

# Komparativno istraživanje primjene pulsirajuće struje u konzerviranju željeznih artefakata

**Josip Kralik**

Josip Kralik.  
Muzej Slavonije, Osijek  
josip.kralik@mso.hr

Pregledni rad/Scientific review  
Primljen/Received: 15. 5. 2016.

UDK  
904-034.1 (398 Mursa):[7.025.3:621.3

DOI:

<http://dx.doi.org/10.17018/portal.2016.18>

**SAŽETAK:** Rad donosi teorijsko-eksperimentalnu analizu i komparativno istraživanje metode ekstrakcije klorida pulsirajućom strujom. Kao komparabilne metode korištene su dvije najprimjenjivije metode ekstrakcije klorida: ekstrakcija lužnatom sulfitnom otopinom i elektrolitska redukcija sa stalnim naponom. Cilj je rada verifikacija dosadašnjih saznanja i rezultata istraživanja pulsirajuće struje, istraživanje mogućnosti, prilagodbi i razvoja opreme te analiza rezultata njezine primjene na stvarnim željeznim arheološkim artefaktima, u konzervatorski prihvatljivim uvjetima.

**KLJUČNE RIJEČI:** *pulsirajuća struja, ekstrakcija klorida, desalinizacija, elektrolitska redukcija, lužnato-sulfitni postupak, konzerviranje arheološkog željeza*

**T**ek su se u posljednjem desetljeću počele provoditi opsežne studije i objavljivati rezultati znanstvenih analiza različitih postupaka ekstrakcije klorida, a velik je broj obećavajućih metoda, poput ekstrakcije subkritičnim tekućinama<sup>1</sup> ili redukcije plazmom,<sup>2</sup> još uvijek u eksperimentalnom razdoblju. Traganje za što učinkovitijom i konzervatorski što prihvatljivijom metodom motivirano je istraživanjima koja su pokazala da će netretirano željezo, za razliku od tretiranog različitim metodama ekstrakcije klorida, nastaviti rapidno propadati čak i u strogo kontroliranim, „suhim“ mikroklimatskim uvjetima u kojima su kloridi aktivni čak i kad je relativna vlažnost zraka ispod 15 %.<sup>3</sup>

Cilj je ovog rada teorijska i eksperimentalna analiza te prikaz rezultata komparativnog istraživanja nove i još ne-

dovoljno istražene metode ekstrakcije klorida i redukcije korozivskih slojeva željeza pulsirajućom strujom, čiji su preliminarni eksperimentalni rezultati stručnoj javnosti prvi put predstavljani 2002. godine, kad je skupina francuskih kemičara na umjetno (laboratorijski) kloriranom željezu provela i objavila prva istraživanja pulsirajuće struje,<sup>4</sup> čime je najavljena moguća primjena te metode u ekstrakciji klorida iz arheološkog željeza. Nažalost, prema dostupnim saznanjima, od tada nisu nastavljeni istraživanja koja bi tu metodu evaluirala uzimajući u obzir načela konzervatorsko-restauratorske struke, niti je objavljeno istraživanje te metode u realnim uvjetima, dakle na željeznim arheološkim artefaktima.

Upravo je nedovoljna istraženost primjene pulsirajuće struje, posebice to što ona u dosadašnjim istraživanjima

ma nije primijenjena na stvarnom arheološkom materijalu, koji se svojim slojevima korozije najčešće uvelike razlikuje od umjetno oksidiranih i kloriranih uzoraka, autora ovog rada ponukala na nastavak komparativnih istraživanja te u konačnici na provedbu eksperimentalne verifikacije predstavljene metode na stvarnom arheološkom željezu.

Rad donosi shematski prikaz i pojašnjenje principa rada elektroničkog generatora pulsirajuće struje promjenjive frekvencije i radnog ciklusa, koji je za potrebe istraživanja osmislio i izradio autor ovoga rada, a što omogućava izrazito pristupačnu i jednostavnu izradu istog takvog generatora,<sup>5</sup> svakom zainteresiranom istraživaču ili konzervatoru-restauratoru koji tu metodu želi nastaviti istraživati ili početi s njezinom primjenom u praksi.

### Teorijska osnovica komparabilnih metoda i njihova evaluacija

U pokušajima da se postigne što kvalitetnija redukcija kristalnih rešetki željezovih oksihidroksida te se na taj način poveća učinkovitost ekstrakcije klorida, do tada primjenjivanog jednostavnog ispiranja u vodenim kupkama, 1975. godine razvijena je metoda ekstrakcije klorida lužnatom sulfitnom otopinom. Tretman se pokazao relativno učinkovitim na umjereno do jako korodiranim željeznim artefaktima kod kojih je potrebno da artefakt ima željeznu jezgru, jer se pokazalo da se tijekom dugotrajnog tretmana, koji zahtijeva navedeni postupak, slojevi korozije snažno odjeljuju i pucaju te se artefakti za vrijeme tretmana mogu potpuno raspasti.<sup>6</sup> Otopina za ekstrakciju priprema se od deionizirane vode s dodatkom natrijeva sulfita i natrijeva hidroksida te se za vrijeme tretmana grije na 50-60 °C. Viša temperatura uvelike povećava topljivost soli klorida u otopini, a otopinu čini manje viskoznom, čime joj se povećava moć prodiranja u dublje slojeve korozije i mikropukotine artefakata.<sup>7</sup> Preporučene koncentracije kemikalija u otopini razlikuju se od priručnika do priručnika, ali najčešće korištene su 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> i 0,5M NaOH ili u puno manje lužnatom obliku 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> i 0,1M NaOH, koja se ne može preporučiti, jer nema sposobnost održati arheološko željezo u pasivnoj domeni zbog toga što u vrijeme tretmana pH-vrijednosti snažno padaju.<sup>8</sup>

U takvim lužnatim otopinama obilje hidroksidnih iona (OH<sup>-</sup>) omogućuje zamjenu s kloridima (Cl<sup>-</sup>) u procesima ionske izmjene. Uloga natrijeva sulfita prije svega je vezivanje kisika, zbog čega ga se naziva skupljačem ili čistačem kisika, jer on u reakciji  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  vrlo uspješno eliminira kisik iz otopine i time u dobroj mjeri rješava problem oksidacije željeza u otopini. Artefakti koji u svojim slojevima korozije sadržavaju željezove hidroksikloride [ $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  - najčešći produkt korozije u okolišu bogatom kloridima], u tom će tretmanu otpustiti kloride u procesu koji će dio željezovih hidroksiklorida uspjeti reducirati u željezov(II) hidroksid:

