Skupnost
muzejev
Slovenije

ALKALNO-SULFITNI POSTOPEK 4.10

Avtor: Matjaž Bizjak

Vsebina

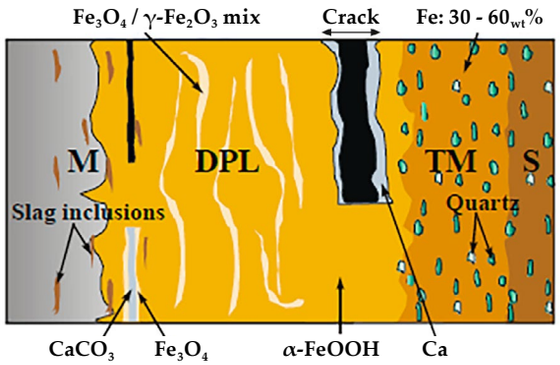
1. Uvod
2. Mehanizmi propadanja in alkalno-sulfitni postopek
3. Izkušnje z alkalno-sulfitnim postopkom v NMS
4. Novejše metode ekstrakcije kloridov
5. Zaključek

1. Uvod

Stabilnost arheoloških kovinskih predmetov je odvisna od značilnosti okolja, v katerem je posamezni predmet ležal, in od tega, v kakšnem okolju je bil shranjen po izkopu. Predmet je lahko izpostavljen okoljskim spremembam, kot so cikli zamrzovanja in tajanja ter onesnaževanja s kemikalijami. Korozijska skorja se zato razlikuje glede na sestavo, debelino in reaktivnost. Okolje zakopa lahko glede na pH vrednost sproža nastanek spojin (jih ustvari), ki vsebujejo kloride (akaganeit, β-železove oksihidrokside in kombinacije različnih železovih oksidov). Na predmetih, dvignjenih iz sladkih voda ali morja, prisotnost železovih sulfidov kaže na izpostavljenost bakterijam, ki reducirajo žveplo.[1]

Korozija železa v prsti je zapleten proces, ki je podrobno obravnavan v številnih študijah.[2]

V novejšem času so bile za razumevanje strukture in korozije arheološkega železa še posebej informativne raziskave francoske jedrske industrije, opravljene z namenom bolje razumeti dejavnike, ki vplivajo na dolgoročno skladiščenje radioaktivnih odpadkov. Avtorji so na primeru kopenskih arheoloških predmetov s francoskih najdišč določili tipično sestavo arheološkega železa, razdeljeno na tri dele, od notranjega do zunanjega: kovinski substrat (M), gosta plast produkta (DPL) in transformirani medij (TM).[3]



Slika 1: *Presek tipičnega predmeta iz kovanega železa (Povzeto po: Neff, 2004, sl. 5)*

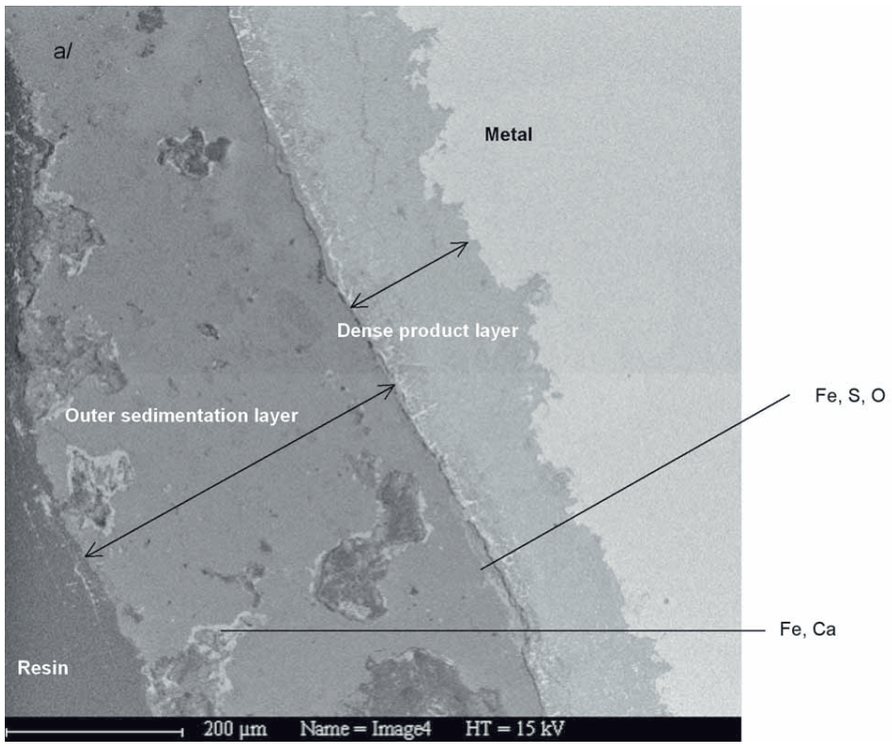
1 Cronyn, 2004, str. 167–168.

2 Gl. npr. Selwyn et al. 1999. V domači strokovni literaturi je kratek oris korozije železa podal Milić, 2001, str. 1–5.

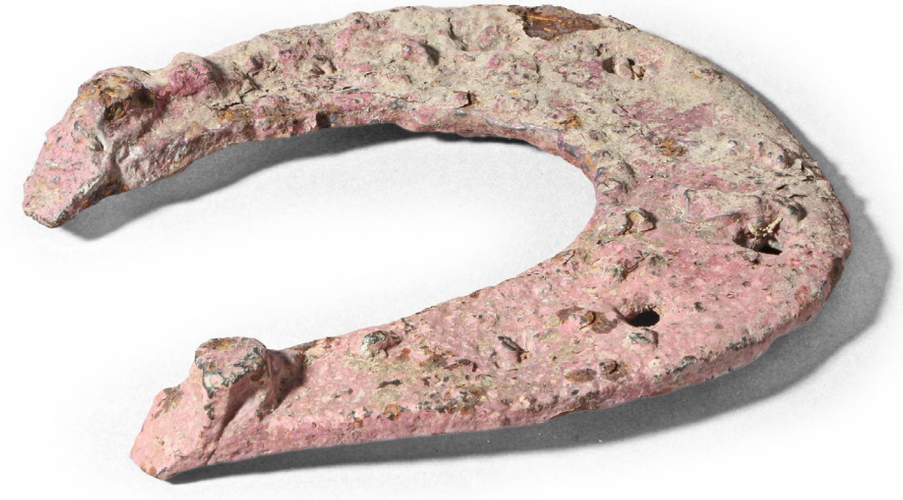
3 Neff et al., 2004, 742–743, sl. 5; Neff et al., 2005, str. 515; Neff et al., 2006a, 1228–1230, 1236; Neff et al., 2006b, str. 2951–2952, sl. 1.

