DOI 10.24412/2658-3550-2026-1-69-96
УДК 902.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ДЕГРАДАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ НАХОДОК ПОСЛЕ ОБНАРУЖЕНИЯ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТРАТЕГИЙ ПЕРВИЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ[1]

А.В. Балагурова, А.В. Капалин

В статье рассматриваются физико-химические механизмы разрушения железных археологических предметов после их извлечения из грунта, а также обосновываются критерии выбора оптимальной стратегии первичной полевой стабилизации. На основе анализа современных данных показано, что ключевую роль в постэкспедиционном разрушении играют хлорид-ионы, которые инициируют цикл коррозии с образованием термодинамически нестабильного акагенита (β-FeOOH), способного выступать в качестве депо агрессивных ионов. Особое внимание уделяется критическим временным интервалам (20—30 мин после извлечения), в течение которых на поверхности артефакта формируется кислая среда (pH 1—3), запускающая необратимые разрушительные процессы. В работе представлен сопоставительный анализ трёх подходов к полевой консервации: изъятие предмета с грунтом (монолит), микроклиматическая упаковка и немедленная щелочная обработка. Показано, что наиболее предпочтительным с точки зрения долговременной сохранности является

Александра Вячеславовна Балагурова, младший научный сотрудник Музея археологии и этнографии Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН; младший научный сотрудник лаборатории исторического материаловедения Института наукоёмких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета, Владивосток, Россия.

Aleksandra Vyacheslavovna Balagurova, Junior Researcher in the Museum of Archaeology and Ethnography of Institute of History, Archaeology and Ethnology of the Peoples of the Far East, FEB RAS; Junior Researcher in the Laboratory of Historical Materials Science of Institute of High Technology and Advanced Materials, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia.

E-mail: balagurova.av@dvfu.ru

Александр Владиславович Капалин, лаборант-исследователь лаборатории исторического материаловедения Института наукоёмких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета, Владивосток, Россия.

Aleksandr Vladislavovich Kapalin, Laboratory Research Assistant in the Laboratory of Historical Materials Science of Institute of High Technology and Advanced Materials, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia.

E-mail: kapalin.av@dvfu.ru

[1] Исследование выполнено при финансовой поддержке из средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FZNS-2025-0018).

незамедлительное начало стабилизации в слабощелочных растворах, позволяющее прервать коррозионный цикл на ранней стадии. Отдельное место отведено роли неразрушающих методов диагностики для количественной оценки степени минерализации и обоснования индивидуальной стратегии обработки. Результаты работы направлены на внедрение в полевую практику археологических экспедиций (в том числе на Дальнем Востоке) научно обоснованного протокола первичной консервации, учитывающего как фундаментальные закономерности электрохимической коррозии, так и логистические ограничения полевых условий.
Ключевые слова: археологический металл, археологическое железо, грунтовая коррозия, полевая консервация, сохранение культурного наследия Дальнего Востока, междисциплинарный подход, историческое материаловедение.

PHYSICOCHEMICAL FACTORS OF DEGRADATION OF IRON ARCHAEOLOGICAL FINDS AFTER EXCAVATION AND COMPARATIVE EVALUATION OF PRIMARY STABILIZATION STRATEGIES

A.V. Balagurova, A.V. Kapalin

The article examines the physicochemical mechanisms of degradation of the material of iron archaeological objects after their extraction from the soil, and also substantiates the criteria for selecting the optimal strategy for primary field stabilization. Based on an analysis of current data, it is demonstrated that chloride ions play a key role in post-excavation deterioration by initiating a corrosion cycle involving the formation of thermodynamically unstable akaganeite (β-FeOOH), which can act as a reservoir of aggressive ions. Particular attention is paid to critical time intervals (20—30 minutes after excavation), during which an acidic environment (pH 1—3) forms on the artifact's surface, triggering irreversible destructive processes. The paper presents a comparative analysis of three approaches to field conservation: block lifting (removal of the object with the surrounding soil), microclimate packaging, and immediate alkaline treatment. It is shown that, from the standpoint of long-term preservation, the most preferable approach is the immediate initiation of stabilization in weakly alkaline solutions, which allows the corrosion cycle to be interrupted at an early stage. A separate focus is placed on the role of non-destructive diagnostic methods for the quantitative assessment of the degree of mineralization and the justification of an individualized treatment strategy. The results of this work are aimed at introducing into the field practice of archaeological expeditions (including those in the Far East) a scientifically substantiated primary conservation protocol that takes into account both the fundamental principles of electrochemical corrosion and the logistical constraints of field conditions.
Keywords: archaeological metal, archaeological iron, soil corrosion, field conservation, preservation of the cultural heritage of the Far East, interdisciplinary approach, historical materials science.

ВВЕДЕНИЕ

Началу любых мероприятий по сохранению археологического объекта обязательно предшествует детальное изучение его материала. Выбор стратегии сохранения напрямую зависит от точной диагностики состава, структуры и степени разрушенности предмета. Эта задача разрешается в материаловедческой парадигме. Классическое определение материаловедения описывает его как науку, изучающую связь между составом, структурой и свойствами материала, технологию его получения, обработки, исследование механизмов разрушения и замедления этого разрушения, а также переработку и утилизацию. Управление свойствами любого материала осуществляется в соответствии с триадой «состав → структура → свойства». После их изучения становится возможным реконструировать и технологию его создания, понять его эксплуатационные характеристики и предсказать механизмы его старения и разрушения.

На сегодняшний день вопросу и механизмам разрушения железных материалов археологического происхождения посвящено множество работ, которые в своей совокупности направлены на решение двух задач: установление фундаментальных причин коррозионного разрушения и их последующее устранение в ходе консервации и реставрации (Hœrlé et al. 2004; Neff et al. 2005; Réguer, Dillmann, Mirambet 2007). Современный методический арсенал, позволяющий реконструировать коррозионные процессы, достаточно обширен. Среди основных методов для анализа коррозионных процессов на железных артефактах выступают: рентгенофазовый анализ (РФА) (Neff et al. 2005), растровая электронная микроскопия (РЭМ) (Antunes, Costa, de Faria 2003), рамановская спектроскопия (Liu Wei et al. 2023; Grevey et al. 2020), хроматография (Liu Duo et al. 2023; Coelho et al. 2014; Jegdić et al. 2012), мёссбауэровская спектроскопия (Choi Hyunkyung et al. 2025; Wagner F.E. et al. 2016; Wagner U. et al. 2012), атомно-абсорбционная спектроскопия (Russo et al. 2023; Chadwick et al. 2016; Reguer et al. 2006) и многие другие, обзор возможностей и ограничений которых представлен в работе Б. Стюарт (Stuart 2007). Каждый из перечисленных методов даёт специфические сведения с различной глубиной информативности, комплементарные друг другу: одни идентифицируют кристаллические фазы продуктов коррозии, другие — морфологию слоёв или содержание агрессивных ионов, поэтому их корректная интерпретация требует понимания физических основ метода, что и делает обзорные публикации незаменимыми в полевой и лабораторной практике.

