از حل شدن ماده اصلی تشکیل دهنده لایه خوردگی اولیه (β-$Fe_2(OH)_3Cl$)، 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 آکاگانیت 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 لایه های خوردگی تثبیت شده را فراهم می کند. با توجه به تأثیر شرایط بر نتایج کلرزدایی، به حفاظت گران توصیه می شود 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.

۳. ۵. 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 کلرزدایی الکترولیتی با ولتاژ V_{SCE} ۱/۲- قرار گرفتند. این اشیاء دارای ساختار فیزیکی متفاوتی قبل از کلرزدایی بودند. نتایج نشان داد کلرزدایی با ایجاد حفره‌ها و ترک ها 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 داده های ضریب نفوذ[۱۷] کلرید (D_{Cl}) نشان داد که خروج کلرید در فولاد کم کربن از لایه های سطحی محصولات خوردگی و در گلوله توپ از لایه‌های داخلی بوده است. پس از کلرزدایی، 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 لایه های محصولات خوردگی گلوله توپ و نفوذ اکسیژن به ساختار داخلی آن و درنهایت ناپایداری آن بود. بنابراین، برای کلرزدایی 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] لایه های محصولات خوردگی شیء، ایجاد تغییرات سطحی و در برخی موارد شکستگی لایه محصولات خوردگی می شود. به طور کلی، کلرزدایی مناسب زمانی انجام خواهد شد که به ویژگی‌های ساختاری لایه محصولات خوردگی و خواص الکتروشیمیایی درمان کلرزدایی توجه شود (Parra et al, 2017).

۳. ۶. تعیین ارتباط بین فازهای تشکیل دهنده شیء و کلرزدایی

فازهای تشکیل دهنده شیء بر میزان خوردگی و جذب کلرید از محیط اطرافشان تأثیر می‌گذارند. وجود سرباره‌ها در آهن کارشده نیز نقش مهمی در جذب کلرید و همچنین کلرزدایی اشیاء دارد، چراکه سرباره به عنوان مانعی در جذب کلرید به آهن عمل کرده و همچنین در کلرزدایی نیز ممکن است موجب دسترسی ناکافی محلول کلرزدا 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 کائرلئون[۲۱] است. میانگین میزان کلرید میخ‌های کائرلئون به طور متوسط، تقریبا ۲ برابر بیشتر از میخ‌های ویلیامزبورگ است. درنتیجه، میخ‌های کائرلئون دارای محصولات خوردگی ضخیم‌تر و ترک های 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

جدول۱. مرحله بعد از کلرزدایی و تأثیر آن بر تشکیل لایه های 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 کلرزدایی و تأثیر آن بر تشکیل لایه های مختلف	مزایا	معایب	منابع
شستشو	حذف رسوب اکسیدی نامحلول، پودر فلزی، کلریدهای باقی مانده و تمام باقی مانده های 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 میکروترک های شعاعی قابل توجه در لایه های محصولات خوردگی و خوردگی پس از درمان	(Nordgren, 2017), (Hamilton, 1999), (Kergourlay et al, 2018).
عدم شستشو	مصرف اکسیژن با سرعت کمتر، عدم وجود میکروترک های شعاعی در لایه های محصولات خوردگی و پایداری پس از درمان	حضور رسوب اکسیدی نامحلول، پودر فلزی، کلریدهای باقی مانده و تمام باقی مانده های شیمیایی بر سطح اشیاء	

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

ساخته‌شده از آهن کارشده مورد مطالعه وجود نداشت. در نتیجه، برای غلبه بر محدودیت‌های تجزیه و تحلیل سربارهها به منظور ارزیابی تأثیر آن بر نرخ خوردگی و نوع محصولات خوردگی پس از حفاری و میزان یون‌های 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 کارشده باستانی که با روش های کلرزدایی مانند احیا الکترولیتی یا سدیم هیدروکسید اکسیژن‌زدایی شده درمان شده است، انجام گیرد و تاثیر آن بر یون های کلرید باقی مانده در اطراف سربارهها 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 (۱۸۰ °C) ممکن است فازهای سیلیکات را به شدت قابل حل کرده و در نتیجه سربارههای سیلیکات این گروه از اشیاء را که در داخل محلول درمان قرار گرفته‌اند، حذف کرده و در نتیجه جسم را از نظر متالورژیکی دچار تغییر کند. همچنین ترکیبات دیگر آهن‌های باستانی مانند انواع چدن‌ها نیز در میزان خوردگی و جذب کلرید، رفتار متفاوتی دارند و بهتر است مورد توجه و مطالعه قرار گیرند.