$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ . Da bi tretman bio uspješan, hidroksidni ion najprije mora penetrirati slojeve korozije, konkrecije, a u slučaju lijevanog željeza i grafitne slojeve, kako bi došao do slojeva aktivne korozije. Nakon što se dogodi izmjena s kloridom, slobodan klorid mora putovati natrag kroz sve te slojeve kako bi napokon bio oslobođen u kupku. Upravo je u tom putu penetracije iona kroz koroziju najproblematičniji dio navedene metode, koja se pri izvlačenju klorida, baš kao i jednostavno ispiranje u vodenim kupkama, oslanja isključivo na slabu snagu difuzije. Osim što su ti procesi izrazito spori, sile difuzije nisu dovoljno jake da kloride, koji se nalaze u dubljim slojevima korozije, uspješno izvuku izvan artefakta jer su oni (anioni) stalno privučeni pozitivnim nabojem metala koji korodira (anodom).<sup>9</sup> Za ekstrakciju klorida navedenom metodom u prosjeku je potrebno 150 dana da se oslobodi 90 % ukupne količine klorida, a više od godine dana kako bi se smatrala dovršenom.<sup>10</sup> „Kako bi se povećala efikasnost i skratilo vrijeme tretmana, artefakti se prije tretiranja uobičajeno grubo čiste (...), što rezultira velikom vjerojatnošću da će površina artefakta biti oštećena u procesu. Uz to, ustanovljeno je da korištenje jako lužnatih otopina u dugom razdoblju, posebice kod artefakata koji su prvotno osušeni, potencijalno uzrokuje daljnje stresove unutar artefakta, uglavnom uzduž korozijskog sloja.“<sup>11</sup> Problematičnost metode očituje se i u tome što je reducirajuća sposobnost lužnate sulfitne otopine relativno slaba, tj. ionska izmjena pokazala se relativno uspješnom samo kod dijela željezovih hidroksiklorida, ali je ostala potpuno nemoćna u reduciranju stabilnijeg produkta, akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ).<sup>12</sup> U suvremenoj se literaturi navedeni tretman sve češće opisuje kao vrlo problematičan, i to ponajviše zato što se uz produljeno namakanje artefakata, koje metoda zahtijeva, često veže odvajanje i pucaanje slojeva korozije, kao i gubitak izvorne površine.<sup>13</sup> Unatoč svemu, navedena metoda ekstrakcije, vjerojatno upravo zbog jednostavnosti i niske cijene primjene, danas je među najraširenijim i vrlo često primjenjivanim u konzervatorsko-restauratorskim laboratorijima, posebice u hrvatskoj konzervatorsko-restauratorskoj praksi.

U stranim i dobro opremljenim laboratorijima sveprisutna, no u hrvatskim gotovo potpuno zanemarena i vrlo često, ali potpuno pogrešno, stigmatizirana kao metoda koja uništava arheološke artefakte je metoda elektrolitske redukcije. Osnova te metode je formiranje elektrolitskog članka s artefaktom koji se tretira kao katodom i primjereno odabranom anodom korištenom elektrolitu, koji se najčešće sastoji od blago lužnatih vodenih otopina. Električni naboj, koji dolazi iz vanjskog izvora, pokreće redoks-reakcije unutar članka te će se u procesu uspostavljene elektrolize, na katodi (artefaktu) događati redukcija, a na anodi oksidacija. Za provođenje metode nužno je da artefakt unutar sebe ima ostatke metalne jezgre, jer

će se na nju dovoditi negativan naboj. Za razliku od tretmana lužnatom sulfitnom otopinom u kojemu difuzija predstavlja jedinu i u biti slabu silu ekstrakcije klorida, u vrijeme elektrolitske redukcije uz difuziju se javlja i elektromotorna sila koja će kloride (anione) usmjeravati prema anodi, tj. ona će ih aktivno izvlačiti iz katode, artefakta koji je njima zasićen.<sup>14</sup> Redukcijsku moć elektrolize dokazuju eksperimenti u kojima se elektrolitskom redukcijom uspješno reducirala nastala korozija u njezino metalno stanje.<sup>15</sup> U slučaju arheološkog željeza, tom se metodom većina produkata korozije uspješno reducira u stabilni magnetit,<sup>16</sup> što će pridonijeti konsolidaciji i stabilizaciji slojeva korozije te sigurnijem mehaničkom čišćenju i lakšem otkrivanju, na taj način stabilizirane i kompaktnije, izvorne površine. Iako za sada nije uspješno dokumentirano reduciranje produkata korozije do elementarnog željeza, neki će se oslobođeni željezovi kationi na površini artefakta *in situ* reducirati u metalno stanje,<sup>17</sup> a jedan od tih procesa može biti opisan reakcijom:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$ . U vrijeme elektrolitske redukcije i u do nekoliko puta kraćem vremenu nego što je to potrebno namakanjem u sulfitnoj otopini, željezovi hidroksikloridi reducirat će se u željezove(II) hidrokside [ $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ ], a oni nadalje mogu reagirati s već prisutnim željezovim oksihidroksidima ili sa željezovim(II) kationima<sup>18</sup> [koji također mogu biti reducirani iz:  $\text{e}^- + \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ] kako bi se stvorio magnetit:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{FeO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{FeO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+$ .

Navedeni se procesi u određenoj mjeri događaju u svakoj lužnatoj vodenoj otopini, no procesi redukcije željezovih(III) oksihidroksida u magnetit ili željezov(II) hidroksid svojstveni su elektrolizi i događaju se u procesima koji su vrlo važni za stabilizaciju slojeva korozije i izvorne površine, a možemo ih opisati reakcijama:  $3\text{FeO}(\text{OH}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ ,  $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ .<sup>19</sup>

Laboratorijske studije pokazale su da će se kloridi zarobljeni unutar strukture akaganeita osloboditi pri njegovoj transformaciji u magnetit ili željezov(II) hidroksid, no za dokumentiranje točnih parametara uvjeta u kojima se te transformacije događaju potrebna su daljnja istraživanja.<sup>20</sup> Dobro je prisjetiti se da je tretman lužnatom sulfitnom otopinom nemoćan u reduciranju akaganeita.

Iako je elektrolitska redukcija vrlo učinkovita, ona zahtijeva dobro razumijevanje elektrokemijske termodinamike, odnosno elektrokemijske korozije, elektrodnih potencijala, pH-vrijednosti i odnosa tih varijabli prema elektrokemijskoj koroziji, pasivizaciji i redukciji. Nedovoljno poznavanje učinaka ove metode može dovesti do trajnog i nepovratnog uništavanja artefakata. Primjerice, prevelika razlika potencijala i prejaka struja dovest će do izlučivanja vodika na katodi koji će odvajati slojeve korozije i vrlo lako oštetiti ili potpuno uništiti izvornu

površinu artefakta. Zbog mnogih nestručnih korištenja metode i mnogobrojnih arheoloških artefakata koji su tom metodom "ogoljeni" do svoje korozijom degradirane metalne jezgre, neki suvremeni konzervatori elektrolizu su neopravdano shvatili kao metodu koja a priori uništava predmete te su je poneki u počecima promišljanja i razvijanja metoda ekstrakcije klorida odbacivali, smatrajući je konzervatorski neprihvatljivom, a time pokazujući nedovoljno poznavanje procesa i mogućnosti te metode. Ne treba zanemariti činjenicu da su mnogi metalni artefakti pretvoreni u sjenu onoga što su mogli biti, ne toliko zbog nestručnosti konzervatora-restauratora koji su ih čistili snažnom elektrolizom, već ponajviše zbog široko primjenjivanog, sada već povijesnog pristupa konzerviranju-restauriranju metala, prema kojem sve slojeve korozije u pravilu smatralo degradacijama, koje nagrđuju i ometaju interpretaciju artefakta te se samim tim pretpostavljalo i njihovo potpuno uklanjanje, sve do očuvane metalne jezgre.<sup>21</sup> Tek je razvoj koncepta sačuvane izvorne površine unutar sloja mineralizirane korozije doveo do toga da se artefakti prestanu čistiti do metala, bilo kemijski, bilo elektrokemijski ili mehanički. Elektroliza se u takvom pogrešnom pristupu zapravo primjenjivala kao mehaničko čišćenje uz pomoć vodika koji se formira između slojeva korozije i metalne jezgre te ih na taj način međusobno odjeljuje, dok se ekstrakcija klorida, redukcija (i stabilizacija) slojeva korozije i izvorne površine zanemarivala. Takvo mehaničko čišćenje uz pomoć elektrolize u suvremenom se konzerviranju-restauriranju može opravdati, pa čak katkad i preporučiti, u pojedinim slučajevima skidanja debelih konkretna (kalcijeva karbonata) s recentnih metala kojima je izvorna površina metalna, odnosno u pojedinim slučajevima čišćenja nearheološkog, dobro očuvanog metala. Takav način primjene elektrolize poneki još smatraju jedinim mogućim i baš zbog nepoznavanja same biti elektrokemijske redukcije neopravdano stigmatiziraju elektrolizu kao metodu koja uništava arheološke metalne artefakte. Treba imati na umu da svaka nestručna primjena bilo koje druge metode također može oštetiti ili uništiti artefakt, ali se zbog te opasnosti nestručne i pogrešne primjene nijedna metoda ne bi smjela nazvati neprihvatljivom ili neadekvatnom, već se neprihvatljivima mogu nazvati samo takve primjene.