Z izkopom iz prsti oz. dvigom iz vode se predtem vzpostavljeno ravnotežje in mikroklimatske razmere (relativna vlažnost, temperatura ...) predmeta spremenijo, omogočen je namreč učinkovitejši dostop kisika do notranjih korozijskih plasti. To povzroči nadaljnjo oksidacijo kovinskih spojin in ionov v korozijskih plasteh in preostalega kovinskega jedra pod njimi. Tipični pojavi propada pri železnih predmetih so luščenje fragmentov in tvorba novih, praškastih produktov korozije na meji med kovino in korozijo. Od stabilnosti produktov korozije in vrednosti pH okolja je odvisno, ali kovina korodira ali postane pasivna. Ker je korozija reakcija, ki vključuje oksidacijo in redukcijo, je odvisna tudi od energije sistema; to opisujemo z redukcijskim potencialom (Eh). Več energije kot je v sistemu, bolj oksidira in večja je verjetnost, da bo kovina korodirala.[4]

Ta korozijski proces po izkopu učinkovito katalizirajo kloridni ioni, ki jih privlači okoliška prst in se med zakopom kopičijo v korozijskih plasteh, zato jih je iz predmetov težko odstraniti.[5] Akaganeit, ki vsebuje kloride (β-FeO(OH)Cl), je korozijski produkt v metastabilnem stanju. Dolgotrajna hidroliza akaganeita sprosti kloride, ujete v njegovi tunelski strukturi, ki delujejo kot elektrolit za korozijo železa.[6] Po popolni mineralizaciji kloridi difundirajo v prst, končni korozijski produkt pa je α-FeOOH, goethit.[7]



Slika 2: *SEM/EDS posnetek tlorisa preoblikovanih plasti na primeru arheološkega železnega ingota (Povzeto po: Réguer et al., 2007, sl. 3)*



Slika 3: *Primer poizkopavalne korozije na železni podkvi, ki je bila odkrita v Ljubljanici. Aktivna korozija je vidna v obliki »solzenja« oz. erupcij akaganeita, razpok in odpadanja fragmentov. Plast magnetita je obdana z nekaj milimetrov debelo oblogo sprimka prsti, tvorb alg in korozijskih produktov. (Foto: Matjaž Bizjak, 25. 3. 2021, arhiv NMS)*

4 Cronyn, 2004, str. 168–169, sl. 5.2, 5.3.

5 Vpliv kloridov na korozijo po izkopu omenja že Krause 1882, str. 533, empirično razumevanje vpliva pa je bilo analizirano že v najstarejših konservatorsko-restavratorskih publikacijah (Krefting, 1892, str. 52). Watkinson et al., 2019, str. 456, 465, jih poimenujejo *notranji* oz. strukturni (ang. *intrinsic*).

6 Kot so ugotovili Réguer et al., 2007, str. 2726, 2738–2739, se poleg akaganeita, ki se običajno omenja v literaturi, v korozijskih plasteh nahaja tudi železov hidroksiklorid β-$Fe_2(OH)_3Cl$.

7 Gilberg, Seeley, 1981, str. 52; gl. še Watkinson, Al-Zahrani, 2008, str. 75–86, kjer sta avtorja opisala izvedbo kvantificirane primerjave različnih tehnik deoksigenacije; kot najustreznejše se je pokazalo razsoljevanje z alkalno-sulfitnim postopkom.

Korozijsko stabilnost železnih predmetov po izkopu je mogoče bistveno izboljšati z ekstrakcijo neželenih kloridnih ionov iz njihovih korozijskih plasti.[8] V nadaljevanju obravnavana tehnika sodi v sklop aktivnega konserviranja arheoloških kovinskih predmetov in pridruženih materialov. Običajne metode, t. i. metode razsoljevanja, temeljijo na potopitvi v vodne, bazične raztopine. V ta namen se uporablja natrijev hidroksid (NaOH), pogosto z dodatkom natrijevega sulfita (Na_2SO_3) kot absorbentom kisika.[9]

Interpretacije rezultatov razsoljevanja terjajo upoštevanje številnih parametrov, kot so relativna vlažnost, koncentracija kisika, aktivnost kloridnih ionov in prisotnost sledov različnih kovin, ki v teoriji vplivajo na hitrost korozijskega procesa.[10] Rezultate razsoljevanja je težko kvantificirati zaradi v nadaljevanju opisane kompleksnosti. Kakor vsi predmeti, na katerih izvajamo posege, je tudi vsak posamezen arheološki železni predmet sam po sebi edinstven.[11] V preteklosti (in lahko rečemo tudi dandanašnji) je bilo namreč nemogoče izdelati dva povsem enaka predmeta. Surovina je bila pogosto heterogena, z mnogo nečistočami; tudi pri množični proizvodnji železnih predmetov v času manufaktur sta kovanje in ulivanje povzročala številne razlike med predmeti.[12]

Arheološki železni predmet ima »svoj obstoj« in »materialno ter konceptualno biografijo«. Njegovo spreminjanje je posledica uporabe predmeta pred zakopom ter med njim in potem, ko se začne vplivanje med predmetom in okoljem zakopa. V razmerah zakopa se lahko posamezni deli istega predmeta soočajo s povsem različnimi razmerami.[13] Različna območja istega predmeta se zato na obdelavo odzovejo različno. Z vidika kloridnega iona je posamezni predmet masivna, elektrokemično aktivna in zapletena struktura. Raziskave so pokazale, da so kloridi zelo neenakomerno porazdeljeni globoko v razpokah in špranjah korozijskih plasti, privlačijo jih anodna področja, kjer je železo med zakopom aktivno korodiralo.[14] V praksi je zato nemogoče razlikovati med stabilnimi in nestabilnimi predmeti, vsaj dokler ne začne delovati *poizkopavalna* korozija. Racionalno rešitev zato omogoča zgolj množična obdelava.[15]

Tako Rathgen in Borrman[16] kot Rosenberg[17] so že konec 19. stoletja vodne bazične raztopine kvalitativno opredelili kot eno najučinkovitejših tehnik za ekstrakcijo kloridov, čeprav teoretičnih osnov za razumevanje elektrokemijskih procesov še niso poznali.

Novo tehniko razsoljevanja, pri kateri je bil za deoksigenacijo alkalnega okolja natrijevega hidroksida (NaOH) uporabljen natrijev sulfit (Na_2SO_3), sta razvila North in Pearson.[18] Postala je splošno znana kot alkalno-sulfitni postopek. Od takrat se je večina raziskav o odstranjevanju kloridov osredotočila na proučevanje in razvijanje deoksigeniranih alkalnih sistemov.

Danes je uporaba metod razsoljevanja tako rekoč nacionalno pogojena. Avstralska, evropska in ameriška šola v največji meri uporabljajo raztopine baz, francoska zagovarja elektrolizo, sušenje predmetov brez predhodnih postopkov pa favorizira britanska stroka.[19]

2. Mehanizmi propadanja in alkalno-sulfitni postopek

Korozija povzroča največ škode na predmetih, ki se po izkopu posušijo, ko se kot glavni korozijski produkt tvori akaganeit. Strukturnih kloridov v akaganeitu ni mogoče izlužiti z vodo. Stroka doslej še ni razvila postopka, ki bi bil absolutno uspešen oz. ki bi iz predmeta izlužil 100-odstotno vsebnost kloridnih ionov. Če se tvorba akaganeita po izkopu nadaljuje, se podaljšujejo

8 Keene, 1994, str. 259.

9 Kuhn et al., 2011, str. 81–82.

10 MacLeod, 1987, str. 37.

11 Muñoz Viñas, 2005, str. 125.

12 Pienimäki, 2023, str. 19.

13 Pienimäki, 2023, str. 18–19.

14 Réguer et al., 2007, str. 2727–2729, 2741–2743, sl. 1–3, 10–12.

15 Pienimäki, 2023, str. 19.

16 Prim. Rathgen, Borrman, 1905. Friedrich Rathgen s svojim priročnikom *Die Konservierung von Altertumsfunden* iz leta 1898 nasploh velja za utemeljitelja konserviranja-restavriranja arheoloških predmetov (prim. Nemeček, 2012, 24–39).