۳. ۷. 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[۲۲] 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 نمی‌یابد، درمان پایان یافته و شستشو آغاز می شود (Kergourlay et al, 2018). شیء در آب قرار می‌گیرد و با چندین مرتبه استفاده از آب سرد و آب داغ به طور متناوب شستشو داده می شود تا محلول‌های 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[۲۳]، گلوکونات سدیم[۲۴] یا گلوکوهپتانات سدیم[۲۵] می توان از این امر جلوگیری کرد، گلوکونات‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی در هنگام شستشو عمل می‌کنند 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 (جدول۱). 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). درنتیجه شیوه شستشو دارای اهمیت بسیاری می‌باشد.

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 می‌گیرد 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 پوشش‌دهنده‌ای حذف شود، به جز موم‌های خاصی که بالاتر از نقطه جوش آب، گرم می‌شوند. 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 حلال‌ها: برای اجسام صاف، حلال‌ها برای خشک کردن سطح اشیاء کافی است.
- خشک کردن در آون: اجسام به مدت ۲۰ ساعت در آون با دمای ۵۰°C قرار می‌گیرند.
- خشک کردن با پلاسما: گرم کردن در دمای پایین (۸۰°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 حلال‌های 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 پایین‌تر و بوی بد) توصیه نمی‌شود. هر یک از این حلال‌ها 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 اندازه‌ای استفاده شوند. همچنین برای اشیائی که مغز فلزی کمی از آن ها باقی مانده است، خشک کردن در یک محیط بدون اکسیژن، مانند الکل‌ها، برای جلوگیری از خوردگی فلز باقی مانده و اکسیدشدن ترکیبات آهن ضروری است. هر دو واکنش باعث انبساط و جدا شدن اشیاء از لایه های اکسید می‌شوند. الکل‌ها همچنین این مزیت را دارند که حذف کلریدهای محلول و آب باقی مانده در اشیاء را افزایش می دهند. علاوه بر این، تمام لکه‌ها و ویژگی‌های 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 $Fe(OH)_2$ به فروکسی هیت[۳۰] (δ-FeOOH) می شود و همچنین اگر جسم خیلی سریع خشک شود (خشک شدن در الکل)، باعث تنش و جدایی محصولات خوردگی می شود. در نهایت، $Fe(OH)_2$ در مراحل بعدی کلرزدایی به گوتئیت و فروکسی هیت، اکسید می‌شود. گوتئیت به احتمال زیاد در طول درمان شکل می‌گیرد، زیرا تشکیل آن به اکسیداسیون آهسته‌تر نیاز دارد. فروکسی هیت در طول خشک شدن اشیاء تشکیل می‌شود، 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 $Fe(OH)_2$ است. گوتئیت با جریان اکسیژن متوسط و مگنتیت با جریان اکسیژن کم و دمای بالا (۵۰ °C) تشکیل می شوند. مگنتیت همچنین می تواند در ۲۵ °C، به شرطی که جریان اکسیژن به اندازه کافی کم باشد، تشکیل شود. ویژگی و خواص لایه‌های خوردگی آهن درمان شده (چسبندگی به سطح آهن، خواص مکانیکی، ترک ها و منافذ) لزوما مرتبط با تشکیل و فرآیندهای اکسیداسیون $Fe(OH)_2$ است. این فرآیندها ممکن است به شدت به روش خشک کردن مورد استفاده در پایان درمان بستگی داشته باشد. علاوه بر این، تبدیل $Fe(OH)_2$ به فازهای FeOOH لزوماً با کاهش حجم همراه است. به عنوان مثال، حجم مخصوص برای گوتئیت ۲۱ $mL.mol^{-1}$ و برای $Fe(OH)_2$ برابر با ۲۶ $mL.mol^{-1}$ است. اکسیداسیون سریع $Fe(OH)_2$