Dakle, za uspješnu ekstrakciju klorida i redukciju slojeva, koja će biti potpuno sigurna za metalni arheološki artefakt, od presudne je važnosti odabir napona koji na katodi neće dovesti do razlaganja vode i izlučivanja vodika, koji se inače razvija u procesu:  $2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ , tj.  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .

U isto vrijeme na anodi će se događati oksidacija i izlučivanje kisika:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ . Standardni potencijal galvanskog  $\text{H}_2/\text{O}_2$  članka, iznosi 1,23 V u svakoj točki zadane pH-vrijednosti. Prema tome, razlaganje vode



1. Skupina tretirana lužnato sulfitnim postupkom. Lijevo - stanje prije, desno - stanje nakon ekstrakcije klorida (snimio J. Kralik, 2015.)  
*Group treated by alkaline sulfite process. Left: condition before, right: condition after extracting the chlorides (photo by J. Kralik, 2015)*

u elektrolitskom članku, a samim tim i izlučivanje vodika na katodi neće se pojaviti ako se potencijal elektrolitskog članka održava iznad  $-1,23$  V.<sup>22</sup>

Jakost struje vrlo je bitan čimbenik elektrolitskog članka, jer će ona izravno utjecati na brzinu redoks-reakcija. Što je struja veća, kroz članak će u jedinici vremena prolaziti više električnog naboja, koji je odgovoran za pokretanje redoks-reakcija te će se i reakcije brže razvijati. Kod stalnog napona, jakost struje ovisit će o otporu,<sup>23</sup> ali otpor koji nastaje unutar članka nažalost nije stalan. On je u samom početku određen prije svega sastavom elektrolita, površinom elektroda i njihovim međusobnim udaljenostima, no nakon određenog vremena (već nakon nekoliko sati), uz elektrodu i na njoj nastat će gusta polja suprotno nabijenih iona (uz katodu će se zbiti kationi, uz anodu anioni) koji će polarizirati prostor uz elektrode<sup>24</sup> te će se zbog toga znatno povećati otpor elektrolita. Na otpor će utjecati i procesi oksidacije, koji će u određenoj mjeri pasivizirati anodu te joj na taj način povećati otpor. Jakost struje će proporcionalno rastu otpora padati, a s tim će padati i brzina i učinkovitost procesa redukcije i ekstrakcije klorida (koji u elektrolitu imaju ulogu nosioca naboja). Povećanjem napona, povećala bi se i jakost struje i ubrzala redukcija, ali to se zbog limita određenog razlaganjem vode ne smije učiniti pa je elektrolitska redukcija osuđena na usporen proces. Važno je napomenuti da je

metoda i s tim povećanjem otpora i znatno smanjenom učinkovitošću i dalje vrlo uspješna metoda ekstrakcije klorida, oko četiri do šest puta brža od tretmana lužnatom sulfitnom otopinom.<sup>25</sup>

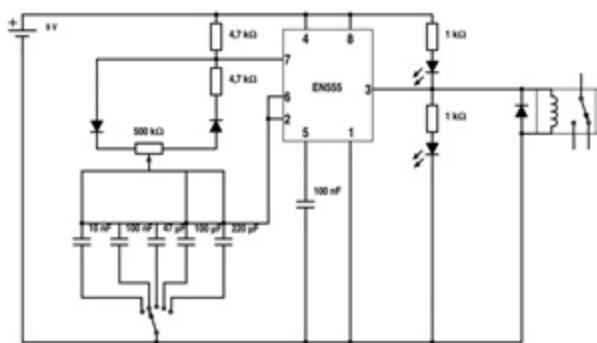
Ekstrakcija klorida pulsirajućom strujom u svojoj je biti kombinacija elektrolitske redukcije i tretmana u lužnatoj otopini. Termin pulsirajuća struja odnosi se na periodičke izmjene kretanja i zaustavljanja toka struje, u kojima se naizmjenično uspostavlja i prekida elektrolitski članak. Naime, 1990-ih godina otkriveno je da pulsiranje struje rješava problem koncentracijske polarizacije unutar elektrolita i uvelike povećava učinkovitost elektrodijalize.<sup>26</sup> Također, uočeno je da se razlaganje vode upotrebom impulsa ne događa ni u vrijeme povećanog potencijala, tj. ono se počne događati u znatno smanjenom opsegu i na većoj razlici potencijala nego kod elektrolitskog članka sa stalnim protokom struje, no još uvijek nisu objašnjeni mehanizmi toga fenomena.<sup>27</sup> Za trajanja impulsa, ova je metoda klasična elektrolitska redukcija u kojoj se ekstrakcija klorida događa pod djelovanjem privlačenja električnih naboja, a redukcija produkata korozije u procesima redukcije koji se događaju na katodi elektrolitskog članka. Jakost struje u trajanju impulsa uvijek je veća od prosječne jakosti struje u vrijeme uobičajene elektrolitske redukcije, a to omogućava učinkovitiju ekstrakciju klorida



2. Skupina tretirana elektrolitskom redukcijom. Lijevo - stanje prije, desno - stanje nakon ekstrakcije klorida (snimio J. Kralik, 2015.)  
 Group treated by electrolytic reduction. Left: condition before, right: condition after extracting the chlorides (photo by J. Kralik, 2015)



3. Skupina tretirana pulsirajućom strujom. Lijevo - stanje prije, desno - stanje nakon ekstrakcije klorida (snimio J. Kralik, 2015.)  
 Group treated by pulsating current. Left: condition before, right: condition after extracting the chlorides (photo by J. Kralik, 2015)



4. Shematski prikaz generatora podesivih frekvencija i radnih ciklusa prekidanja struje (nacrtao J. Kralik, 2015.)  
Schematic circuit diagram of a variable frequency and duty cycle generator (drawing by J. Kralik, 2015)

za trajanja takvog impulsa. U stanci, između dva impulsa, metoda se pretvara u tretman lužnatom otopinom, u kojem se nastavlja ekstrakcija klorida, ali sada samo pod djelovanjem sila difuzije te se nastavlja i zamjena klorida vezanih u produktima korozije s hidroksidnim ionima iz otopine.