17 Prim. Rosenberg, 1917.

18 North, Pearson, 1978, 174–186.

19 Watkinson, Rimmer, Kergourlay, 2013, str. 413.

tudi postopki in manjša uspešnost izluževanja,[20] zato je z desalinizacijo treba začeti čim prej oz. predmetom zagotoviti ustrezno hrambo.[21]

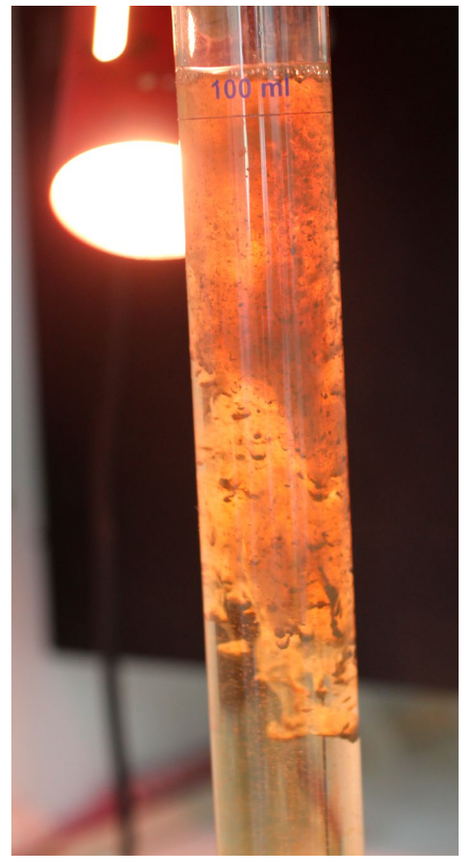
4–5 % kloridnih ionov naj bi po ugotovitvah vseboval akaganeit, nadaljnja 2–3 % naj bi jih bilo vključenih v strukturi holanditskega tipa samega akaganeita, ki jih je mogoče izločiti zgolj z razgradnjo omenjene spojine. Učinkovitost izluževanja je torej boljša s postopki, ki spodbujajo razpad akaganeita, kar pa lahko ogroža fizično stabilnost predmetov.[22] Ta vedno predstavlja kompromis med delnim raztapljanjem korozijskih produktov in razpadom akaganeita ter ohranjanjem korozijskih plasti, ki vsebujejo poglavitne informacije o predmetu. Zato bi bilo v prihodnje treba razviti postopek, ki bi omogočal selektivni razpad akaganeita.

Rimmer, Watkinson in Wang[23] opozarjajo, da je delež izluženih kloridov zelo omejeno merilo za učinkovitost postopka. Ostanek kloridov je namreč najbolj robusten in spodbuden pokazatelj rezultatov razsoljevanja, ne glede na to, kakšna koncentracija izluženih kloridov je bila zabeležena med obdelavo. Ker razmerje med vsebnostjo kloridov, lokacijo ter obliko in stopnjo korozije predmetov v dosedanjih raziskavah še ni bilo kvantificirano, je težko oceniti vpliv obdelave na stabilnost predmetov. Podatki o celokupni vsebnosti kloridov ne predstavljajo natančno lokalizirane narave kloridnih ionov, ki se lahko koncentrirajo v jamicah in povzročajo lokalno korozijo, ki je za predmet izjemno uničujoča, ne da bi bila skupna vsebnost kloridov posebej visoka. Pravzaprav še nobena raziskava doslej ni zajela povezave med fizično spremembo, ki jo predstavlja korozija železa, dediščinsko vrednostjo ter vsebnostjo kloridov, njihovo lokacijo in obliko.

Objavljenih je bilo več študij, v katerih je bilo v alkalnih okoljih zabeleženo preoblikovanje korozijskih produktov, ki vsebujejo kloride.[24] Al-Zahrani[25] je poročal o vplivu pH na preoblikovanje sintetiziranega β-FeOOH v alkalnih raztopinah različnih molarnosti.

North in Pearson,[26] ki sta proučevala vpliv pH, časa, koncentracije raztopine in temperature kot spremenljivk pri obdelavi ter kvantitativno pokazala, da alkalni pH izboljša hitrost ekstrakcije kloridnih ionov, sta predlagala mejni vrednosti za možnost korozije: vrednost < 200 ppm naj bi bila »varna«, vrednost > 1000 ppm pa je »zagotovo kvarna«. Te vrednosti na arheološkem železu niso bile preizkušene na sistematičen način. Rinuy in Schweizer[27] sta izvedla nekaj informativnih poskusov, primerjala sta korozijo sodobnega železa, onesnaženega s kloridom, pri 95 % relativne vlažnosti tako z vsebnostjo klorida kot s korozijskim obnašanjem arheoloških vzorcev.

Glede na širok razpon neizmerjenih spremenljivk in problematiko z vzporejanjem poliranih površin sodobnega



Slika 4: *Pozitiven kvalitativni test vsebnosti ekstrahiranih kloridov s srebrovim nitratom ($AgNO_3$) (Foto: Matjaž Bizjak, 6. 4. 2020, arhiv NMS)*

železa s kompleksno korozijo in lokalizirano porazdelitvijo kloridov v arheološkem železu Rimmer, Watkinson in Wang[28] poudarjajo, da iz omenjene raziskave zato ni mogoče potegniti širših zaključkov. Dokler mejne vrednosti niso testirane na arheološkem železu, jih ni mogoče šteti za pomembne pri razumevanju ravni »stabilnosti«, ki jo daje obdelava v alkalno-sulfitnem postopku. Kljub temu so navedene

20 Gilberg, Seeley, 1982, str. 183.
21 Kuhn, Eggert, 2010, str. 32.
22 Kuhn et al., 2011, str. 84.
23 Rimmer, Watkinson, Wang, 2012, str. 38.
24 Watkinson, Rimmer, Kergourlay, 2013, str. 419.
25 Prim. Al-Zahrani, 1999.
26 North, Pearson, 1978, str. 1–10.
27 Rinuy, Schweizer, 1981, str. 29–41.
28 Rimmer, Watkinson, Wang, 2012, str. 38.

vrednosti edino objavljeno vodilo za razmerje med vsebnostjo preostalega klorida in stopnjo korozije. Na podlagi omenjenih vrednosti so avtorji pokazali, da je s sulfitnim postopkom mogoče zmanjšati stopnjo tveganja za 87 % predmetov in da je pri 42 % predmetov mogoče odstraniti skoraj vse prisotne kloride. Če vrednost v končni raztopini pade pod 5 mg/L Cl^-, ta zajame 96 % predmetov, ki vsebujejo < 1000 ppm, in 49 %, ki vsebujejo < 200 ppm. Kljub temu, da so predmeti po postopku razsoljevanja lahko še vedno ogroženi, izluženi kloridi v mnogih primerih izrazito zmanjšajo tveganje propadanja.

V študiji, v kateri so avtorji primerjali kemično in elektrokemično deklorinacijo antičnih ingotov,[29] so z variacijami posamičnih parametrov (hramba pred postopkom, temperatura, vrsta raztopine, sušenje po postopku) preverjali njihov vpliv na učinkovitost ekstrakcije kloridov. Ugotovljeno je bilo, da zvišanje temperature raztopine izrazito poveča učinkovitost ekstrakcije.[30]

V projektu *Rettung von dem Rost* Nemške zvezne okoljske fundacije (*Deutsche Bundesstiftung Umwelt*) je bilo hladno razsoljevanje preizkušeno kot nova, stroškovno učinkovita metoda, ki jo avtorica Britta Schmutzler navaja kot učinkovito.[31] Ta rezultat je bil pridobljen s primerjalnimi poskusi, v katerih je statistično primerjala hladne (sobna temperatura) polmolarne raztopine natrijevega hidroksida (0,5 mol/L NaOH) z raztopinami, obdelanimi z različnimi oblikami deoksigenacije (sulfit, vakuum, dušik), in raztopinami, segrevanimi na 50 °C.[32]

S poenostavitvijo metode in vzpostavljanjem razmer, kot so koncentracija raztopine (pri tem je bil v raztopini uporabljen zgolj natrijev hidroksid koncentracij 0,5 in 2 mol/L) in temperature (do 70 °C), je v naslednjem projektu *Besonderes Eisern bewahren* eksperimentirala omenjena avtorica ter vključila različne načine pokrivanja obdelovalnih posod in uporabo ultrazvočnih valov (do 80 kHz), ki naj bi znatno pospešili razsoljevanje.[33]

Kritični korak izluževanja v alkalnih raztopinah je predvsem izpiranje z destilirano vodo po zaključenem postopku, ki lahko povzroči novo korozijo.[34] Vendar pa lahko kloridi spremenijo pasivizacijo predmetov tudi med samim izluževanjem. V svoji raziskavi so Liu in sodelavci (2025) določili mejno vrednost klorida (ang. *chloride threshold value*, CTV) 355 ppm v 0,1 mol/L raztopine NaOH, ki je bila določena kot raven, pri kateri je potrebna zamenjava raztopine.[35]