Если классическая радиография (Shakoorioskooie et al. 2024; Matthiesen, Salomonsen, Sørensen 2004) долгое время оставалась основным инструментом диагностики, предоставляя суммарную

проекционную картину внутренней структуры объекта, то сегодня на первый план выходят методы рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) (Jacot-Guillarmod et al. 2019; Degenhart et al. 2025; Hu Pei et al. 2022), а также высокоразрешающие визуализирующие методы на базе синхротронного (Bertrand et al. 2012; Simon et al. 2019) и нейтронного источника (Mannes et al. 2015; Watkinson et al. 2014). Принципиальное отличие томографических подходов от традиционной радиографии заключается в переходе от двумерной теневой проекции к полноценной объёмной реконструкции. В отличие от плоскостной рентгенограммы, томография обеспечивает трёхмерную неразрушающую реконструкцию внутреннего строения находки с возможностью послойного анализа любого интересующего сечения. Это, в свою очередь, позволяет количественно оценить степень минерализации через распределение кажущейся плотности (что напрямую соотносится с категориями стабилизации по Уоткинсону (Watkinson 1983)), локализовать сохранившийся металлический остаток, выявить оригинальную поверхность, скрытую в минерализованном слое, а также обнаружить скрытые трещины и локальные очаги повышенной концентрации хлоридов на границе металла и продуктов коррозии. Каждый из названных диагностических признаков имеет прямое практическое значение: так, знание точной толщины металлического ядра определяет механическую прочность предмета и допустимые нагрузки при манипуляциях, а локализация хлоридсодержащих фаз указывает на зоны потенциального риска возобновления активной коррозии после консервации. Синхротронная микротомография благодаря высокому пространственному разрешению и фазовому контрасту даёт возможность охарактеризовать морфологию коррозионных фаз и границы их раздела, что критически важно для понимания кинетики и направления роста коррозионных слоёв, а нейтронная визуализация — выявлять следы органических материалов (древесины, кожи, ткани), сохранившиеся в составе минерализованного слоя, поскольку нейтроны, в отличие от рентгеновского излучения, чувствительны к лёгким элементам, прежде всего к водороду, входящему в состав органических соединений. Именно комплексная неразрушающая диагностика позволяет перейти от шаблонной, унифицированной обработки к индивидуальной, аналитически обоснованной стратегии стабилизации каждого предмета, минимизируя риск необратимых утрат информационного потенциала артефакта.

Перечисленные методы неразрушающего анализа приобретают особенно высокую актуальность при исследовании археологических материалов Дальнего Востока, где длительное пребывание железных артефактов в грунте со специфическими условиями залегания (с переменной влажностью, кислотностью в диапазоне pH 5—6 и присутствием агрессивных анионов, прежде всего хлоридов) приводит

к формированию многослойной гетерогенной структуры минерализованного слоя. Этот слой включает остатки металлического железа, продукты его коррозии (оксиды, гидроксиды, оксогидроксиды), а также инкорпорированные почвенные включения, в частности диоксид кремния (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999; Turgoose 1993). Центральной проблемой с точки зрения долговременной сохранности выступают хлориды, которые действуют как катализаторы коррозии, инициируя циклический механизм разрушения металла. Острота этой проблемы особенно возрастает после извлечения предмета из грунта, когда резко меняются влажность, температура и доступ кислорода, что активирует гидролиз хлорида железа с образованием кислого желтовато-красного раствора с pH 1—3 (Turgoose 1982). Именно эта вторичная реакция способна в короткие сроки привести к необратимому разрушению артефакта, уже находящегося в фондовых или экспозиционных условиях. Среди известных продуктов коррозии наибольшую опасность представляет акагенит (β-FeOOH) (Otte, Schmahl, Pentcheva 2012; Thickett, Odlyha 2010) — минеральная фаза, кристаллическая решётка которой имеет туннельную структуру. Именно он связывает и прочно удерживает в каналах своей кристаллической решётки значительную часть агрессивного хлора, делая его практически недоступным для удаления обычными промывками (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999; Rémazeilles, Refait 2007). Даже многократная обработка щёлочью при комнатной температуре не позволяет извлечь его полностью (Леменовский, Шемаханская, Брусова 2010; Stahl et al. 2003; Post, Buchwald 1991). Более того, образование акагенита потребляет кислород из окружающей среды, а его развитая поверхность легко притягивает и удерживает дополнительные вредные вещества, что только усугубляет и ускоряет коррозию (Kaneko Katsumi 1989; Blytholder, Richardson 1962). Однако даже в случаях значительных коррозионных повреждений существуют методы стабилизации материала, способные прервать этот разрушительный цикл.

В мировой практике консервации археологического железа наиболее распространены методы обработки водными щелочными растворами с pH 11—13 (North, Pearson 1978; Selwyn, Argyropoulos 2003). Принцип действия таких растворов основан на создании градиента концентрации: хлор выходит из предмета за счёт диффузии, при этом вещество самопроизвольно переходит из более загрязнённой зоны в чистую промывочную воду. Ускорить этот диффузионный процесс можно повышением температуры, созданием искусственной конвекции или кавитацией. Наряду с классической щелочной промывкой существуют альтернативные подходы: ультразвуковая обработка (Буршнева, Кузнецова 2013), применение этилендиамина в качестве комплексообразователя (Argyropoulos, Selwyn, Logan 1997; Organ 1955), электрохимические методы (Coelho et al. 2014; Degrigny,

Spiteri 2004; Hernandez-Escampa, Gonzalez, Uruchurtu-Chavarin 2010; Kapatou, Lyon 2008; Dalard, Gourbeyre, Degrigny 2002), плазменная обработка (Krma et al. 2014; Patscheider, Vepřek 1985; Schmidt-Ott 2004; Sjogren, Buchwald 1991; Vepřek et al. 1987), а также гидротермальная (субкритическая) обработка при температурах 105—250 °C и давлениях до 60 атм. (González et al. 2004; de Viviés et al. 2007; González-Pereyra et al. 2007; González et al. 2013; Näsänen et al. 2013; Bayle et al. 2016; Drews et al. 2004; Mardikian 2004). Каждый из перечисленных методов обладает собственными преимуществами и ограничениями, касающимися как эффективности извлечения хлоридов, так и степени воздействия на структурную целостность артефакта.

В этом контексте критически важным параметром, определяющим выбор метода и продолжительность обработки, становится степень минерализации объекта, которую количественно характеризует его кажущаяся плотность, измеряемая методами неразрушающей диагностики. В литературе ранее отмечалось (Watkinson 1983), что предметы с высокой степенью минерализации (низкой плотностью) требуют принципиально иных подходов к стабилизации, чем находки с сохранившимся металлическим сердечником. Исследования показывают, что даже при визуально хорошей сохранности предмет может иметь скрытые дефекты и локальные очаги высокой концентрации хлоридов на границе металла и продуктов коррозии, что вновь подтверждает тезис о безусловной необходимости проведения предварительного анализа материала.

Глубокое понимание механизмов разрушения археологического железа — от электрохимических процессов на микроуровне до макроскопических проявлений в виде расслоения и растрескивания — является фундаментальной основой для корректной интерпретации данных, получаемых любым из перечисленных аналитических методов. Без такого понимания исследователь рискует неверно оценить степень сохранности металлического ядра, принять вторичные коррозионные новообразования за оригинальную поверхность либо пропустить скрытые очаги активной хлоридной коррозии, что может привести к выбору ошибочной стратегии консервации и безвозвратной утрате артефакта. В связи с этим цель настоящей статьи — на основе анализа физико-химических механизмов деградации железных археологических находок после их извлечения из грунта провести сравнительную оценку эффективности существующих стратегий первичной полевой стабилизации и обосновать критерии выбора оптимального метода консервации в экспедиционных условиях. Для достижения цели в статье решаются следующие задачи: 1) систематизация данных о коррозионных процессах на этапе постэкспозиционной деструкции с акцентом на роль хлоридов и акагенита; 2) выявление критических временных интервалов (20—30 мин) и физико-химических триггеров

(pH 1—3, собирательная кристаллизация); 3) сопоставительный анализ трёх полевых подходов — изъятия с грунтом, микроклиматической упаковки и немедленной щелочной обработки. Результаты работы направлены на внедрение в полевую практику Дальнего Востока научно обоснованного протокола первичной консервации, минимизирующего информационные потери.

РАЗРУШЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ В ГРУНТОВЫХ УСЛОВИЯХ

Металлы, встречающиеся в археологической практике, подвержены коррозии, т.е. самопроизвольному разрушению вследствие физико-химического взаимодействия с окружающей их средой. С термодинамической точки зрения этот процесс представляет собой переход из метастабильного металлического состояния, достигнутого в ходе металлургических операций, обратно в состояние химических соединений, термодинамически более устойчивых в данных условиях (из-за присутствия агентов коррозии, вступающих в реакцию с металлом) и по большому счету аналогичных тем веществам, в которых металлы пребывали, находясь в рудных минералах до своего из них восстановления. Скорость любой коррозии определяется сложным комплексом факторов, среди которых ключевую роль играют химическая активность металла и его способность формировать на поверхности защитные плёнки, выступающие барьером для проникновения к металлической поверхности агрессивных для неё коррозионных агентов. Абсолютная коррозионная стойкость для металлических объектов археологического происхождения недостижима. При оценке сохранности предмета можно оперировать терминами различной скорости разрушения, варьирующейся в зависимости от микроокружения артефакта. Для рассматриваемых в настоящей работе железных сплавов процесс их разрушения в первую очередь обусловлен элементной, структурной и композиционной неоднородностями их состава и строения. Это инициирует возникновение локальных гальванических пар на поверхности и в объёме материала, характеризующих процесс разрушения как процесс электрохимической коррозии. Понимание этих механизмов критически важно для археолога при интерпретации полевых наблюдений, поскольку характер коррозионных наслоений зачастую отражает не только тип металла, но и условия его многовекового залегания.

В грунте коррозия протекает на границе раздела фаз между металлом и окружающей средой (газом или жидкостью) — это так называемый гетерогенный механизм, при котором химическое взаимодействие локализовано на поверхности твёрдого тела и принципиально

зависит от её физико-химических характеристик. Постоянный контакт артефакта с почвенным раствором, который является ионнопроводящей средой (электролитом), определяет электрохимический характер коррозии, т.е. переход ионов железа из кристаллической решётки металла в раствор под действием разности потенциалов, возникающей между анодными и катодными участками на поверхности предмета. Иными словами, коррозия археологического железа в грунте представляет собой не сплошное равномерное растворение, а совокупность пространственно разобщённых электрохимических реакций, скорость и направленность которых задаются как свойствами самого металла, так и составом грунтового электролита.

Окисление железа как на воздухе, так и в водной среде протекает с высокой скоростью, что обусловлено относительно низким стандартным электродным потенциалом этой металлической системы. При этом реакция с выделением водорода, выступающая как один из возможных катодных процессов коррозии, реализуется исключительно в кислых средах при pH < 4, тогда как в нейтральных и слабокислых грунтовых условиях, характерных для большинства археологических контекстов, доминирует кислородная деполяризация. Процесс разрушения железа в общем виде включает три последовательные стадии: транспорт агрессивных агентов к поверхности металла, их электрохимическое или химическое взаимодействие с металлом, а также отвод продуктов реакции от поверхности в объём электролита или в формирующийся коррозионный слой. Нарушение любой из этих стадий — будь то ограничение диффузионного подвода реагентов или накопление продуктов реакции — способно изменить кинетику всего процесса, что принципиально важно учитывать при интерпретации морфологии и состава коррозионных наслоений на археологических находках.

Археологическое железо характеризуется структурной и композиционной неоднородностью, унаследованной от древних металлургических и кузнечных технологий: наличием шлаковых включений, ферритных и перлитных зёрен, границ между ними, а также зон с различным содержанием углерода, вследствие чего его отдельные участки приобретают различные электрохимические потенциалы даже в пределах одного предмета. Во влажной почве, выступающей в роли электролита, между такими участками формируются множественные локальные гальванические пары, инициирующие активное разрушение материала по механизму, принципиально схожему с работой короткозамкнутого гальванического элемента (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999). При этом анодные области, обладающие более отрицательным потенциалом, подвергаются преимущественному растворению, тогда как катодные участки остаются относительно сохранными, что и порождает характерную язвенную

или межкристаллитную морфологию коррозионных поражений. Интенсивность коррозионного процесса напрямую определяется концентрацией ионных примесей в почвенном растворе, поскольку именно ионы — носители заряда обеспечивают электропроводность среды. Анионы, перемещаясь в электрическом поле, компенсируют положительный заряд ионов железа, переходящих в раствор с анодных участков, тем самым замыкая электрическую цепь и поддерживая непрерывность электрохимической реакции (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999). Среди всех присутствующих в почвенном растворе анионов наиболее агрессивную роль играют хлорид-ионы (Cl^-), которые обладают высокой подвижностью и способны разрушать пассивирующие оксидные плёнки, делая поверхность металла постоянно доступной для дальнейшего растворения.

Доминирующими анионами в почвенном растворе с точки зрения их коррозионной агрессивности являются хлориды (Cl^-). Они присутствуют повсеместно (их концентрация варьирует в зависимости от региона, типа почвы и близости к морским акваториям) и благодаря высокой подвижности в электрическом поле, обусловленной малым ионным радиусом и слабой гидратацией, участвуют в электродных реакциях с максимальной скоростью (Turgoose 1993). В результате взаимодействия хлоридов с ионами железа на анодных участках образуется хлорид железа ($FeCl_2$) — одно из наиболее агрессивных соединений в системе, поскольку он хорошо растворим и не формирует защитного барьерного слоя. Хлориды не только непосредственно участвуют в его образовании, но и выполняют тройную деструктивную функцию: повышают электропроводность почвенного раствора за счёт увеличения общей концентрации ионов — носителей заряда, разрушают пассивирующие оксидные плёнки на поверхности металла вследствие локального подкисления среды при гидролизе, а также стабилизируют продукты коррозии в растворённой форме, тем самым облегчая переход ионов Fe^{2+} в раствор и многократно ускоряя коррозионное разрушение (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999). Хлорид-ион определяет скорость и характер деградации археологического железа на всех стадиях его существования — от момента захоронения до постконсервационного хранения.

Адсорбция анионов на поверхности металла приводит к формированию двойного электрического слоя (ДЭС) — тончайшей межфазной области перераспределения электрических зарядов, структура которой включает плотный слой специфически адсорбированных ионов и диффузную часть, простирающуюся вглубь раствора. Прохождение тока через границу раздела фаз металл — раствор модифицирует строение этого слоя, что вызывает локальное увеличение концентрации ионов в приэлектродной зоне и последующее заполнение пор и капилляров ржавчины хлоридом железа ($FeCl_2$). Именно это концентрирование агрессивного соединения в микроскопических

полостях коррозионного слоя создаёт резервуар хлоридов, способный поддерживать активную коррозию даже после извлечения предмета из грунта. Между участками металла с разными электрохимическими потенциалами возникает микроскопическая гальваническая цепь, сила тока в которой определяется разностью потенциалов между анодными и катодными зонами, а также омическим сопротивлением среды, которое, в свою очередь, зависит от концентрации и подвижности ионов в почвенном электролите. Эта зависимость означает, что сезонные колебания влажности грунта способны существенно модулировать скорость коррозионного процесса, усиливая его в периоды насыщения почвы водой и замедляя при высыхании.