Ekspерименти francuskih znanstvenika 2002. godine<sup>28</sup> pokazali su da je korištenje impulsa omogućilo korištenje manjeg potencijala, pri kojem je potpuno izbjegnuto razlaganje vode i izlučivanje vodika. Jakost struje za trajanja impulsa nije opadala, jer je trajanje stanke onemogućilo stvaranje koncentracijski polariziranih polja unutar elektrolita, a s tim se dobila i znatno veća učinkovitost ekstrakcije klorida. Njihovi su rezultati pokazali da je učinkovitost ekstrakcije pulsirajućom strujom, napona -1,3 V i trajanja impulsa od 60 sekundi te stanke od 30 sekundi, dva puta veća od obične elektrolitske redukcije s naponom od -1,45 V,<sup>29</sup> za koju se pak pokazalo da je u istom vremenu ekstrahirala 3,85 puta više klorida od tretmana lužnatom sulfatnom otopinom.<sup>30</sup> Ekstrakciju su provodili na malim umjetno oksidiranim i kloriranim uzorcima lijevanog željeza<sup>31</sup> s kojega su prethodno uklonjeni prirodni slojevi korozije.

### Ekspеримentalni uvjeti komparativnog istraživanja

Kako bi se omogućili isti eksperimentalni uvjeti za verifikaciju dosadašnjih saznanja i rezultata istraživanja pulsirajuće struje, vrijednosti svih parametara koje su francuski znanstvenici 2002. godine naveli u svojem istraživanju,<sup>32</sup> slijedile su navode njihovih istraživanja. Ekspеримentalni uvjeti razlikovali su se u objektu ekstrakcije (umjesto umjetno kloniranog željeza upotrijebljeni su izvorni arheološki željezni artefakti), ali i u koncentraciji otopine, tj. elektrolita (umjesto 0,1M NaOH, korištena je 0,5 M NaOH),<sup>33</sup> jer su uvažavajući rezultate novijih istraživanja, francuski znanstvenici koristili preslabo lužnatu otopinu, koja se ne preporučuje za postupke u kojima artefakt nije stalno polariziran (katodno zaštićen), a za koju

se pokazalo da ne može, bez rizika, osigurati pasivizaciju željeza u vrijeme tretmana.<sup>34</sup> Uvedene razlike u provođenju eksperimenata i poštivanje svih drugih presudnih parametara osiguralo je istraživanje navedene metode u realnim i konzervatorski prihvatljivim uvjetima.

Istraživanje je provedeno na devet arheoloških željeznih artefakata, konkretno, antičkih građevinskih čavala izrađenih od kovanog željeza. Artefakti su za istraživanje birani prema veličini, tj. odabrani su artefakti približno jednakih dimenzija, odnosno oplošja. Prosječno oplošje pojedinog artefakta iznosilo je  $\approx 45 \text{ cm}^2$ . Za svaku metodu formirane su skupine od po tri artefakta, a svaki je tretman proveden na sva tri artefakta (skupini) istovremeno.

Artefakti su s istog arheološkog nalazišta, izvađeni iz istog arheološkog sloja pa se moglo pretpostaviti da su na njihovu degradaciju utjecali jednaki ili vrlo slični uvjeti. Izvađeni su iz zemlje pri arheološkim istraživanjima antičke Murse<sup>35</sup> te su nakon vađenja više godina čuvani u čuvaonici Arheološkog odjela Muzeja Slavonije Osijek.<sup>36</sup> Imali su vrlo dobro očuvanu željeznu jezgru, a svaki je cijelom površinom prekriven vizualno jednakim produktima korozije: gornjim nekoherentnim slojem koji je prekriven tankim, praškastim produktima korozije, ispod kojih se mjestimično nazire tamniji i tvrdi, dobro mineraliziran i koherentan sloj.

Kao izvor pulsirajuće struje korišten je laboratorijski ispravljač s mogućnošću regulacije i ograničenja napona i jakosti struje s dodatkom elektroničkog sklopa koji izlazu struju prekida u precizno određenim frekvencijama i radnim ciklusima.

Na slici 4. prikazana je shema elektroničkog sklopa kojeg je osmislio i izradio autor ovog rada. Sklop je, uključen u strujni krug elektrolitskog članka, omogućio pulsiranje struje u proizvoljno određenom opsegu frekvencija i određenom radnom ciklusu (omjerima trajanja stanja impulsa/stanka).<sup>37</sup> Taj elektronički sklop omogućuje raspone frekvencija i radnih ciklusa čak znatno veće od potrebnih za istraživanje korisnih kombinacija tih parametara u metodi ekstrakcije klorida pulsirajućom strujom.<sup>38</sup>

Da bi se mogla odrediti učinkovitost i uspješnost pojedine metode, od presudne je važnosti da se mogu, što je moguće točnije, odrediti razine oslobođenih klorida u vrijeme tretmana. To se čini analizom otopine, tj. elektrolita u kojima se tretman provodi. Razina klorida u otopini mjeri se periodično, u praksi barem jedanput tjedno,<sup>39</sup> a obično je prati mijenjanje zasićene otopine svježom. Općenito se smatra da je ekstrakcija klorida završena kad se razina klorida spusti ispod 5-10 ppm i prestane rasti, a neki autori navode da se ekstrakcija može smatrati završenom kad se u posljednjoj izmjeni otopine razina klorida spusti ispod 50 ppm.<sup>40</sup> Kvalitativnim je testiranjem<sup>41</sup> potvrđena prisutnost klorida u svih devet odabranih ar-

tefakata. Određivanje točne koncentracije prisutnih klorida prije i za vrijeme tretmana provedeno je kemijskom titracijom živinim nitratom  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ .<sup>42</sup> Kvantitativno se testiranje otopine, tj. elektrolita provodilo svaka 24 sata za elektrolitski tretman i tretman pulsirajućom strujom, a jedanput tjedno za tretman lužnatom sulfitnom otopinom (nakon sedmog dana trajanja tretmana). Da bi se dobili što objektivniji rezultati, tretmani su se provodili u otopinama (elektrolitima) jednakih volumena i jednakih koncentracija.

Kvantitativno je mjerenje koncentracija klorida uzorka vode (u kojima su artefakti bili uronjeni radi kvalitativnog testiranja) potvrdilo pretpostavku o jednakim, tj. vrlo sličnim uvjetima u kojima su bili zakopani, jer su koncentracije klorida u otopinama bile vrlo ujednačene, a kretale su se između 163 i 177 ppm Cl. Prosječno manji artefakti imali su i prosječno manju koncentraciju klorida u otopini te je na osnovi tih podataka zaključeno da su razine klorida unutar artefakata ujednačene. Također, time je potvrđena valjanost uvjeta formiranja skupina na osnovi međusobno što sličnijeg zbroja oplošja artefakata u skupini.

Tretman lužnatom sulfitnom otopinom: volumen i koncentracija otopine iznosili su 2,3 litre,<sup>43</sup> 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  / 0,5M NaOH. Za vrijeme tretmana otopina je konstantno miješana i grijana na 50 °C. Otopina je u prva tri dana mijenjana jedanput dnevno, a poslije jedanput tjedno.

Elektrolitska redukcija: volumen i koncentracija elektrolita iznosili su 2,3 litre, 0,5M NaOH. Elektrolitska je redukcija obavljena na naponu od -1,45 V s anodom od nehrđajućeg čelika, na sobnoj temperaturi. Elektrolit je mijenjan svaka 24 sata.

Pulsirajuća struja: volumen i koncentracija elektrolita iznosili su 2,3 litre 0,5M NaOH. Puls struje je trajao 60 sekundi i imao je napon od -1,3 V, a stanka je trajala 30 sekundi ( $U=0$ ). Anoda je bila od nehrđajućeg čelika, a ekstrakcija je provedena na sobnoj temperaturi. Elektrolit je mijenjan svaka 24 sata.