3. Izkušnje z alkalno-sulfitnim postopkom v NMS

V slovenski stroki je bila metoda izpiranja z alkalno-sulfitno raztopino[36] označena kot učinkovita, relativno hitra, enostavna in nizkocenovna.[37]

S to metodo obdelujemo fizično ohranjene in stabilne železne predmete, ki nimajo pridatkov iz organskih snovi, amfoternih kovin (svinec, aluminij, kositer) in pridatkov iz bakra, srebra ali emajla. V določenih primerih lahko navedene pridatke začasno

29 Guilminot et al., 2012, str. 227, 235.

30 Schmidt-Ottova in Oswald, 2006, str. 128, navajata približno desetkratno pohitritev reakcije pri 50 °C glede na sobno temperaturo. Ob tem je konvekcija v segreti raztopini zadostna za njeno kroženje. Schmutzlerjeva, 2012, str. 126, sicer opozarja, da segrevanje raztopin na 50 °C pospeši vse reakcije, tako zaželene kot nezaželene, zato naj tudi ne bi imelo pomembnega izboljševalnega učinka na razsoljevanje. Nasploh je stanje pasivizacije oz. preprečevanje korozije železnega jedra zaradi lokalno nihajočih razmer v plasti korozijskega produkta težko dosegljivo, na kar opozarja že Turgoose, 1982, str. 100. Preden se s hidroksilnimi ioni NaOH tvori pasivacijski film, se v plasteh korozijskih produktov oborijo železovi hidroksidi, ki delujejo kot difuzijska ovira tako za vhodne kot izhodne ione (Turgoose, 1985, str. 15–17).

31 Schmutzler, 2012, str. 87, tab. 6.1.

32 Schmutzler, 2012, str. 64–77, 87–92, 93–95, tab. 5.5–5.30., 7.1. Avtorica sicer izpostavlja učinek sulfita na vsebnost preostalih kloridov zgolj v povezavi s fizikalno deoksigenacijo. Večji vpliv na znižanje vsebnosti preostalega klorida glede na primerjavo z 0,1-molarno raztopino pripisuje 0,5-molarni raztopini. Z vzporejanjem različnih variant koncentracij kot prednosti 0,1-molarne raztopine navaja ekološki vidik in manjšo porabo kemikalij pri vnosu in nevtralizaciji. Sicer pa izrazitejši vpliv pripisuje predvsem dobro zaprtim posodam, ki preprečujejo dostop kisika. Sam čas trajanja postopka naj ne bi imel pomembnega vpliva. Zanimivo je tudi vzporejanje vpliva desalinizacije na sveže (pred nedavnim) oz. stare (v preteklosti) izkopane najdbe, ki je enako uspešna tudi v slednjem primeru.

33 Schmutzler, 2020, str. 7–8, 21, 24–25, sl. 6, 7 (avtorica sicer opozarja na morebitno destruktivnost ultrazvočnih valov). Prim. še Eggert, 2026, str. 14–15.

34 Kuhn et al., 2011, str. 84.

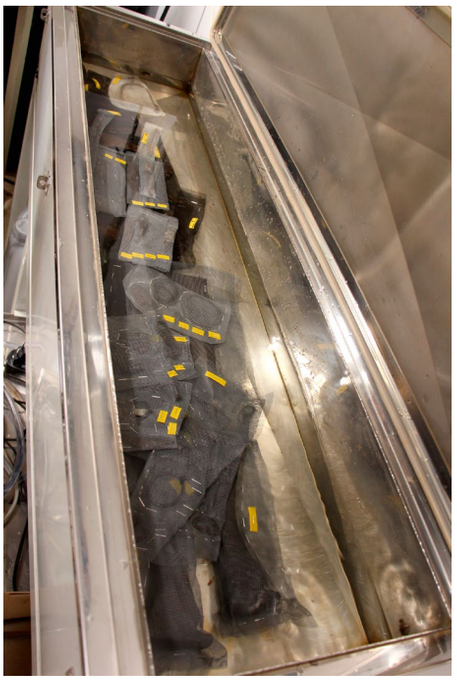
35 Liu et al., 2025, str. 518.

36 https://salzwiki.de/index.php?title=Alkalische_Sulfitreduktion&oldid=14695 (dostop: maj 2025).

37 Milić, 2001, str. 6.



Slika 5: *Kad za sulfitni postopek proizvajalca Kambič d.o.o. (Foto: Matjaž Bizjak, 16. 7. 2026, arhiv NMS)*



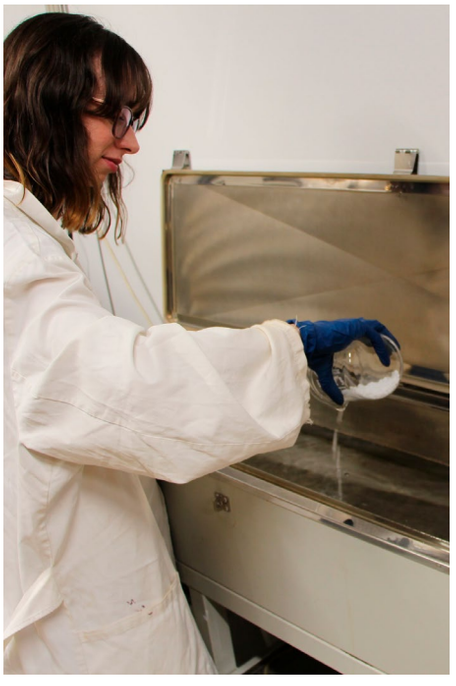
Slika 8: *Železni predmeti v sulfitni kadi, zaviti v polietilensko mrežo (komarnik), speti z jeklenimi sponkami in označeni z identifikacijsko številko. (Foto: Matjaž Bizjak, 26. 6. 2026, arhiv NMS)*



Slika 6: *Ekonom lonec, v katerem s pomočjo magnetnega mešala segrevamo in mešamo sulfitno raztopino. (Foto: Matjaž Bizjak, 16. 7. 2026, arhiv NMS)*



Slika 7: *Prilagojen ekonom lonec za predmete večjih dimenzij (Foto: Matjaž Bizjak, 16. 7. 2026, arhiv NMS)*



Slika 9: *Vnos natrijevega sulfita (Na_2SO_3) za potrebe priprave alkalno-sulfitne raztopine. Predtem smo raztopili pelete natrijevega hidroksida. (Foto: Matjaž Bizjak, 26. 6. 2026, arhiv NMS)*

zaščitimo.[38] Predmete, ki jih obdelujemo v alkalno-sulfitni raztopini, označimo s plastičnim trakom z vtisnjeno identifikacijsko številko in zavijemo v začasno zaščito[39] ter tako preprečimo morebitno izgubo fragmentov, posameznih delov predmeta in medsebojno mešanje predmetov.

Kot standardna se običajno označuje raztopina 0,5 M NaOH in 0,5 M Na_2SO_3, ki jo je predlagala Rinuyeva.[40] Študije Schmidt-Ottove in Oswalda[41] pa kažejo, da v primerjavi s predhodno predlagano koncentracijo alkalno-sulfitne raztopine, ki sega v sedemdeseta leta 20. stoletja,[42] s koncentracijo razredčene kopeli 0,1 M NaOH (4 g/L) in 0,05 M Na_2SO_3 (6,3 g/L) dosežemo povsem primerljiv rezultat razsoljevanja.

V Narodnem muzeju Slovenije (NMS) uporabljamo protokol s trimesečnim časovnim intervalom z vzdrževanjem temperature raztopine pri 50 °C.[43] S predmetov zaradi omogočanja lažje penetracije raztopine pred postopkom običajno mehansko odstranimo sprimek korozije in prsti.