С течением времени в корродирующем артефакте происходит пространственное разделение анодных (зоны активного разрушения) и катодных (зоны, остающиеся относительно не подверженными разрушению) участков. Такая дифференциация закрепляется морфологически и во многом предопределяет итоговую структуру минерализованного слоя. Поляризация электродов, т.е. смещение их потенциалов от равновесных значений под действием протекающего тока, уменьшает исходную разность потенциалов, вследствие чего коррозионный ток постепенно снижается, стабилизируясь на некотором постоянном уровне. Внешне это проявляется как кажущееся затухание коррозионного процесса, однако в анодной области при этом накапливается кислота: ионы Fe^{2+} вступают в реакцию гидролиза с водой, генерируя ионы H^{+}, что приводит к прогрессирующему локальному подкислению среды (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999). Данный эффект имеет принципиальное значение для обеспечения сохранности предмета, поскольку возникшие кислые микрообласти могут сохраняться внутри коррозионного слоя десятилетиями и реактивироваться при изменении условий хранения. Замедление процесса может происходить также за счёт образования на поверхности металла труднорастворимых продуктов коррозии, которые частично затрудняют доступ электролита к реакционной зоне. Тем не менее защитные оксидные плёнки на железе характеризуются низкой механической прочностью и подвержены лёгкому разрушению даже при незначительных колебаниях температуры и влажности или под воздействием кристаллизационного давления солей. В итоге железо переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+}, которые впоследствии окисляются до Fe^{3+} при контакте с атмосферным или растворённым в воде кислородом, формируя характерную цветовую гамму продуктов коррозии от чёрного и тёмно-зелёного до красно-бурого. В реальных почвенных условиях защитная плёнка формируется не как сплошной барьерный слой, а как неоднородный, рыхлый, хрупкий слой, слабо адгезированный к металлической основе и содержащий включения песка, органических остатков и других примесей. Такой слой не способен остановить коррозионный процесс в присутствии воды и электролита, а напротив, за счёт

капиллярного эффекта может удерживать влагу у поверхности металла, продолжая его разрушение (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999). Однако со временем по мере накопления и уплотнения продуктов коррозии диффузия агрессивных агентов к поверхности металла существенно затрудняется, и система, состоящая из металлического остатка и окружающих его продуктов коррозии, может достичь относительно стабильного псевдоравновесного состояния, описываемого в археологической литературе термином «естественная консервация». Это состояние характеризуется динамическим балансом между скоростью поступления реагентов к металлической поверхности и скоростью их расходования в коррозионных реакциях, причём лимитирующей стадией становится именно диффузионный транспорт через минерализованный слой. В таком состоянии железные артефакты способны сохраняться в грунте на протяжении столетий и даже тысячелетий с крайне низкой скоростью разрушения, однако этот баланс является чрезвычайно хрупким. Извлечение предмета из грунта необратимо нарушает сложившиеся равновесные условия, инициируя резкое изменение влажностного, кислородного и температурного режимов, что, как было отмечено выше, способно запустить катастрофически быструю вторичную коррозию. Именно поэтому понимание механизмов, обеспечивающих естественную консервацию, прямо диктует стратегию незамедлительных полевых мер по стабилизации находки сразу после её экспонирования.

На сохранность предмета влияет множество факторов, однако главный из них непосредственно связан с почвенными условиями захоронения. Почва — это сложная, постоянно меняющаяся многокомпонентная система, включающая минеральный объём, органическое вещество, почвенный раствор и газовую фазу, динамическое взаимодействие между которыми делает принципиально невозможным точный учёт её совокупного коррозионного воздействия на предмет за сотни и тысячи лет его пребывания в культурном слое. Почва напрямую влияет и на сам артефакт, определяя скорость и механизм его разрушения, и на состав образующейся ржавчины, поскольку компоненты почвы инкорпорируются в коррозионный слой, формируя сложный минералого-химический комплекс, отражающий историю взаимодействия металла со средой. Итоговое результирующее воздействие почвы можно зафиксировать лишь опосредованно, в момент извлечения предмета по степени его разрушения, фазовому составу продуктов коррозии и распределению в них элементов — маркеров почвенных условий. И именно с этого момента решающее значение приобретают качество и своевременность консервационных работ, поскольку промедление или методическая ошибка способны привести к необратимой утрате материальной целостности артефакта, а вместе с ней и ценнейшей информации, закодированной в структуре его коррозионных наслоений.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ НА ЭТАПЕ РАСКОПОК

Сразу после извлечения железа из грунта главную роль в инициировании коррозионных процессов начинают играть электрохимические процессы в тончайших плёнках влаги, оседающих на металле из воздуха вследствие капиллярной конденсации. Толщина, сплошность и ионный состав этих плёнок напрямую зависят от относительной влажности, температуры и состава воздуха, включая наличие в нём агрессивных газовых примесей, что определяет скорость и характер последующего разрушения. Начинается активное образование оксидов, гидроксидов и оксогидроксидов железа, причём последовательность формирования этих фаз подчиняется термодинамическим закономерностям и зависит от локального парциального давления кислорода. Оксиды и гидроксиды способны работать как частично барьерные плёнки, пытаясь ограничить доступ реагентов к поверхности металла. Но оксогидроксиды представляют собой термодинамически нестабильные вещества, и их образование меняет кислотность среды вследствие протекания сопутствующих реакций гидролиза. Снижение pH (повышение кислотности), в свою очередь, влияет на скорость локальной коррозии и растворимость её продуктов, что определяет морфологию и пористость формирующегося слоя. Это приводит к физическому разрушению: вследствие внутренних напряжений, вызванных различием удельных объёмов исходного металла и образующихся фаз, появляются трещины, предмет становится хрупким (Turgoose 1993). Через образовавшиеся трещины кислород беспрепятственно проникает к неокисленной поверхности металла, многократно ускоряя коррозию и замыкая порочный круг автокаталитического разрушения (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999). Таким образом, атмосферная коррозия на этапе постраскопок развивается по принципиально иному сценарию, нежели почвенная, и требует столь же оперативного, сколь и научно обоснованного вмешательства.

Оксогидроксиды железа в большом количестве присутствуют в почве в виде мельчайших частиц, где они вместе с оксидами и гидроксидами образуют агломераты, характеризующиеся развитой удельной поверхностью и, как следствие, высокой сорбционной активностью (Kaneko Katsumi 1989; Otte, Schmahl, Pentcheva 2012). Их кристаллическая решётка состоит из катионов металлов, гидроксил-ионов и ионов кислорода, образуя слоистые или туннельные структуры, геометрия которых определяет способность фазы к удержанию посторонних ионов, в том числе хлоридов (Чалый 1972). Состав и свойства оксогидроксидов существенно зависят от условий образования и последующего старения, что делает их чувствительными

индикаторами палеосреды. Синтетические (лабораторные) оксогидроксиды обычно имеют постоянный цвет и форму вследствие контролируемых параметров синтеза, а у природных эти морфологические характеристики могут варьировать в широких пределах в зависимости от конкретных геохимических условий захоронения (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999). В минерализованном слое железных артефактов наиболее часто встречаются три полиморфные модификации оксогидроксидов железа: гётит (α-FeOOH), акагенит (β-FeOOH) и лепидокрокит (γ-FeOOH). Каждая из этих фаз обладает собственной кристаллографической структурой, термодинамической устойчивостью и, что наиболее важно с точки зрения консервации, различной способностью аккумулировать хлорид-ионы, что будет подробнее рассмотрено далее.