## Rezultati i rasprava

Periodična mjerenja koncentracija klorida za trajanja tretmana pokazala su zanimljivu pojavu u kojoj su koncentracije klorida prvih nekoliko dana tretmana u sve tri metode rastle vrlo ujednačeno, iz čega se može zaključiti da polarizacija i tok struje u tom razdoblju nisu imali znatan utjecaj na ekstrakciju. Ponovljenim bi eksperimentom bilo potrebno istražiti tu pojavu, jer se ona zapravo protivi teorijskim očekivanjima, a opsežnijim bi analizama bilo zanimljivo proučiti mehanizme koji stoje iza nje. Nastavkom tretmana rasla je i razlika u koncentracijama, u kojima je ona bila ujednačena između tretmana elektrolitskom redukcijom i pulsirajućom strujom, a znatno veća u odnosu na ekstrakciju lužnatom sulfitnom otopinom, tj. koncentracija klorida brže je rasla za trajanja

elektrolitske ekstrakcije i ekstrakcije pulsirajuće struje. Primjerice, nakon tri dana tretmana i 24 sata nakon izmjene otopine i elektrolita, zabilježena koncentracija u lužnato sulfitnoj otopini iznosila je oko 3,5 ppm Cl, dok je u oba elektrolita bila oko 21 ppm Cl. Prema podacima, u tom je trenutku učinkovitost elektrolitske redukcije i pulsirajuće struje bila ujednačena, a obje su bile oko šest puta učinkovitije od tretmana lužnatom otopinom. Zbog usporene ekstrakcije klorida u lužnatoj sulfitnoj otopini, izmjena otopine nakon trećeg dana provodila se svakog sedmog dana, a elektrolita (u obje metode) svaka 24 sata, kako bi se osiguralo što točnije određivanje točke završetka tretmana.

Tretmani su smatrani završenima kad se koncentracija klorida u otopini, tj. elektrolitu u kojem se provodio pojedini tretman spustila ispod 3,5 ppm Cl te nije rasla u dva uzastopna razdoblja u kojima su provedena mjerenja koncentracije.<sup>44</sup>

Parametri struje u vrijeme istraživanja ponašali su se u skladu s modelom opisanim u teorijskom dijelu ovog rada. Nekoliko sati nakon uspostavljanja elektrolitskog članka ( $U = -1,45\text{V}$ ) sa stalnom strujom limitiranom na  $\approx 1\text{mA}/\text{cm}^2$ , jakost struje unutar članka opala je za približno 58 %, što je označavalo povećanje otpora unutar elektrolitskog članka. Taj je pad bio nešto manji od onoga što su ga u svojim istraživanjima izmjerili francuski znanstvenici, koji su u eksperimentu zabilježili pad jakosti struje od gotovo 65 %.<sup>45</sup> Razlika se može opravdati mogućim različitim udaljenostima i veličinama elektroda, različitim oblikom artefakta i posuda, razlikama u koncentracijama elektrolita i oslobođenih klorida i slično.

Bez obzira na to koliki pad jakosti struje bio, u konačnici je ipak važan te je upravo zbog tog pada jakosti struje, koji ukazuje na manju učinkovitost procesa ekstrakcije klorida, ali i redukcije produkata korozije, za tretman pulsirajućom strujom određena frekvencija u kojoj je impuls struje, trajanja 60 sekundi, imao jakost struje limitirane na  $\approx 1\text{mA}/\text{cm}^2$ , a stanka od 30 sekundi prekidala je struju ( $I=0$ ) te je na taj način onemogućila stvaranje efekta koncentracijske polarizacije elektrolita i pasivizacije elektroda. To je potvrđeno i mjerenjem koje je pokazalo da je jakost struje svakog impulsa stalna, tj. svaki je impuls počinjao i završavao jednakom jakošću. S obzirom na pozitivniji napon polarizacije katode (-1,3 V) to je pulsiranje struje trebalo postići veću učinkovitost ekstrakcije, pod uvjetom da se tretmani žele završiti u istom razdoblju.

Za dovršenje procesa ekstrakcije tretmanom lužnatom sulfitnom otopinom bila su potrebna 143 dana, elektrolitskom redukcijom 30 dana, a pulsirajućom strujom 27 dana.

S obzirom na to da su oplošja artefakata bila ujednačena, a mjerenjem je ustanovljena i njihova ujednačena zasićenost kloridima, iz rezultata se može jasno vidjeti da su tretmani elektrolitskom redukcijom i pulsirajućom

strujom u pogledu vremena bili podjednako učinkoviti, dok je tretman lužnatom sulfitnom otopinom bio oko pet puta sporiji. Iz rezultata koji prikazuju da je ekstrakcija klorida primjenom pulsirajuće struje završila tri dana ranije od elektrolitske redukcije, ne bi se smjelo zaključiti da je ekstrakcija pulsirajućom strujom brža metoda, jer se trebaju uzeti u obzir moguća odstupanja u mjerenjima oplošja artefakata, ali i količine klorida unutar njih. Mala vremenska razlika između dva tretmana potvrdila je najvažniji rezultat istraživanja francuskih znanstvenika, koji su potpunu ekstrakciju klorida u obje metode uspjeli postići u potpuno istom vremenu. Time se postigla veća učinkovitost pulsirajuće struje s obzirom na količinu korištenog naboja, što je omogućilo pulsiranje struje čija je jakost prelazila prosječnu jakost struje za trajanja elektrolitske redukcije. S obzirom na to da je artefakt za vrijeme tretmana pulsirajućom strujom bio polariziran pozitivnijim naponom i u vremenu kraćem za oko 33 % od vremena u tretmanu (radni ciklus pulsa) elektrolitske redukcije, jasno je da su pulsiranja struje veće jakosti omogućila i učinkovitiju ekstrakciju, koja je sigurnija za artefakt, jer se smanjenjem napona uklanja opasnost od izlučivanja vodika.

Velika se razlika u rezultatima, s obzirom na istraživanja francuskih znanstvenika, pojavila u vremenu potrebnom za dovršetak ekstrakcije. Francuski su znanstvenici potpunu ekstrakciju klorida uspjeli postići za samo 14 dana. Budući da su se tretmani provodili uz ispunjavanje svih eksperimentalnih uvjeta (parametri omjera elektrolita i oplošja artefakta, visine napona, trajanja i omjera radnog ciklusa impulsa struje) koje su u svojem radu iznijeli francuski znanstvenici, može se pretpostaviti da je razlog velike razlike u vremenu potrebnom za dovršetak ekstrakcije (14 dana prema 27, tj. 30 dana) najvjerojatnije u jedinim svjesno odabranim razlikama eksperimentalnih uvjeta, koji se tiču objekta ekstrakcije i koncentracije elektrolita. Iz tih se različitih rezultata mogu sažeti barem četiri valjane pretpostavke, koje možemo iznijeti prema redoslijedu vjerojatnosti, počinjući od najvjerojatnije:

1. Na različitu brzinu ekstrakcije utjecala je različitost u vrsti, debljini i poroznosti produkata korozije na stvarnom arheološkom željezu i laboratorijski umjetno kloriranom, iz kojega je vjerojatno bilo lakše ekstrahirati kloride, jer se može pretpostaviti da su slojevi bili tanji i u manjoj mjeri mineralizirani.
2. Na različitu brzinu ekstrakcije presudno su utjecali nezabilježeni, a moguće i različiti parametri, kao što su temperatura elektrolita, oblik posude, oblik objekta desalinizacije, udaljenost elektroda i slično.
3. Na različitu brzinu ekstrakcije utjecala je razlika u koncentracijama elektrolita jer se mijenjala i viskoznost.
4. Na razliku u brzini utjecala je kombinacija nekih ili svih navedenih parametara.