Z naknadnim izpiranjem predmetov oz. nevtralizacijo s pomočjo etanojske (CH_3COOH) ali dušikove (HNO_3) kisline oz. baze (NaOH) skušamo doseči nevtralno vrednost pH = 7 pri zaključnem izpiranju oz. lahko to raven vzdržujemo s pufri.

Vsebnost izluženih kloridov merimo po zaključenem postopku s splošno uveljavljenim kvalitativnim testom vsebnosti kloridov z 2-odstotno raztopino srebrovega nitrata ($AgNO_3$). Negativna reakcija oz. odsotnost oborine je znak za odsotnost kloridov v izluženi vodi oz. znak, da je vsebnost kloridov padla pod 3 mg/L Cl^-.[44]

Ker je test na celotni obdelovani seriji različnih predmetov iz različnih najdišč in okolij zaradi že navedenih številnih in med seboj izključujočih se spremenljivk neinformativen, je običajno treba izvesti preizkus posameznega predmeta. Učinkovitost ekstrakcije je mogoče enostavno preveriti s testom v vlažni komori s 100-odstotno relativno zračno vlažnostjo (RH).

Glede na izkušnje z monitoringom predmetov pri nadaljnji hrambi je navedeni protokol z vzdrževanjem relativne zračne vlažnosti v arheološkem depoju NMS pri približno 30 % glede na dolgoročno oceno učinka razsoljevanja ustrezen.

Za lokalno vzdrževanje stabilnega okolja v NMS uporabljamo poleg navedenega še molekulska sita *Molpack*.[45]

4. Novejše metode ekstrakcije kloridov

V nadaljevanju navajamo nekatere sodobnejše metode, ki predstavljajo primerjalne pristope pri izluževanju kloridov.

Tehniko ekstrakcije kloridnih ionov s pomočjo Soxhletove naprave[46] v dušikovi atmosferi je leta 1979 predlagal Mercer, od leta 1978 pa sta jo na Inštitutu za arheologijo Londonske univerze (*University of London Institute of Archaeology*) razvijala Gilberg in Seeley.[47] Tehnika je ustrezna predvsem za kompozitne železne predmete, ki so površinsko obdelani oz. vsebujejo ostale kovine ali organske dodatke.[48]

Standardizirani postopek razsoljevanja arheoloških železnih predmetov s hidroksilaminom (H_2NOH) uporabljajo v Deželnem muzeju za prazgodovino dežele Saška-Anhalt.[49] Preizkus postopka s tem zelo močnim reducirnim sredstvom na arheoloških predmetih je pokazal na zelo problematično reagiranje

38 V literaturi so navedeni različni materiali, npr. vosek (gl. Milić, 2001, str. 6); Schmidt-Ott in Oswald, 2006, str. 128, navajata uporabo 25-odstotne raztopine kopolimera metil metakrilata in etil akrilata Paraloid B44. Bruhinova in sodelavci (Bruhin et al., 2018, str. 9) iz Švicarskega narodnega muzeja (*Swiss National Museum*) so izvedli vrsto testov uporabe različnih materialov za začasno zaščito v alkalno-sulfitni raztopini. Izpostavili so najboljše rezultate akrilne disperzije K 9 (proizv. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG).

39 V literaturi je navedena uporaba polietilenske mreže, povojev iz steklenih vlaken, tkanine iz polietilena ipd. (gl. Milić, 2001, str. 6; Schmidt-Ott, Oswald, 2006, str. 127, Abb. 1, 2).

40 20 g/L NaOH in 63 g/L Na_2SO_3; Rinuy, 1979, str. 132–133, Abb. 1; Schmidt-Ott, Oswald, 2006, str. 128.

41 Schmidt-Ott, Oswald, 2006, str. 126–134.

42 North, Pearson, 1978, str. 180–182.

43 Običajno je trajanje postopka razsoljevanja v posameznih muzejih standardizirano, ravno tako število kopeli. Iz tujine navajamo prakso Arheološkega muzeja Frankfurt, kjer izvajajo 4-tedenski, 8-tedenski in 12-tedenski ciklus (Flügen, 2019, str. 257).

44 Milić, 2001, str. 7.

45 Prim. Bizjak, Menart, Nemeček, 2025, str. 52–54.

46 Soxhletov ekstraktor je razvil von Soxhlet leta 1879; prim. https://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor (dostop: marec 2020).

47 Gilberg, Seeley, 1982, str. 180–184.

48 Obravnavana metoda na podlagi Soxhletove naprave je bila z nekaterimi prilagoditvami vpeljana v delavnici za arheološke kovine NMS leta 2010. Metodo sta izvedla Zoran Milić in Anita Virag, slednja je iz navedene metode tudi diplomirala (prim. Virag, 2010). Avtorica izpostavlja prednosti, kot sta avtomatizacija izpiranja več predmetov hkrati ter s tem povezana časovna komponenta. Predmeti so v sistemu neprodušno zaprti, s čimer so izključeni oksidacijski procesi na njih, zrak pa je nadomeščen z dušikom. Dimenzija predmetov je seveda omejena s komoro.

49 Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt/Landesmuseum für Vorgeschichte.

obravnavanega reducenta. Ta je spremenil barvo predmetov, kar kaže na oksidacijo in reakcijo z magnetitnimi plastmi predmeta.[50]

Gilberg in Seeley sta že leta 1982 predlagala tehniko odstranjevanja netopnih kloridov s pomočjo amonijevega hidroksida iz železnih predmetov.[51] S sublimacijo spojin amonijaka in klora in naknadnega izpiranja v destilirani vodi se je glede na testiranja vsebnost kloridnih ionov rapidno zmanjšala. Izkušnje v delavnicah NMS ter Muzeja in galerij mesta Ljubljane kažejo, da je sicer učinkovita tehnika agresivna, dokaj nenadzorovana, potencialno nevarna ter bi jo bilo treba izpopolniti z uporabniku bolj prilagodljivo metodo.

V prihodnje lahko pričakujemo tendenco po učinkoviti ekstrakciji kloridov v raztopinah z organskimi topili, ki imajo nižjo površinsko napetost od alkalnih raztopin, kar jim omogoči boljše prodiranje v predmet. S takšnimi postopki bi bila tudi izločena uporaba vode kot topila.[52]

V preteklosti so bile preizkušane metode z raztopinami litijevega hidroksida in natrijevega hidroksida v organskih topilih. Njuna relativno slaba učinkovitost ekstrakcije kloridov je bila pripisana slabši topnosti hidroksidnih ionov. Tetrametilamonijev hidroksid ($(CH_3)_4N^+OH^-$)[53] je v nasprotju s prej omenjenima topen v številnih topilih, predvsem v alkoholih. Kuhnova in sodelavci (2011) so v raziskavi testirali učinkovitost izluževanja v vodnih in metanolnih raztopinah TMAH na železnih antičnih žebljih in sintetiziranem akaganeitu. Postopek z vodno raztopino TMAH je pokazal trend boljše učinkovitosti izluževanja kot raztopina v metanolu in kot uveljavljeni postopki z alkalnimi raztopinami. Predmeti so sicer izkazali slabšo mehansko stabilnost in krhkost.[54]

Novejše trende raziskav na področju odstranjevanja netopnih kloridov predstavlja uporaba superkritičnih tekočin, prvič objavljena leta 2004.[55] Zaradi visokih stroškov opreme je metoda za večino inštitucij zaenkrat praktično nedosegljiva. V Evropi je pobudo prevzelo zasebno podjetje *A-CORROS*, ki je v Arlesu v Franciji vzpostavilo prototip komore za obdelavo predmetov, ki jo v času pisanja redno uporabljajo.[56] Napravo, financirano iz javnih sredstev, pa v času pisanja vzpostavljajo v Finskem narodnem muzeju (*Suomen kansallismuseo*).[57]