Гётит (α-FeOOH) — термодинамически самая распространённая и стабильная форма продукта коррозии, встречающаяся в коррозионных слоях археологического железа практически повсеместно (Otte, Schmahl, Pentcheva 2012; Thickett, Odlyha 2010). Он химически инертен в обычных условиях, не провоцирует дальнейшую коррозию, а напротив, создаёт плотный мелкокристаллический защитный слой, механически препятствующий доступу газов и электролита к поверхности металла и тем самым тормозящий дальнейшее его разрушение. Разновидность гётита, содержащую сверхстехиометрическую, дополнительную воду, называют гидрогётитом, или лимонитом ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$); потерять эту кристаллогидратную воду он может только при нагреве до 325—350 °C, что указывает на высокую энергию её связи с кристаллической решёткой (Чалый 1972). Его важная с точки зрения консервационной науки особенность заключается в том, что он может поглощать хлориды из очень разбавленных растворов, однако сорбционная ёмкость гётита невелика (менее 0,2% массы), и при этом адсорбированный хлор уже не вымывается обычной водой вследствие прочного химического связывания с поверхностными гидроксильными группами. Это одна из фундаментальных причин, почему хлориды так трудно удалить из археологического железа даже при длительных щелочных промывках — они удерживаются не только в каналах акагенита, но и на поверхности, казалось бы, стабильных фаз, выступая в роли скрытого резервуара агрессивных ионов.

Акагенит (β-FeOOH) — термодинамически нестабильный продукт коррозии, и, в отличие от гётита, он не только не защищает железо, но и выступает в роли депо агрессивных ионов, провоцирующих дальнейшее разрушение. Его кристаллическая решётка может проявлять политипизм — существовать в нескольких структурных модификациях (тетрагональной, ромбической или моноклинной) (Watkinson, Lewis 2004; Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999), что обусловлено вариациями в степени заполнения туннелей и упорядочении анионов. Ключевой структурной особенностью акагенита является наличие в его

решётке туннелей квадратного сечения размером порядка 5×5 ангстрем, частично заполненных анионами хлора (реже фтора или брома), которые играют структурообразующую роль и удерживают всю структуру от схлопывания (Selwyn, Sirois, Argyropoulos 1999; Rémazeilles, Refait 2007). Чем выше электроотрицательность внедрённого иона, тем прочнее его связь с каркасом и, соответственно, тем труднее его извлечь. В почве и морской воде главным «строителем» туннелей выступает именно хлор благодаря своему оптимальному ионному радиусу и высокой распространённости. Акагенит образуется только там, где концентрация хлора в среде достаточно высока для стабилизации туннельной структуры: чем больше хлора, тем больше его попадает в туннели. Если хлора мало, образуются термодинамически более выгодные формы ржавчины (например, гётит или лепидокрокит). Туннельная структура формируется вокруг ионов хлора из сложных аквагидроксокомплексов железа с водой путём последовательного гидролиза и поликонденсации (Reguer et al. 2009). В природе акагенит выпадает в виде оранжево-жёлтого осадка при гидролитическом разложении хлорного железа в воде, причём образующиеся кристаллы иногда содержат примесь магнетита, что указывает на сопряжённое протекание окислительно-восстановительных реакций в системе. На образование акагенита влияет ряд факторов среды: температура (нагрев снижает кристалличность вплоть до разрушения туннельной структуры и перехода в гематит), кислород (он необходим для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} на стадии формирования фазы) и влажность (чем ниже влажность, тем больше остаточного хлора, поскольку десорбция воды из туннелей может сопровождаться захватом дополнительных хлорид-ионов) (Thickett, Lambarth, Wyeth 2008). Таким образом, акагенит опасен тем, что избирательно накапливает и прочно сохраняет хлор в кристаллографически фиксированных позициях, который затем при изменении влажностного режима высвобождается и разрушает предмет изнутри, вызывая хорошо известную консерваторам «болезнь бронзы и железа», проявляющуюся в виде растрескивания и осыпания коррозионного слоя (Wang 2007).

Структурная стабильность и способность акагенита удерживать хлор существенно зависит от кислотности среды, в которой происходит его формирование. Низкий pH замедляет гидролиз ионов железа и способствует кристаллизации акагенита за счёт поддержания высокой концентрации хлорид-ионов в растворе, необходимой для стабилизации туннельной структуры. Повышение pH с 1,5 до 2 резко замедляет кристаллизацию, а при pH выше 5 акагенит не образуется вовсе — вместо него растёт гематит (α-Fe_2O_3), что объясняется изменением механизма гидролитической поликонденсации в сторону формирования оксидной, а не оксогидроксидной фазы (Reguer et al. 2009). Данный факт имеет прямое практическое значение: щелочные промывочные растворы с pH 11—13 не только способствуют

диффузионному выходу хлорид-ионов, но и создают среду, в которой дальнейшее формирование акагенита термодинамически запрещено. Порошок акагенита обладает развитой активной поверхностью и хорошо поглощает фосфаты из морской воды, причём сорбционная ёмкость сохраняется на протяжении нескольких циклов, что позволяет использовать его многократно (Chitrakar Ramesh et al. 2006). Адсорбционные свойства акагенита и его структура подробно изучены в контексте как коррозионной науки, так и технологий очистки водных сред (Kaneko Katsumi 1989). Однако именно высокая способность поверхности акагенита поглощать вещества создаёт условия для возобновления локальной коррозии на археологических предметах: он удаляет хлор из раствора, аккумулируя его в туннелях, но при контакте с водяным паром вода связывается с поверхностью, частично растворяет депонированные хлориды и образует концентрированный электролит, вновь запускающий коррозию (Kaneko Katsumi 1989). Таким образом, акагенит способен попеременно поглощать и высвобождать агрессивные ионы в ответ на циклические колебания влажности окружающего воздуха, что делает его присутствие в коррозионном слое главным фактором риска при долговременном хранении археологического железа.

Практические рекомендации по работе с предметами, в коррозионном слое которых диагностировано присутствие акагенита, указывают на эффективность обработки предметов стадийно с плавным повышением температуры промывочного раствора. Необходимость такого подхода продиктована следующим обстоятельством. Плотный слой ржавчины может содержать закупоренные участки с высокой концентрацией солей, и, если проводить нагрев без достаточного доступа промывочной жидкости, в таких микрообъёмах создаются условия для нежелательных локальных реакций: образуются новые оксогидроксиды, кристаллизация которых сопровождается увеличением удельного объёма и, как следствие, создаёт локальные механические напряжения, разрушающие материал изнутри. При плавном подъёме температуры щелочная среда постепенно размягчает ржавчину, она становится более пористой и проницаемой для раствора, и очистка от хлоридов проходит эффективнее, поскольку диффузионные каналы раскрываются до того, как термическое расширение успеет вызвать необратимые механические повреждения (Watkinson 1983). Температурный режим промывки является строго обоснованным физико-химической кинетикой протекающих в коррозионном слое процессов.

Лепидокрокит (γ-FeOOH) — третья полиморфная модификация оксогидроксида железа — имеет ромбическую элементарную ячейку, структура которой образована слоями из октаэдров FeO_6, соединённых водородными связями (Чалый 1972). Его кристаллы обладают характерной морфологией: они почти шарообразные, с рыхлой

чешуйчато-губчатой поверхностью, на которой благодаря развитому микрорельефу легко задерживаются вода, электролиты, кислород и газы, что создаёт благоприятные условия для протекания электрохимических реакций непосредственно на поверхности фазы. Он проявляет свойства парамагнетика, однако при охлаждении до –196 °C претерпевает магнитный фазовый переход и становится антиферромагнетиком, что может быть использовано как диагностический признак при его идентификации методом мёссбауэровской спектроскопии. Лепидокрокит выступает в роли активного катализатора коррозии: он не просто образуется на металле как вторичный продукт, а сам ускоряет его разрушение, поскольку его рыхлая структура способствует капиллярной конденсации влаги и удержанию агрессивных ионов у поверхности металла. Из трёх рассмотренных форм оксогидроксидов (гётит, акагенит, лепидокрокит) лепидокрокит термодинамически наименее стабилен и с течением времени в условиях окружающей среды способен необратимо трансформироваться в более устойчивый гётит, что сопровождается изменением объёма и может спровоцировать растрескивание коррозионного слоя.