Da bi se dobili ujednačeniji rezultati i da bi se s većom preciznošću mogla predvidjeti brzina ekstrakcije, potrebna je provedba većeg broja eksperimenata u vidu sveobuhvatnih analiza, i artefakata i njihovih slojeva korozije, ali i drugih promjenjivih parametara koji mogu utjecati na brzinu procesa ekstrakcije (sastav elektrolita, temperatura, vrsta elektroda i drugi).

Vizualna je posljedica redukcije produkata korozije, koja se odvijala za trajanja svih triju tretmana, potamnijela površina artefakata. Nešto jače potamnili su artefakti tretirani elektrolitskom redukcijom i pulsirajućom strujom. Tanki, nekoherentni i prašni slojevi korozije u sva su tri tretmana potpuno nestali, a niži i deblji slojevi ostali su jednako koherentni i nisu uočeni tragovi njihove destabilizacije, pucanja ili raslojavanja.

### Zaključak

Iako neke metode ekstrakcije, poput tretmana subkritičnim tekućinama ili redukcije plazmom, prikazuju revolucionarno dobre rezultate, one u praksi ostaju gotovo potpuno neprimjenjive, ponajviše zbog komplicirane izvedbe i izrazito skupe opreme, zahtjevne za održavanje i često opasne za izvoditelje. Danas su najraširenije metode ekstrakcije, koje su postale standardne u konzervatorsko-restauratorskom radu - elektrolitska redukcija i tretman sulfitnom lužnatom otopinom.<sup>46</sup> Obje su metode sigurne za materijal, ako se poznaju i poštuju zakonitosti njihovih procesa, no elektrolitska redukcija pokazala se višestruko bržom i učinkovitijom u ekstrahiranju klorida, ali i znatno zahtjevnijom jer podrazumijeva šire znanje i poznavanje kemije i elektrokemijske termodinamike, odnosno elektrokemijske korozije, elektrodnih potencijala, pH-vrijednosti, odnosa jakosti struje, napona i otpora te međudjelovanja tih, za elektrolitsku redukciju, važnih parametara.<sup>47</sup> Elektrolitska redukcija posebnu pažnju zaslužuje upravo zbog procesa redukcije koji su u stanju stabilizirati slojeve korozije u procesima koji su u svojem mehanizmu suprotni procesima elektrokemijske korozije te je sposobna većinu produkata korozije na željezu uspješno reducirati u stabilan magnetit i time stabilizirati i izvornu površinu artefakata.

Ekstrakciju klorida pulsirajućom strujom možemo tumačiti kao poboljšanu i za artefakt sigurniju verziju elektrolitske redukcije, ali i kao kombinaciju tretmana lužnatom otopinom i elektrolitske redukcije, koja u svojim mehanizmima iskorištava prednosti obje metoda. Na osnovi dosadašnjih publiciranih rezultata istraživanja, i elektrolitske redukcije i pulsirajuće struje, ali i na osnovi eksperimentalnih istraživanja prikazanih u ovom radu, ekstrakciju klorida pulsirajućom strujom možemo nazvati metodom koja zadovoljava sve konzervatorsko-restauratorske zahtjeve jer je sigurna za artefakte, ali i za operatere (prihvatljivog je trajanja, jednostavna za primjenu, male toksičnosti i niske cijene primjene). ■



**Bilješke:**

- 1 O tome detaljnije LIISA M. E. NÄSÄNEN et al., 2013., 289-298.
- 2 O tome detaljnije KATHARINA SCHMIDT-OTT, 2004., 235-246.
- 3 SUZANNE KEENE, 1994., 253.  
Sve do ovog istraživanja uobičajena je preporuka bila da se netretirano željezo čuva na relativnoj vlažnosti ispod 20 %; S. Turgoose, 1982., 97-101. Željezo iz kojega su ekstrahirani kloridi trebalo bi se čuvati u što sušim mikroklimatskim uvjetima (bez naglih fluktuacija temperature), i to, poštujući spomenuta istraživanja, na relativnoj vlažnosti ispod 15 %, ponajviše zbog rizika aktiviranja mogućih rezidua klorida.
- 4 F. DALARD, Y. GOURBEYRE, C. DEGRIGNY, 2002., 117-121.
- 5 Cijena laboratorijskog ispravljača s mogućnošću generiranja impulsa istosmjerne struje, u frekvencijama i podesivim radnim ciklusima potrebnima za istraživanje ili primjenu te metode, u prosjeku se kreće od dvadesetak tisuća kuna naviše. Može se pretpostaviti da je upravo relativno visoka cijena, specifičnost i uska specijaliziranost opreme potrebne za dobivanje pulsirajuće struje razlog neistraženosti te metode. Cijena svih komponenti za izradu generatora, čiji detaljan i potpun shematski nacrt donosi ovaj rad, iznosi oko 150 kuna.
- 6 DONNY L. HAMILTON, 1998., 67.
- 7 Isto, 70.
- 8 CHARLÈNE PELE, GWENAËL LEMOINE, ÉLODIE GUILMINOT, 2010. 13.
- 9 S. TURGOOSE, 1982., 100; J. M. CRONYN, 2004., 199.
- 10 LIISA M. E. NÄSÄNEN et al., 2013., 292. Takve su procjene vremena potrebnog za ekstrakciju vrlo nezahvalne jer ovise o mnogo čimbenika koji se mogu uvelike razlikovati i predstavljaju posebnost svakog predmeta i modificiranog načina primjene metode.
- 11 Isto, 290.
- 12 J. M. CRONYN, 2004., 199.
- 13 LIISA M. E. NÄSÄNEN et al., 2013., 292.
- 14 To anodno privlačenje klorida i drugih aniona do te je mjere uspješno i učinkovito da ga industrija uvelike koristi u procesima elektrodijalize za desalinizaciju morske vode, za proizvodnju pitke vode i soli, pročišćavanje otpadnih voda i u proizvodnji čiste i superčiste vode (pojam se najčešće koristi u proizvodnji poluvodiča, a odnosi se na vodu koja je do najviše moguće razine očišćena od svih primjesa, uključujući: organske i anorganske spojeve; otopljene i netopljive čestice; hlapljive i nehlapljive, reaktivne i inertne, hidrofilne i hidrofobne čestice i otopljene plinove).
- 15 BRADLEY A. RODGERS, 2004., 114. Primjeri takve ekstremno uspješne redukcije izvedeni su na bakru i bakrenim legurama.
- 16 DONNY L. HAMILTON, 1998., 50.
- 17 Isto.
- 18 Ovdje je dobro podsjetiti na to da će svaki željezov kation, koji se oslobodio u procesima elektrolitske redukcije, biti privučen negativno nabijenom metalnom jezgrom, dok bi inače, u procesima korozije ili za namakanja u tretmanu lužnatom sulfitnom otopinom, bio odbijen ili difuzijom izvučen iz artefakta i izgubljen u otopini. Ovako on, čvrsto prikovan uz artefakt i uz mjesto na kojem se oslobodio, može sudjelovati u stvaranju kompaktnijeg i stabilnijeg magnetita.
- 19 L. SELWYN, 2004., 301.
- 20 Isto, 297.
- 21 Dobar primjer takvog problematičnog pristupa donosi i priručnik „Konzerviranje i restauriranje muzejskih predmeta“, ur. A. Bauer, 1974., Zagreb: Muzejski dokumentacijski centar, koji istina među prihvatljivima, preporučuje i više vrlo agresivnih, kemijskih i elektrokemijskih metoda uklanjanja hrđe i divlje patine do očuvane metalne jezgre arheoloških nalaza. Taj se priručnik i 2016. nalazi na popisu obavezne ispitne literature Ministarstva kulture za polaganje stručnih ispita za zvanje restauratora u muzejskoj struci (!). Više o povijesnom pristupu čišćenja: J. M. CRONYN, 2004., 173.
- 22 Ta je voltaža u idealnim uvjetima (određenima termodinamičkim zakonitostima) dovoljna da pokrene razlaganje, no u praksi i eksperimentalnom radu javlja se zanimljiv fenomen koji to ne potvrđuje, a naziva se prenapon. Prenapon je razlika potencijala između potencijala elektrolitskog članka određenog termodinamički i potencijala potrebnog da se redoks-reakcije pokrenu u neidealnim, stvarnim uvjetima. U elektrolitskom članku pokretanje redoks-procesa zahtijeva više energije nego što se to prema termodinamičkim zakonitostima očekuje. Voda ima vrlo visok prenapon, a on se može kretati do 0,7 V. Iznos prenapona ovisit će o sastavu elektrolita, difuznosti iona, vrsti elektroda i vodiča, općenito o entropiji sustava. Visoki prenapon vodenih elektrolita omogućuje redukciju ili oksidaciju nekih tvari, koje imaju veći standardni potencijal od vode, ali manji prenapon. U praksi, za artefakt sigurna ekstrakcija klorida i elektrolitska redukcija slojeva korozije arheološkog metala najčešće se provodi na potencijalu od -1,45 V (upravo zbog pojave prenapona).
- 23 Prema Ohmovu zakonu, temeljnom zakonu elektrodinamike, jakost struje u strujnom krugu proporcionalna je naponu, a obrnuto proporcionalna otporu ( $I=U/R$ ).
- 24 Ta se pojava naziva koncentracijskom polarizacijom, a karakterizira je promjena koncentracije reaktanata na površini elektrode i izvor je gubitaka u galvanskom članku. Ioni uz same elektrode uzrokuju svojevrsnu ionsku pasivizaciju.
- 25 Takvi rezultati, među ostalima, predstavljeni su i u istraživanju F. DALARD, Y. GOURBEYRE, C. DEGRIGNY, 2002., a potvrdio ih je i autor ovog rada provodeći komparativ-