Sodobne raziskave se usmerjajo tudi v ponovni zakop v bazičnem okolju, prepojenem z vodo. V danskem Narodnem muzeju so preizkusili zakop železnih predmetov, ki vsebujejo kloride, in spremljali razsoljevanje oz. pretvorbo kloridov v obstojnejše karbonate. Avtorji so v začetni fazi raziskave raziskali načela in trende, ne pa še kvantitativnih učinkov.[58] Tovrstne raziskave, povezane z močvirskim okoljem brez kisika, se prekrivajo z raziskovanjem mikrobne stabilizacije,[59] ki vključuje biomineralizacijo in absorpcijo železa s pomočjo mikroorganizmov za odstranitev in stabilizacijo železnih korozijskih produktov in predstavlja eno od teženj sodobne zelene agende. Navajamo raziskavo, v kateri so na modelnih vzorcih proučevali redukcijo železa in zmožnosti deklorinacije s saprofitsko bakterijo *Pseudomonas putida mt-2 (KT2440).*[60]

Al-Zahrani[61] je primerjal učinkovitost razsoljevanja z deionizirano vodo, deoksigenirano s sulfitom, in deionizirano vodo, deoksigenirano z dušikom, ter ugotovil, da je slednja pri odstranjevanju kloridov učinkovitejša. Razloga za razliko v učinkovitosti avtor ni navedel, je pa nakazal, da se fizikalne in kemične metode razsoljevanja razlikujejo.

Težnja najnovejše švedske študije A. Pienimäkija je s pomočjo komercialno dostopnih vakuumskih posod ustvariti dostopnejše možnosti za fizično deoksigenacijo

50 Wiesner, Schmutzler, Eggert, 2007, str. 110. Gre za pretres trditev iz Wunderlichove objave (gl. Wunderlich, 2000, str. 305–316). To zelo močno reducirno sredstvo – 2,5-odstotna raztopina hidroksilamina v destilirani vodi je pokazala na najvišjo učinkovitost izluževanja kloridnih ionov – je bilo v njej izpostavljeno kot učinkovitejše od alkalnih metod.

51 Gilberg, Seeley, 1982, str. 38–44.

52 Kuhn et al., 2011, str. 81.

53 V nadaljevanju navajan s kratico TMAH.

54 Kuhn et al., 2011, str. 81–83.

55 Prim. Drews et. al., 2004; de Viviés et al., 2007. Metodo so razvili v ZDA na Univerzi Clemson v Južni Karolini (*Clemson University*).

56 Bayle et al., 2016, str. 192–193.

57 Arponen et al., 2022, str. 324.

58 Matthiesen et al., 2022, str. 11, 23.

59 Pienimäki, 2023, str. 23–24.

60 James et al., 2022, str. 37. Ta bakterija je zmožna proizvesti železo vezoče spojine (siderofore), ki spodbujajo absorpcijo železa in raztapljajo netopne železove(III) spojine. Uporaba bakterije omogoča odstranjevanje debelih železnih sprimkov, hkrati pa bi lahko povečala razpoložljivost železa za pretvorbo (biomineralizacijo).

61 Al-Zahrani, 1999, str. 137–138.



Slika 10: *Vakuumska posoda proizvajalca VacuumChambers.eu iz nerjavečega jekla, opremljena z ventilom z manometrom, silikonskim tesnilom in akrilatnim pokrovom. (Povzeto po: Pienimäki, 2023, sl. 5)*

raztopin za razsoljevanje. Avtor opozarja na več prednosti fizičnega postopka v primerjavi s kemično deokseginacijo, predvsem na povečano obremenitev okolja in interferenco pri analizi kloridov.[62] Uporaba dušika in laboratorijskih vakuumskih sušilnikov je za običajne laboratorije/delavnice težko dostopna in finančno zelo obremenjujoča, zato avtor kot potencialno rešitev in cenovno alternativo omenja komercialno dostopne vakuumske posode. Uporaba teh posod sega od gospodinjske uporabe in gostinstva do impregnacije lesa in ljubiteljske rabe. Sestavni deli posode so glavno ohišje, pokrov, tesnilo in ventil, ki omogoča črpanje zraka z zunanjo vakuumsko črpalko. Velikosti posod segajo od manj kot enega litra do več sto litrov, kar omogoča obdelavo večine arheoloških predmetov.[63]

Podobno metodo, ki je sicer v testni fazi in temelji na izpodrivanju kisika z dušikom ter omogoča sočasno obdelavo več predmetov v ločenih posodah, so razvili na Danskem.[64] Avtorji jo navajajo hkrati kot cenovno ugodno, robustno in učinkovito.

5. Zaključek

Kljub kvantitativnim dokazom dosedanjih raziskav, ki so pokazale na pomembno vlogo sulfitnega postopka pri ohranjanju arheološkega železa in zaviranju korozijskih procesov, teh z razsoljevanjem verjetno ni mogoče popolnoma ustaviti. Kljub temu lahko obstoj predmetov podaljša, izrazito predvsem takrat, ko so hranjeni pri nizki relativni vlažnosti. Navajamo raziskavo Watkinsona in sodelavcev,[65] ki navajajo eksperimentalni načrt in tehniko za beleženje koncentracije kisika v okolici predmeta, saj hitrejša poraba kisika pomeni hitrejši korozijski proces.[66] Ta omogoča kvantifikacijo oz. obdelavo podatkov hitrosti korozije. Cilj raziskave je bil namreč razvoj orodja za izračunavanje tveganja korozije kot posledice relativne vlažnosti. Raziskava je statistično dokazala, da je hramba arheološkega železa pod 20 % relativne zračne vlažnosti najustreznejša, saj ne povzroča korozije, in da je ohranjanje vlage pod 40 % še ustrezno za dolgoročno hrambo, kjer možnosti za hrambo predmetov v najustreznejših razmerah ni. Razsoljevanje je zato mogoče vključiti v razvoj splošnih strategij ohranjanja zbirk arheološkega železa. To zahteva razumevanje mehanizmov korozije, razjasnitev delovanja obdelave na produkte korozije, optimizacijo tehnik obdelave z eksperimentalnimi raziskavami in testiranje uspešnosti obdelave. Predvsem pa je bistveno, da soudeleženi v znanosti o koroziji in konservatorsko-restavratorski praksi sodelujejo.[67]

Ker je desalinizacija kompromis med delnim raztapljanjem korozijskih produktov in razpadom akaganeita, bi bilo v prihodnje treba omogočiti selektivni razpad slednjega.[68] Potrebnih bi bilo več raziskav o pretvorbi korozijskih produktov v realnem času in njihovem vplivu na odstranjevanje kloridov, ki bi

62 Pienimäki, 2023, str. 24. Zaradi relativnosti meril, ki se uporabljajo za ocenjevanje metod razsoljevanja, je najboljši način primerjava z alternativnimi metodami. Za to študijo je bil izbran faktorski eksperimentalni načrt s tremi izbranimi faktorji: pritisk, raztopina za desalinizacijo in stopnja predhodne obdelave (očiščenost korozijske obloge). Ker je predhodna danska študija (gl. Andersen, 2006) pokazala, da je mogoče ekstrakcijo kloridov zvišati z vmesnim sušenjem predmetov (nekateri nordijski laboratoriji ga uporabljajo kot standardni postopek), so bili predmeti posušeni in na koncu obdelave ponovno potopljeni v svežo raztopino, da bi ugotovili, ali to omogoča lažje sproščanje kloridov.

63 Pienimäki, 2023, str. 24–25, 56–57, sl. 5.

64 Frydendahl, 2022, str. 338.

65 Watkinson et al., 2019, str. 456–471.

66 Schmutzler, 2020, str. 25, navaja povprečno spodnjo raven 200 ppm kot merilo za doseganje dolgoročne stabilizacije korozije železa.