КОРРОЗИОННЫЕ РАЗРУШЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Климатические условия региона вносят дополнительный вклад в остроту проблемы. Для памятников Приморья в летний период характерны экстремально высокая относительная влажность, достигающая 100%, и значительные суточные перепады температур от 15 °C ночью до 30—45 °C днём. Именно такие условия создают идеальную среду для капиллярной конденсации атмосферной влаги на поверхности и в порах извлечённого металла. Извлечение предмета из грунта вызывает резкое изменение среды, запуская каскад описанных выше реакций. Гигроскопичные соли хлорного железа ($FeCl_x$), накопленные в металле и ржавчине, начинают активно притягивать влагу из воздуха вследствие чрезвычайно низкого равновесного давления водяного пара над их поверхностью. Внутри ржавчины образуется желтовато-красный раствор с pH 1—3, который по капиллярной сети пор и трещин заполняет весь объём минерализованного железа. В некоторых случаях капли этого кислого раствора проступают на поверхности — это первый видимый признак активной коррозии, появляющийся всего через 20—30 мин после извлечения, что красноречиво говорит о чрезвычайно высокой скорости процесса и диктует необходимость принятия неотложных стабилизационных мер непосредственно в полевых условиях, до транспортировки находки в лабораторию.

Высокое поверхностное натяжение раствора удерживает капли в характерной сферической форме на поверхности коррозионного

слоя. На границе с воздухом, где концентрация кислорода максимальна, происходит быстрое окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и формируется твёрдая оболочка из оксогидроксида (FeOOH). Эта оболочка тонкая и хрупкая; её разрушение вследствие внутреннего давления раствора или механических манипуляций с предметом создаёт на поверхности дефекты в виде кратеров, обнажающие нижележащий активный коррозионный очаг. Минералогически оболочка состоит из гётита (α-FeOOH) и лепидокрокита (γ-FeOOH), причём соотношение этих фаз зависит от локальных условий кристаллизации — прежде всего скорости окисления и pH раствора. Чем интенсивнее образуется раствор хлорного железа, тем сильнее последующее разрушение, поскольку каждая капля знаменует собой действующий микрореактор, в котором непрерывно генерируется кислота и растворяется металл. При последующей сушке предмета дегидратация $FeCl_x \cdot nH_2O$ сопровождается собирательной кристаллизацией, в ходе которой соли концентрируются в порах, особенно на границе металла и ржавчины — в зоне, где градиент концентрации хлоридов максимален. Кристаллизующиеся соли увеличиваются в объёме, создавая кристаллизационное давление в микропорах (радиусом в несколько нанометров) (Hou Baorong, Xiang Bin 2003). Это давление многократно преодолевает предел прочности материала коррозионного слоя, вызывая накопление усталостных напряжений и появление макроскопических дефектов вплоть до полного растрескивания и расслоения артефакта. Этот тип разрушения, а именно скопление очагов собирательной кристаллизации на границе металла и ржавчины, характерен для большинства случаев катастрофического постраскопочного разрушения железных предметов. Показательно, что даже образцы, казавшиеся визуально стабильными на момент изъятия из грунта, примерно через 4 месяца хранения в музейных условиях оказываются полностью разрушенными. Этот эмпирический факт служит наиболее убедительным аргументом в пользу тезиса о том, что отсрочка консервационных мероприятий недопустима: латентные коррозионные процессы, невидимые невооружённым глазом, неизбежно приведут артефакт к разрушению.

Отдельного внимания заслуживает то обстоятельство, что оперативная доставка археологических находок с места раскопок в стационарные лабораторные условия зачастую затруднена по ряду объективных причин, характерных именно для региона исследований (удалённость памятников от научных центров, отсутствие развитой транспортной и логистической инфраструктуры, значительная продолжительность полевого сезона и связанные с ней длительные сроки накопления коллекций до отправки, а также ограниченная доступность ряда участков в период паводков и распутицы). Учитывая описанные выше процессы катастрофически стремительной деградации железных артефактов после изъятия предмета из грунта, становится очевидно, что реализация эффективной стратегии сохранения

невозможна без разработки и внедрения протокола первичных стабилизационных мероприятий, осуществляемых непосредственно в полевых условиях. Такой протокол должен учитывать как фундаментальные физико-химические механизмы постэкскавационной коррозии, подробно рассмотренные в настоящей работе, так и сугубо практические ограничения полевой археологии — доступность реагентов, энергонезависимость методов и безопасность применения в нестационарных условиях.

ПЕРВИЧНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО СОХРАНЕНИЮ МАТЕРИАЛА ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Для более глубокого понимания критичности момента извлечения железного артефакта необходимо ещё раз подчеркнуть контраст между условиями залегания и условиями экспонирования. В непотревоженном культурном слое доступ кислорода к предмету существенно затруднён, что парадоксальным образом оказывается благоприятным фактором для железа, поскольку отсутствуют резкие перепады температуры, влажность относительно постоянна, а свет полностью исключён. В таких условиях на поверхности предмета формируется слой продуктов коррозии, который выступает защитным барьером между металлом и окружающей средой, создавая так называемое псевдоравновесное состояние, подробно охарактеризованное выше. Извлечение предмета из привычного микроклимата, формировавшегося веками или даже тысячелетиями, неизбежно и многократно ускоряет разрушительные процессы. На извлечённый объект начинает действовать среда, более насыщенная кислородом, с избыточной влажностью, более высокой температурой и её резкими перепадами. Кроме того, на предмет попадает свет, фотохимическое воздействие которого разрушает органические компоненты — красители и пигменты, а также способствует фотодеструкции некоторых продуктов коррозии. Объект также подвергается воздействию бактерий, грибковых спор и различных химических и биохимических веществ, присутствующих в атмосферном воздухе и оседающих на поверхности. В результате активизируется биоразрушение сохранившихся органических материалов, ускоряется коррозия металлов, возникает опасность неконтролируемого высыхания, сопровождающегося усадкой и растрескиванием. Повышение температуры и открытый доступ кислорода синергетически ускоряют химические реакции и усиливают биоповреждения. Особенно катастрофические последствия возникают для предметов, извлечённых из влажных или заболоченных сред, где потеря влаги, особенно резкая, приводит к необратимому полному разрушению структуры материала вследствие коллапса порового

пространства и кристаллизационного давления растворённых солей. Совокупность перечисленных факторов делает момент извлечения артефакта из грунта критической точкой бифуркации в его истории, после которой траектория сохранности всецело зависит от скорости и корректности предпринятых консервационных мер.

В условиях экспедиции подходы к полевой консервации не могут быть универсальными: они всецело зависят от общей стратегии последующих реставрационно-консервационных мероприятий и являются строго индивидуальными для каждого предмета, поскольку определяются его материалом, степенью сохранности, условиями залегания и логистическими возможностями экспедиции. В самом общем виде можно выделить три принципиально различных подхода к первичной стабилизации находок в поле: изъятие предмета вместе с грунтом (метод монолита, или блока), упаковка с формированием искусственного микроклимата в герметичном объёме и начало обработки материала непосредственно в полевых условиях. Выбор между этими подходами представляет собой компромисс между наличными ресурсами экспедиции и скоростью постэкскавационной деградации конкретного артефакта, а ошибочное решение на этом этапе способно свести к нулю эффективность любых последующих лабораторных вмешательств (Buravlev, Balagurova 2021).