na eksperimentalna istraživanja (vidi infra pod „Rezultati i rasprava“).

**26** Dijaliza koja se koristi elektrolitskim člankom, tj. anodnim i katodnim privlačenjem aniona i kationa za pročišćavanje otopina.

**27** PAYAM MALEK et al, 2013., 103.

**28** F. DALARD, Y. GOURBEYRE, C. DEGRIGNY, 2002.

**29** Ta je povećana učinkovitost omogućila potpunu ekstrakciju klorida pulsirajućom strujom u istom razdoblju s pozitivnijim potencijalom, kao i elektrolitskom redukcijom s većim naponom.

**30** F. DALARD, Y. GOURBEYRE, C. DEGRIGNY, 2002., 119.

**31** Analizom umjetno kloriranih uzoraka potvrdili su formiranje akaganeita, koji je u strukturi sadržavao klorid pa se, iako se rad nije bavio analizom i proučavanjem redukcije produkata korozije, jasno može zaključiti da je metoda uspješno reducirala akaganeit, jer su prijašnja istraživanja elektrolitske redukcije pokazala da je to jedini način da se iz njegove strukture oslobode kloridi. F. DALARD, Y. GOURBEYRE, C. DEGRIGNY, 2002., 118.

**32** F. DALARD, Y. GOURBEYRE, C. DEGRIGNY, 2002., 117-121.

**33** Pretpostavka je da povećana koncentracija ne bi smjela imati nikakav utjecaj na brzinu ekstrakcije. Smanjena je koncentracija koju su uvodili neki konzervatori-restauratori koji su provodeći istraživanja uvidjeli da se brzina ekstrakcije klorida nije promijenila smanjenjem koncentracije otopina, a smatrali su važnim smanjiti količinu kemikalija koja je u doticaju s artefaktom, a samim tim olakšati i ubrzati ispiranje artefakta nakon tretmana te lakše neutraliziranje iskorištene otopine.

**34** CHARLÈNE PELE, GWENAËL LEMOINE, ÉLODIE GUILMINOT, 2010., 13. Također, novija su istraživanja pokazala da će zasićenija otopina (0,5 M NaOH) ekstrahirati znatno više klorida od one manje zasićene (0,1 M NaOH) te će ostaviti manje rezidua klorida u slojevima korozije: BRITTA SCHMUTZLER, GERHARD EGGERT, 2010., 18-21. Ta su istraživanja u pitanje dovela metodu razvijenu u Švicarskom nacionalnom muzeju, koja je, predstavljena 2006. godine, donijela tzv. „novi standard“ smanjenih koncentracija korištenih kemikalija za pripremu lužnato sulfidne kupke za ekstrakciju, a koji je prema rezultatima njihovih istraživanja omogućavao jednako efikasnu ekstrakciju klorida kao i zasićenije otopine. Više o metodi predstavljenoj 2006. godine: KATHARINA SCHMIDT-OTT, NIKLAUS OSWALD, 2006.

**35** Arheološko nalazište rimske Murse (Colonia Aelia Mursa) smješteno je na područja današnjeg Osijeka (Hrvatska), točnije Donjeg grada Osijeka.

**36** Artefakte je za potrebe istraživanja ustupila viša kustosica Muzeja Slavonije Osijek Slavica Filipović, prof., koja je vodila arheološka istraživanja za vrijeme kojih su čavli pronađeni.

**37** Frekvencijsko se područje u ovom sklopu određuje rotirajućom sklopkom, tj. odabirom kapaciteta kondenzatora, u ovom slučaju to je pet kondenzatora različitih kapaciteta

(10 nF, 100 nF, 47 µF, 100 µF, 220 µF), a sama se frekvencija i radni ciklus precizno namješta promjenom otpora na potenciometru (vrijednosti 500 kΩ). Sam uređaj temelji se na radu mikročipa NE555 koji ovisno o ulaznim vrijednostima napona (označenima brojevima 6, 2 i 5) koji je određen međudjelovanjem otpornika i kondenzatora propušta ili ne propušta napon na izlazu (označen brojem 3). U takvoj konfiguraciji mikročip NE555 djeluje kao oscilator: prebacuje se između „visokog“ (pune voltaže) i „niskog“ (bez voltaže) stanja na izlazu. Trajanje prvog stanja određeno je procesom punjenja kondenzatora, dok je trajanje drugog stanja određeno pražnjenjem kondenzatora. Frekvencija izmjena tih stanja i različiti omjeri njihova trajanja mogu se mijenjati izmjenom vrijednosti kondenzatora i otpornika. Svjetleće LED diode služe kao indikatori stanja izlaza na koji je dodan elektromagnetni prekidač (relej) koji propušta ili prekida strujni krug izvan samog sklopa (strujni krug elektrolitskog članka, u kojem je izvor struje laboratorijski ispravljač sa stalnim izvorom struje).

**38** Primjerice, previsoke ili preniske frekvencije proizvest će gotovo iste efekte kao i stalna struja unutar elektrolitskog članka. Ovaj uređaj vrlo lako može mijenjati raspon frekvencija promjenom kapaciteta kondenzatora te mu se promjenom otpora na potenciometru precizno može namještati frekvencija i radni ciklus.

**39** Taj se interval razlikuje ovisno o zasićenosti otopine kloridima; na početku tretmana on je kraći nego pri kraju, kad se koncentracija klorida u otopini znatno sporije povećava.