67 Watkinson, Rimmer, Kergourlay, 2013, str. 416, 430–431. Avtorji so utemeljili razumevanje učinkovitosti desalinizacije in njeno vlogo v konservatorsko-restavratorski praksi z naslednjimi ukrepi: opredeliti obliko in lokacijo kloridov v predmetu; določiti učinek razsoljevanja na omenjena parametra; pridobiti kvantitativne podatke o količini izluženih kloridov kot funkcijo celotne vsebnosti kloridov v predmetu; raziskati spremenljivke postopka za določitev optimalnega posega, opredeliti najboljšo prakso in zmanjšati stroške; kvantitativno izmeriti stopnjo korozije arheološkega železa pred obdelavo in po njej z namenom določiti učinkovitost obdelave in vpliva preostalih kloridov na stopnjo korozije.

68 Kuhn et al., 2011, str. 84.

vključevale več vzorcev medsebojno izključujočih se morfologij in izvorov, kar bi omogočilo boljši vpogled v dejavnike, ki vplivajo na učinkovitost ekstrakcije kloridov.[69] Merjenje izluženih kloridov (ppm) kot funkcije mase predmeta namreč ne ponuja orodja za primerjavo stabilnosti predmetov ali merjenje uspešnosti obdelave zaradi raznolikosti morfologije, mase in kemične sestave predmetov. Izboljšati bi bilo mogoče predvsem metode, s katerimi je kvantificirana in povezana vsebnost kloridov s korozijo. Kakor je skušal nakazati Watkinson v raziskavi o 116 arheoloških železnih žebljih, bi pomenila velik korak naprej zmožnost povezati vsebnost kloridov v predmetih s površino železnega jedra, ne pa zgolj z maso predmeta. S tem bi bilo lažje odpraviti omejitve in popačenja zaradi primerjalnih vrednosti same mase.[70]

V stroki zanašanje na preboje in odlaganje intervencij v prihodnost žal ne pride v poštev,[71] saj, kot sta se slikovito izrazila Eggert in Schmutzlerjeva,[72] »rja nikoli ne spi«. Predmete, ki so podvrženi poizkopavalni koroziji, namreč še vedno izkopavajo, na predmetih, na katerih so bili izvedeni predhodni posegi, se pogosto pojavlja aktivna korozija.

Teoretično poznavanje kinetičnih procesov razsoljevanja v alkalnih raztopinah, ki jih je stroka v zadnjem času osvetlila, združeno z nujno potrebnimi diagnostičnimi preiskavami predmetov, pa lahko pripomore k razumevanju in vključevanju sodobnih prijemov pri vsakodnevnem delu z arheološkimi kovinskimi predmeti.

69 Watkinson, Rimmer, Kergourlay, 2013, str. 430.

70 Watkinson, 2010, str. 400, 406.

71 Appelbaum, 2007, str. 371–372.

72 Eggert, Schmutzler, 2010, str. 4.

6. Literatura

1 *Alkalische Sulfitreduktion*, dostopno na: https://salzwiki.de/index.php?title=Alkalische_Sulfitreduktion&oldid=14695 (dostop: maj 2025).

2 *Soxhlet ekstractor*, dostopno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor (dostop: marec 2020).

3 Andersen, L. B., Desalination of archaeological iron artefacts after D.C. mode hydrogen plasma treatment, *Archaeological Metal Finds - From Excavation to Exhibition (Mannheim, Germany)*, 2006.

4 Appelbaum, B., Conservation treatment methodology, Butterworth-Heinemann, Elsevier, Amsterdam 2007.

5 Arponen, A. et al., Subcritical fluids in the conservation of archaeological iron objects: from experiments to permanent practice, v: Mardikian, P., Näsänen, L., Arponen, A. (ur.), *METAL 2022: Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group (Helsinki, Finland), International Council of Museums - Committee for Conservation*, Helsinki 2022, str. 324.

6 Bayle, M., de Viviés, P., Memet, J.-B., Foy, E., Dillmann, P., Neff, D., Corrosion product transformations in alkaline baths under pressure and high temperature: The sub-critical stabilisation of marine iron artefacts stored under atmospheric conditions, *Materials and Corrosion*, 67, 2, 2016, str. 190–199.

7 Bizjak, M., Menart, E., Nemeček, N., Problematika čiščenja muzejskih kovinskih predmetov, v: Mladenovič, A. (ur.), *Konservator-restavrator, Povzetki mednarodnega strokovnega srečanja*, Ljubljana 2025, Društvo restavratorjev Slovenije, Skupnost muzejev Slovenije, str. 21–66.

8 Bruhin, S., Hildbrand, E., Sangouard, E., Schramm, J., Protection of organic remains in alkaline iron desalination, v: Bridgland, J. (ur.), *ICOM-CC, Preprints of the 18th Triennial Conference, Copenhagen, 4–8 September 2017*, Pariz 2018, str. 1–11.

9 Cronyn, J. M., The elements of archaeological conservation, Routledge, New York 2015.

10 Drews, M. J., Viviés, P., de, González, N., Mardikian, P., A study of the analysis and removal of chloride in samples from the "Hunley", v: Ashton, J., Hallam, D. (ur.), *METAL04, proceedings of the International ICOM-CC Metal WG conference, Canberra, Australia 4-8 October, National Museum of Australia*, Canberra 2004, str. 247–260.

11 Eggert, G., "Rust never sleeps" - Stuttgart Students, Steely Studies, v: *Archaeological Iron; Context, Corrosion, Conservation, 13th – 14th August 2026, Abstracts*, Leibniz-Zentrum für Archäeologie, Mainz 2026, str. 14–15.

12 Eggert, G., Schmutzler, B. (ur.), Introduction: The making of a conference, v: *Archaeological Iron Conservation Colloquium 2010, Extended Abstracts, State Academy of Art and Design Stuttgart, 24th to 26th June 2010*, Stuttgart 2010, str. 3–4.

13 Flügen, T., Die Konservierung eiserner Bodenfunde am Archäologischen Museum Frankfurt, *hessenARCHÄOLOGIE*, 2018, str. 256–258.

14 Frydendahl, J., Andersen, L. B., Wiinblad, T., Carré, C., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H., A simple treatment system for the deaerated desalination of archaeological iron, v: Mardikian, P., Näsänen, L., Arponen, A. (ur.), *METAL 2022, Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group (Helsinki,*

Finland), International Council of Museums - Committee for Conservation, 2022, str. 338.

15 Gilberg, M. R., Seeley, N., The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review, *Studies in Conservation*, 26, 2, 1981, str. 50–56.

16 Gilberg, M. R., Seeley, N., The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron: a closer look, *Studies in Conservation*, 27, 4, 1982, str. 180–184.

17 Guilminot, E., Neff, D., Rémazeilles, C., Reguer, S., Kergourlay, F., Pelé, C., Dillmann, P., Refait, P., Nicot, F., Mielcarek, F., Huet, N., Rebière, J., Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater, *Studies in Conservation*, 2012, 57, 4, str. 227–236.

18 James, S., Monachon, M., Ganesan, S., Joseph, E., Microbial stabilization of archaeological iron objects, v: Mardikian, P., Näsänen, L., Arponen, A. (ur.), *METAL 2022: Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group (Helsinki, Finland), International Council of Museums - Committee for Conservation, 2022*, Helsinki 2022, str. 35–39.

19 Kuhn, C. F., Eggert, G., Keep cool? Deep-freeze storage of archaeological iron, v: Mardikian, P., Chemello, C., Watters, C., Hull, P. (ur.), *Metal 2010, Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, Charleston 2010, str. 32–38.

20 Keene, S., Real-time survival rates for treatments of archaeological iron, v: Scott, D. A., Podany, J., Considine, B. (ur.), *Ancient and Historic Metals: conservation and scientific research. Proceedings of a symposium organised by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, Santa Monica, 1991*, Los Angeles 1994, str. 250–264.

21 Kuhn, C. F., Wunderlich, C. F., Eggert, G., Schleid, T., Another base, another solvent? Desalinating iron finds with tetramethylammonium hydroxide solution, *e-PS*, 8, 2011, str. 81–85.