Первый подход — изъятие предмета вместе с окружающим его материковым грунтом единым монолитом. Он позволяет перенести находку в лабораторию в земляном блоке, сохраняя вокруг артефакта ту микросреду, в которой он находился столетиями, и провести все необходимые операции по расчистке и стабилизации в контролируемых камеральных условиях, располагая полным арсеналом оборудования и реактивов. Однако критическим требованием при реализации данного метода является необходимость обеспечить механическую целостность земляного блока, поскольку существует значительный риск его растрескивания при высыхании и, следовательно, неконтролируемого разрушения всего содержимого вследствие усадки грунта и кристаллизации содержащихся в нём солей. Для предотвращения этого блок должен быть укреплён бандажами, помещён в жёсткую тару и защищён от теплового и влажностного воздействия на всех этапах транспортировки.

Второй подход — упаковка с формированием искусственного микроклимата, призванного максимально затормозить коррозионные и биодеструктивные процессы на время транспортировки. Микроклимат создаётся в герметичных контейнерах двумя основными способами: с помощью поглотителей влаги (силикагелей) и кислорода — так называемых кислородных скавенджеров — либо вытеснением кислорода инертной атмосферой азота или аргона (González et al. 2003). Силикагели могут использоваться многократно после регенерации прокаливанием, но они эффективны только при полной

герметичности контейнера, поскольку любая микронеплотность приводит к быстрому насыщению сорбента атмосферной влагой и исчерпанию его ресурса. Инертные защитные атмосферы на основе азота или аргона на практике в полевых условиях используются относительно редко ввиду необходимости наличия баллонов со сжатым газом и специального оборудования для продувки и герметизации. Абсолютно критичным фактором для данного подхода является время, затраченное на упаковку с момента извлечения предмета: эффективность всех последующих мер резко падает, если предмет несколько часов хранился во влажном воздухе, поскольку за этот период успевают сформироваться очаги вторичной хлоридной коррозии, остановить которые герметизацией уже невозможно. Следует подчеркнуть, что универсальные требования к упаковке в полной мере применимы лишь к обеспечению механической целостности предметов при транспортировке. Вопросы предварительной очистки поверхности, условий хранения, погружения в растворы решаются строго индивидуально, исходя из типа материала и характера его деградации. Основные способы упаковки и формирования микроклимата в экспедиции описаны в работе (Watkinson, Neal 2001), также рекомендуются соответствующие учебные пособия (Sease 1994; Scott, Grant 2007; Цыбульская 2012).

Третий подход — начало обработки материала непосредственно в полевых условиях — представляется наиболее предпочтительным с точки зрения фундаментальных закономерностей постэкскавационной коррозии, поскольку позволяет минимизировать временной интервал между извлечением предмета и началом стабилизационных мероприятий. Консервация археологического железа представляет собой комплекс физико-химических воздействий, центральное место в котором занимает стабилизация продуктов минерализации, т.е. предотвращение их дальнейшей трансформации в новых условиях среды. Стабилизация включает удаление влаги и растворённых в ней катализаторов коррозии — прежде всего хлорид-ионов — с последующим нанесением защитного покрытия, изолирующего объект от окружающей среды (Юдаков 2010). В мировой практике консервации широко распространена стабилизация водными щелочными растворами с pH 11—13 (Kergourlay et al. 2018; Thickett, Petrasz, Joseph 2025). Эффективность щелочной обработки объясняется комплексом факторов: повышенной растворимостью различных веществ при высоких значениях pH, способностью гидроксил-ионов вытеснять хлорид-ионы из анионообменных позиций в продуктах коррозии, а также подавлением кислотного гидролиза, который, как было показано выше, является ключевым звеном в цикле хлоридной коррозии (Selwyn, Argyropoulos 2003). Щелочная среда способствует омылению остатков почвы и органических соединений, а также частичному размягчению и растворению продуктов коррозии, что увеличивает пористость минерализованного слоя и облегчает диффузионный

выход хлоридов. Если начать обработку в слабощелочном растворе (например, 0,01 M NaOH) сразу после извлечения предмета из грунта, это наиболее благоприятно скажется на всей дальнейшей консервации, поскольку прерывает автокаталитический цикл хлоридной коррозии на самой ранней стадии (Selwyn, Argyropoulos 2003). В ситуациях, когда применение щелочных реагентов в полевых условиях невозможно, даже промывка дистиллированной водой позволяет вымыть значительную часть хлоридов из порового пространства коррозионного слоя и тем самым снизить их концентрацию до уровня, замедляющего скорость постэкскавационной деградации. Вместе с тем необходимо отдавать себе отчёт в том, что реализация такого подхода требует наличия в экспедиции мобильной полевой лаборатории с минимально необходимым оборудованием, реактивами и инструментами, а также строгого соблюдения техники безопасности при работе со щелочными растворами и при утилизации отработанных промывочных жидкостей, содержащих агрессивные ионы. Также очень важно понимать, что начинать цикл консервационных мероприятий без предварительного исследования предмета чревато тем, что часть информации о нём будет утрачена. Так, например, имеющиеся в поверхностных коррозионных слоях элементы декоративной обработки (такие как следы серебрения и золочения, независимо от того, в каком виде они присутствуют, будь то покрытия или декоративные инкрустации) могут полностью исчезнуть.

Независимо от выбранного подхода, для всего реставрационно-консервационного комплекса крайне важно соблюсти строгую последовательность и непрерывность мероприятий. Процесс обработки, начавшись промывкой, должен быть полностью завершён без неоправданных пауз: промывка от реагентов, последующая контролируемая сушка и нанесение защитного покрытия образуют единый технологический цикл, прерывание которого на любой из стадий чревато возобновлением деструктивных процессов. Несколько чередующихся циклов смачивания и высушивания негативно сказываются на целостности минерализованного слоя, так как он подвергается знакопеременным механическим нагрузкам — может сужаться, расширяться, крошиться, отслаиваться и частично растворяться при каждом новом контакте с жидкой фазой. Кроме того, традиционные археологические процедуры документирования — фотофиксация и зарисовка, которые стандартно выполняются археологами до начала консервации, могут занять время, которого окажется достаточно для частичного разрушения материала, учитывая описанную выше стремительность постэкскавационной коррозии. Это обстоятельство диктует необходимость пересмотра протокола полевой документации в пользу первоочередной стабилизации с последующей фиксацией стабилизированного предмета. Тем не менее при соблюдении всех перечисленных требований этот подход является наиболее желательным

с точки зрения долговременной сохранности артефакта. При использовании двух других подходов эффективность дальнейшей лабораторной обработки будет решающим образом определяться тем, как скоро после извлечения предмета из грунта она началась, поскольку каждый час промедления необратимо увеличивает пул химически и структурно связанных хлоридов, извлечение которых в камеральных условиях потребует значительно больших временных и ресурсных затрат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённый в настоящей работе анализ позволяет утверждать, что физико-химические механизмы разрушения железных археологических находок образуют сложную систему, центральным звеном которой выступает электрохимическая природа разрушения, инициируемая структурной и композиционной неоднородностью металла. При длительном нахождении железных предметов в грунте основную роль в их разрушении начинают играть электрохимические процессы, вызванные неоднородностью состава и структуры самого металла. Почвенный раствор выступает в качестве электролита и запускает коррозию, главным агентом которой становятся высокоподвижные хлорид-ионы. Они разрушают защитные оксидные плёнки, способствуют образованию хлорида железа и стабилизируют кристаллическую решетку акагенита — одной из наиболее опасных форм продуктов коррозии, туннельная структура которого служит молекулярным депо для агрессивного хлора, делая его практически недоступным для удаления стандартными промывками. Даже при внешне удовлетворительной сохранности в предмете накапливаются скрытые дефекты и локальные очаги высокой концентрации хлоридов, которые остаются незаметными вплоть до момента извлечения из грунта, однако создают предпосылки для катастрофической постэкскавационной деградации.