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]
[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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 می تواند در اینجا برای جلوگیری از خوردگی مفید باشد)، چرا که ابعاد اشیاء متغییر است و تهیه این کوره‌ها برای اشیاء بزرگ مشکل و پرهزینه خواهد بود. همچنین لامپ‌های مادون قرمز روی اشیاء متراکم چندان موثر نیستند و آماده سازی کوره‌ها یا محفظه‌های فاقداکسیژن 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. اخیرا 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 غوطه وری شیمیایی هم به علت ابعاد بزرگ آن ها و همچنین وجود بخش آلی در آن ها، مشکلات زیادی به دنبال دارد. حفاظت گران همواره در تلاش بوده‌اند از روش های 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 می تواند برای حفاظت از اشیاء آهنی بزرگ در محل (مانند محیط دریایی و یا نزدیک یک محیط دریایی) با استفاده از مواد کمتر نسبت به روش های کلرزدایی سنتی استفاده شود. استفاده از اسفنج برای حذف یون های کلرید در مقایسه با غوطه وری کامل در محلول قلیایی، ضعیفتر است و حجم کمتری از محلول قلیایی را به نسبت غوطه وری کامل شیء نیاز دارد. عملکرد روش الکتروشیمیایی با افزایش چگالی جریان بهتر می شود. 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 باقی‌مانده در اشیاء پس از کلرزدایی با توجه به مصرف اکسیژن محلول

بسیاری از فلزات باستانی با روش های شیمیایی یا الکتروشیمیایی کلرزدایی و تثبیت می شوند، اما تأثیر دقیق چنین فرآیندهایی بر اشیاء باستانی و لایه های خوردگی آن ها هنوز به طور کامل شناخته نشده است (Memet, 2008; Schaefer, 2017). به طور کلی، حذف محلول ترین کلرید (کلرید آزاد) به شکل صحیح، بیشترین تأثیر را در کاهش نرخ خوردگی دارد. بر این اساس، کلرزدایی اشیاء فلزی برای تقویت و پایداری آن ها یک گزینه ارزشمند را برای کاهش نرخ خوردگی ارائه می دهد 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 نمی کند، کلرزدایی شیمیایی و الکتروشیمیایی باعث کاهش بسیار قابل توجهی در محتوای کلرید می شوند. همچنین هنوز نمی توان کاملاً مطمئن بود که در یک شی 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، می توان بیان نمود که اگرچه کلرزدایی اشیاء فلزی باستانی باعث کاهش غلظت کلرید آن ها شده و پایداری شیء را افزایش می دهد، ولی بهتر است نرخ خوردگی اشیاء پس از درمان اندازه‌گیری شود. کاهش نرخ خوردگی اشیاء پس از درمان را می توان با استفاده از تغییر وزن یا میزان مصرف اکسیژن آن ها مشخص نمود. برای تعیین میزان تأثیر حذف یون های کلرید بر نرخ خوردگی اشیاء فلزی باستانی درمان شده می توان آن ها 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 این‌رو متخصصان همواره در تلاش هستند با روش های مختلف کلرزدایی این مشکل را برطرف کنند. سیر تکامل روش های کلرزدایی در جهت نوآوری و یا بهبود عملکرد روش‌ها بوده است و تا حد زیادی روش های 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 آن ها 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 روش های 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 روش های شناخته شده و یا کاربرد روش های جدید در کلرزدایی نیاز است.

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

کلرزدایی زمانی بهبود می‌یابد 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 سریعا 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 خوردگی‌های 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. پاک‌سازی 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 شئ 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 شئ 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 پژوهش‌های 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 اسفنج‌ها 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 می‌شوند. این ترک ها و تخلخل‌ها علی‌رغم بهبود فرایند درمان، موجب مصرف اکسیژن پس از درمان می‌شوند و بر پایداری جسم تاثیرگذارند.

درنهایت 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 می‌یابد. اشیاء درمان شده نیز گاهی به دلیل حضور خوردگی فعال، به طور مرتب تحت درمان مجدد قرار می‌گیرند. به تعویق انداختن درمان به امید یک پیشرفت احتمالی در آینده، انتخاب مناسبی نیست. چرا که خوردگی هرگز متوقف نمی‌شود. از این‌رو، همواره باید تلاش کرد با توجه به مطالعات انجام شده در حوزه کلرزدایی آهن‌های باستانی، خلاءهای 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 باستان‌شناسی 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

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

References / منابع

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 synthetized 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.

Cuvillier, L., Passaretti, A., Guilminot, E., & Joseph, E. (2023). Testing of the siderophore deferoxamine 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.,Ankersmitimprime, 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*

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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., Shindelholtz, 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; Degrigny,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 natriumsulfitentsalzung: 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, *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

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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, 33*8, 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 ll13-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., Tejeda, 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, 3*1, 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

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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).

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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

Elaheh Hajjari[1], Mohammad Mortazavi[2], Keyvan Raeissi[3], Mohammad Hafezi Kahnamoei[4]

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

e.hajjari@aui.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 discuses 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

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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 ofpapers 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

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]

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.

[Downloaded from journal.richt.ir on 2026-11-17]

[DOI: 10.66224/kcr.8.4.52]