22 Krause, E., Ein Neues Verfahren zur Conservirung der Eisen-Alterthümer, *Verhandlungen der Berliner Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte, Zeitschrift für Ethnologie,* 14, 1882, str. 533–538.

23 Krefting, A., Om Konservering af Jordfundne Jernsager, *Foreningen til Norske Fortidsmindesmerkers Bevaring*, l. 1892, 1893, str. 51–58.

24 Liu, D., Wu, M., Wang, Q., Electrochemical analysis of chloride impacts on passivation of archaeological iron in desalination solutions, *Studies in Conservation*, 70, 6, 2025, str. 518–529.

25 Matthiesen, H., Frydendahl, J., Andersen, L. B., Carré, C., Dillmann, P., Neff, D., Wiinblad, T., Natural conservation of archaeological iron, v: Mardikian, P., Näsänen, L., Arponen, A. (ur.), *Metal 2022, Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, Helsinki 2022, str. 16–24.

26 Milić, Z., Konserviranje in restavriranje železa 3.1.1., *Priročnik, Muzejska konzervatorska in restavratorska dejavnost*, Ljubljana: Skupnost muzejev Slovenije, 2001, str. 1–12.

27 Neff, D., Bellot-Gurlet, L., Dilmann, P., Reguer, S., Legrand, L., Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 2006a, str. 1228–1237.

28 Neff, D., Dilmann, P., Bellot-Gurlet, L., Beranger, G., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system, *Corrosion Science*, 47, 2, 2005, str. 515–535.

29 Neff, D., Reguer, S., Bellot-Gurlet, L., Dilmann, P., Bertholon, R., Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms, *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 8–9, 2004, str. 739–745.

30 Neff, D., Dilmann, P., Descostes, M., Beranger, G., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations, *Corrosion Science*, 48, 10, 2006b, str. 2947–2970.

31 Nemeček, N., Friedrich Rathgen, oče modernega arheološkega konservatorstva-restavratorstva; Nemška konservatorska šola na Slovenskem v času avstro-ogrske monarhije, *Argo*, 55, 2, 2012, str. 24–39.

32 North, N., Pearson, C., Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts, *Studies in Conservation*, 23, 1978, str. 174–186.

33 MacLeod, I. D., Conservation of corroded copper alloys: A comparison of new and traditional methods for removing chloride ions, *Studies in Conservation*, 32, 1, London 1987, str. 25–40.

34 Muñoz-Viñas, S., Contemporary theory of conservation, Amsterdam, Elsevier, 2005.

35 Pienimäki, A., Desalination of archaeological iron objects in vacuum, University of Gothenburg, 2023.

36 Rathgen, F., Borrman, R., The preservation of antiquities: A handbook for curators, Cambridge, Cambridge University Press, 1905.

37 Réguer, S., Dillmann, P., Mirambet, F., Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases, *Corrosion Science*, 49 (6), 2007, str. 2726–2744.

38 Réguer, S., Neff, D., Rémazeilles, C., Guilminot, E., Nicot, F., Pelé, C., Meguelati, M., Mirambet, F., Dillmann, P., Refait, P., Huet, N., Mielcarek, F., Rebière, J., Bertrand, L., Desalinisation of iron archaeological artefacts: understanding of chlorine removal mechanisms of the corrosion layers supported by characterisation techniques, v: Degrigny, C. (ur.), *Metal 07, Vol. 2: Innovative investigation of metal artefacts,* Amsterdam 2007, str. 60–68.

39 Rimmer, M., Watkinson, D., Wang, Q., The efficiency of chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solutions, *Studies in Conservation*, 57, 1, 2012, str. 29–41.

40 Rinuy, A., Vergleichende Untersuchungen zur Entsalzung von Eisenfunden, *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 1, 1, 1979, str. 130–140.

41 Rinuy, A., Schweizer, F., Méthodes de conservation d'objets de fouilles en fer. Etude quantitative comparée de l'élimination des chlorures, *Studies in Conservation*, 26, 1981, str. 29–41.

42 Rosenberg, G. A., Antiquites en Fer et en Bronze, leur Transformation . . . et leur Conservation, Copenhagen, Gyldendalske Boghandels Sortiment 1917.

43 Schmidt-Ott, K., Oswald, N., Neues zur Eisenentsalzung mit alkalischem Sulfit, *VDR Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, 2006, 2, str. 126–134.

44 Schmutzler, B., Rettung vor dem Rost, Die Weiterentwicklung der Eisenentsalzung nach der Alkali-Sulfit-Methode zur Erhaltung großer Fundmengen, *Internationale Archäologie; Bd. 7,* Rahden, 2012.

45 Schmutzler, B., Sin ferro nihil, Akademieforschung zur Erhaltung von Eisenfunden, v: Eggert, H. C. (ur.), *Was waren wir ohne die Dinge*!, Zum 25-jährigen Jubiläum des Stuttgarter Studiengangs Objektrestaurierung, Stuttgart 2013, str. 117–128.

46 Schmutzler, B., Besonderes Eisern bewahren, Modellhafte Korrosionsstabilisierung bedeutender, anthropogen umweltgeschädigter archäologischer Eisenfunde: Evaluierung der Methode im Labormaßstab und anschließende Umsetzung am Beispiel national bedeutender römischer Eisenobjekte des Fundorts Güglingen, Baden-Württemberg, 2020.

47 Selwyn, L., Sirois, P. J., Argyropoulos, V., The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganéite, *Studies in Conservation*, 44, 4, 1999, str. 217–232.

48 Turgoose, S., Post-excavation changes in iron antiquities, *Studies in Conservation*, 27, 3, 1982, str. 97–101.

49 Turgoose, S., The corrosion of archeological iron during burial and treatment, *Studies in Conservation*, 30, 1, 1985, str. 13–18.

50 Virag, A., Uvajanje nove metode odstranjevanja kloridnih ionov iz arheoloških železnih predmetov v Narodnem muzeju Slovenije, diplomsko delo, UL ALUO, Ljubljana 2010.

51 Viviés, P., de, Cook, D. C., Drews, M., Gonzalez, N., Mardikian, P., Memet, J.-B., Transformation of akaganeite in archaeological iron artefacts using subcritical treatment, v: Degrigny, C. (ur.), *Metal 07, Vol. 5: Protection of metal artefacts,* Amsterdam 2007, str. 26–30.

52 Watkinson, D., Measuring effectiveness of washing methods for corrosion control of archaeological iron: problems and challenges, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2010, 45, 5, str. 400–406.

53 Watkinson, D., Rimmer, M. B., Emmerson, N. J., The influence of relative humidity and intrinsic chloride on post-excavation corrosion rates of archaeological wrought iron, *Studies in Conservation*, 64, 8, 2019, str. 456–471.

54 Watkinson, D., Al-Zahrani, A. A., Towards quantified assessment of aqueous chloride extraction methods for archaeological iron: De-oxygenated treatment environments, *The Conservator,* 31, 1, 2008, str. 75–86.

55 Watkinson, D., Rimmer, M., Kergourlay, F., Alkaline desalination techniques for archaeological iron, v: Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., Adriaens, A. (ur.), *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, Cambridge, Philadelphia 2013, str. 407–433.

56 Wiesner, I., Schmutzler, B., Eggert, G., Desalination of archaeological iron objects with hydroxylamine, v: Degrigny, C. (ur.), *Metal 07, Vol. 5: Protection of metal artefacts*, str. 110–114.

57 Wunderlich, C-H., "Archäosideroprophylakt" – Entsalzung von Eisenfunden mit Hydroxylamin, *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte*, 83, Halle (Saale) 2000, str. 305–316.

58 Al-Zahrani, A. A., Chloride ion removal from archaeological iron and beta-FeOOH, neobjavljena doktorska disertacija, University of Wales, Cardiff, 1999.