**40** BRADLEY A. RODGERS, 2004., 93.

**41** Test je provoden na svakom artefaktu tako da je svaki na 16 sati bio uronjen u 150 ml destilirane vode te su nakon toga izdvojeni uzorci vode testirani kemijskim reagensom na bazi srebrnog nitrata [vodena otopina koja sadržava 1 % srebrnog nitrata ( $\text{AgNO}_3$ ) i 1 % dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ )].

**42** Više o metodi i postupku izvođenja vidi: DONNY L. HAMILTON, 1998., 52.

**43** Taj je volumen, prisutan u sve tri metode, odnosn oplošja i otopine/elektrolita koji je korišten u prethodnim istraživanjima.

**44** Nakon trenutka u kojem ni nakon 48 sati koncentracija klorida nije rasla u metodama elektrolitske redukcije i pulsirajuće struje, nad artefaktima su se, zbog sumnje da ni u tim postupcima nije došlo do usporavanja procesa, kao što je slučaj s tretmanom lužnatom otopinom, nastavili provoditi tretmani još sedam dana, no ti dani, zajedno s danima u kojima je koncentracija prestala rasti iznad 3,5 ppm  $\text{Cl}^-$  nisu uračunati u ukupno trajanje procesa.

**45** F. DALARD, Y. GOURBEYRE, C. DEGRIGNY, 2002., 119.

**46** O sadašnjoj raširenosti i standardiziranoj primjeni obiju metoda svjedoče recentni znanstveni i stručni članci, udžbenici i priručnici (e. g., radovi prezentirani na međunarodnoj konferenciji Archaeological Iron Conservation Colloquium, 2010., članci objavljeni u zborniku radova

METAL 2010 – *Proceedings Of The Interim Meeting Of The ICOM -CC Metal Working Group*, kao i brojni drugi, objavljeni u različitim stručnim i znanstvenim publikacijama

pa i oni (članci i priručnici) nabrojani u popisu literature i citirani unutar ovoga rada.

47 JOSIP KRALIK, 2015., 101.

## Literatura

ANTUN BAUER (ur.), *Konzerviranje i restauriranje muzejskih predmeta*, Muzejski dokumentacijski centar, Zagreb, 1974.

J. M. CRONYN, *The elements of archaeological conservation*, London/New York: Taylor & Francis e-Library, 2004.

F. DALARD, Y. GOURBEYRE, C. DEGRIGNY, Chloride Removal from Archaeological Cast Iron by Pulsating Current, *Studies in Conservation* Vol. 47, No. 2., 2002., 117-121.

N. GONZALEZ et al., The effects of cathodic polarisation, soaking in alkaline solutions and subcritical water on cast iron corrosion products, *Metal 07: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, 2007., 32-36.

DONNY L. HAMILTON, *Methods of conserving archaeological material from underwater sites*, Texas: A&M University, 1998.

SUZANNE KEENE, Real-time survival rates for treatments of archaeological iron, In Scott, D. A., Podany, J. and Considine, B. (eds.) *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research*, 1994., 249-264.

FLORIAN KERGOURLAY, et al., Effect of dechlorination in NaOH of iron archeological artefacts immersed in sea water, *Archaeological Iron Conservation Colloquium - Extended Abstracts*, 2010., 4-7.

FLORIAN KERGOURLAY, et al., Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater, *Corrosion Science* 53, 2011., 2474-2483.

JOSIP KRALIK, Antički vrč iz Murse - od nalaza do izrade faksimila elektroformiranjem, *Osječki zbornik* 31- 32, 2015., 94-106.

PAYAM MALEK et al., Electrodialytic removal of NaCl from water: Impacts of using pulsed electric potential on ion transport and water dissociation phenomena, *Journal of Membrane Science*, 435, 2013., 99-109.

LIISA M. E. NÄSÄNEN et al., The Applicability of Subcritical Fluids to the Conservation of Actively Corroding Metallic Cultural Heritage, *The Journal of Supercritical Fluids*, 79, 2013., 289-298.

N. A. NORTH, C. PEARSON, Washing Methods for Chloride Removal from Marine Iron Artifacts, *Studies in Conservation* Vol. 23, No. 4, 1978., 174-186.

CHARLÈNE PELE, GWENAËL LEMOINE, ÉLODIE GUILMINOT, Evolution of pH in the solutions of dechlorination, *Archaeological Iron Conservation Colloquium – Extended Abstracts*, 2010., 8-13.

CELINE RÉMAZEILLSE, et al., Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater, *Corrosion Science* 51(12), 2009., 2932-2941.

BRADLEY A. RODGERS, *The archaeologist's manual for conservation*, New York, 2004.

KATHARINA SCHMIDT-OTT, NIKLAUS OSWALD, Alkaline Sulfite Desalination: Tips and Tricks, presentation at the conference Archaeological Metal Finds – From Excavation to Exhibition, 2006., URL = [www.icom-cc.org/54/document/aiae-meeting-mannheim-schmidt-ott/?action=Site\\_Downloads\\_Downloadfile&id=435](http://www.icom-cc.org/54/document/aiae-meeting-mannheim-schmidt-ott/?action=Site_Downloads_Downloadfile&id=435) (1. 4. 2016.)

KATHARINA SCHMIDT-OTT, Plasma-Reduction: Its Potential for Use in the Conservation of Metals, *Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, 2004., 235-246.

BRITTA SCHMUTZLER, GERHARD EGGERT, Simplifying Sodium Sulphite Solutions – The DBU-Project „Retung Vor Dem Rost“, *Archaeological Iron Conservation Colloquium - Extended Abstracts*, 2010., 18-21.

DAVID A. SCOTT, JERRY PODANY, BRIAN B. CONSIDINE, *Ancient and historic metals: Conservation and scientific research*, Electronic Edition: The J. Paul Getty Trust, 2007.

L. SELWYN, 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*, 2004., 294-306.

S. TURGOOSE, Post-Excavation Changes in Iron Antiquities, *Studies in Conservation* Vol. 27, No. 3, 1982., 97-101.

PHILLIPE DE VIVIES P., et al., Transformation of akaganeite in archaeological iron artefacts using subcritical treatment, *Metal 07: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, 2007., 26-30.

## Abstract

**Josip Kralik**

### COMPARATIVE RESEARCH INTO THE APPLICATION OF PULSATING CURRENT IN THE CONSERVATION OF IRON ARTEFACTS

The paper presents a theoretical and experimental analysis and a comparative research into the method of extracting chlorides by pulsating current, the effects and application possibilities of which are compared with the extraction by alkaline sulfite solution and electrolytic reduction in potentiostatic mode. The paper aims to verify present knowledge and results of research into pulsating current done on artificially oxidized and chloridized iron, as well as to research into the possibilities and results of its application in actual conservation-appropriate circumstances.

Considering that the relative unavailability and high price of the specialized equipment needed for the research and application of pulsating current is one of the reasons for its lesser popularity and insight into it, this paper also features a schematic circuit diagram and explication of the

principle by which the electronic variable frequency and duty cycle generator of pulsating current operates. For the purposes of research it was created by the author of this paper, thus allowing every interested researcher or conservator who wishes to continue researching this method or initiate its practical application to easily follow suit.

By comparing procedures and results with the two most often used methods of extracting chlorides, and also with the results of previous research, the paper presents the advantages but also potential shortcomings, i.e. dangers of applying those methods.

**KEYWORDS:** *pulsating current, extraction of chlorides, desalinization, electrolytic reduction, alkaline sulfite process, conservation of archaeological iron*