Резкая смена условий при раскопках — перепад влажности, температуры и резкое увеличение доступа кислорода — запускает стремительный механизм разрушения. Критический временной интервал, в течение которого на поверхности находки формируется сильнокислый раствор с pH 1—3, инициирующий автокаталитический цикл хлоридной коррозии, составляет всего 20—30 минут после экспонирования. Гигроскопичные хлориды железа, накопленные в пористой структуре материала, активно поглощают влагу из воздуха, а последующее высыхание вызывает направленную собирательную кристаллизацию солей, сосредоточенную преимущественно на границе между металлическим ядром и коррозионным слоем. Возникающее при этом кристаллизационное давление в микропорах многократно превышает механическую прочность находки, что ведёт к растрескиванию, расслоению и, как правило, полной деструкции в течение

нескольких месяцев после раскопок. Показательно, что даже образцы, выглядевшие относительно стабильными при изъятии, при хранении в обычных кабинетных условиях разрушаются уже через четыре месяца. Этот эмпирический факт служит наиболее веским аргументом в пользу недопустимости отсрочки стабилизационных мероприятий.

Сопоставительный анализ трёх стратегий первичной полевой стабилизации — изъятия предмета монолитом, герметичной упаковки с адсорбентами и немедленной химической обработки в щелочных растворах — показывает, что эти методы способны значительно отсрочить разрушение находок, но не решить проблему комплексно. Каждый из подходов обладает собственными преимуществами и ограничениями, однако с точки зрения фундаментальных закономерностей электрохимической коррозии наиболее предпочтительным является незамедлительное начало удаления хлоридов. Единственным потенциально эффективным решением признаётся немедленная щелочная обработка, однако реализация этого подхода в экспедиционных условиях упирается в отсутствие в регионе развёрнутой реставрационной инфраструктуры, дефицит квалифицированных кадров и недостаток стандартизированных протоколов обработки, адаптированных к массовому потоку находок. Даже промывка дистиллированной водой непосредственно на раскопе, не требующая сложного оборудования, позволяет вымыть значительную часть водорастворимых солей и тем самым замедлить деструктивные процессы на время транспортировки.

ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ / REFERENCES AND SOURCES

Буршнева С.Г., Кузнецова Н.В. 2013. Применение ультразвука при стабилизации железных археологических предметов в растворе щелочного сульфита. *Научно-технический вестник Поволжья*, № 6: 66—68.

Burshneva S.G., Kuznetsova N.V. 2013. Application of Ultrasound in the Stabilization of Iron Archaeological Objects in an Alkaline Sulfite Solution. *Nauchno-tekhnicheskiy vestnik Povolzh'ya*, No 6: 66—68. (In Russ.)

Леменовский Д.А., Шемаханская М.С., Брусова Г.П. 2010. Воскресить ушедшие эпохи. *Природа*, № 1: 15—21.

Lemenovskii D.A., Shemakhanskaya M.S., Brusova G.P. 2010. To Revive the Departed Epochs. *Priroda*, No 1: 15—21. (In Russ.)

Цыбульская О.Н. 2012. *Сохранение археологического металла*. Владивосток: Дальнаука.

Tsybul'skaya O.N. 2012. *Preservation of Archaeological Metal*. Vladivostok, Dal'nauka Publ. (In Russ.)

Чалый В.П. 1972. *Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства)*. Киев: Наукова думка.

Chalyy V.P. 1972. *Metal Hydroxides (Regularities of Formation, Composition, Structure, and Properties)*. Kyiv, Naukova dumka Publ. (In Russ.)

Юдаков А.А. 2010. Важнейшие принципы консервации и реставрации археологических объектов (с использованием опыта работы научной лаборатории консервации в Национальном музее Кореи). *Россия и ATP*, № 3: 94—101.

Yudakov A.A. 2010. The Most Important Principles of Conservation and Restoration of Archaeological Objects (Using the Experience of the Scientific Conservation Laboratory at the National Museum of Korea). *Rossiya i ATR*, No 3: 94—101. (In Russ.)

Antunes R.A., Costa I., de Faria D.L.A. 2003. Characterization of Corrosion Product Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure. *Materia*, vol. 8, No 1: 27—34.

Argyropoulos V., Selwyn L.S., Logan J.A. 1997. Developing a Conservation Treatment Using Ethylenediamine as a Corrosion Inhibitor for Wrought Iron Objects Found at Terrestrial Archaeological Sites. *Metal 95 Conference Proceedings*. London: 153—158.

Bayle M., Viviés P., Memet J.B., Foy E., Dillmann P., Neff D. 2016. 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*, vol. 67, No 2: 190—199.

Bertrand L., Cotte M., Stampanoni M., Thoury M., Marone F. 2012. Development and Trends in Synchrotron Studies of Ancient and Historical Materials. *Physics Reports*, vol. 519, No 2: 51—96.

Blytholder G., Richardson E.A. 1962. Infrared and Volumetric Data on the Adsorption of Ammonia, Water and Other Gases on Activated Iron (III) Oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, No 66: 2597.

Buravlev I.Yu., Balagurova A.V. 2021. Archaeological Iron Conservation: Theoretical Background of Finds Deterioration, Organization and Support of Preservation Activities. *Mul'tidistsiplinarnyye issledovaniya v arkheologii*, No 2: 89—124.

Chadwick A.V., Berko A., Schofield E.J., Smith A.D., Mosselmans J.F.W., Jones A.M., Cibin G. 2016. The Application of X-Ray Absorption Spectroscopy in Archaeological Conservation: Example of an Artefact from Henry VIII Warship, the Mary Rose. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 451: 49—55.

Chitrakar Ramesh, Tezuka Satoko, Sonoda Akinari, Sakane Kohji, Ooi Kenta, Hirotsu Takahiro 2006. Phosphate Adsorption on Synthetic Goethite and Akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, No 2: 602—608.

Choi Hyunkyung, Min Su Han, Nam-Chul Cho, Heewon Hwang, Gwang Min Sun, Young Rang Uhm 2025. Understanding the Corrosion Mechanism of Iron Artifacts Using Mössbauer Spectroscopy. *Scientific Reports*, vol. 15: 10207.

Coelho J.C., Oliveira C.M., Carvalho M.D., Fonseca I.T.E. 2014. The Efficiency of Electrochemical Methods for the Removal of Chloride Ions from Iron Marine Archaeological Objects: A Comparative Study. *Materials and Corrosion*, vol. 65, No 1: 38—44.

Dalard F., Gourbeyre Y., Degrigny C. 2002. Chloride Removal from Archaeological Cast Iron by Pulsating Current. *Studies in Conservation*, vol. 47, No 2: 117—121.

Degenhart G., Wagner S., Tropper P., Töchterle U., Auer M. 2025. The 3D Visibility of Rust: Micro Computed Tomography Investigations of a Roman Iron Nail from Aguntum. *Minerals*, vol. 15, No 9: 939.

Degrigny C., Spiteri L. 2004. Electrochemical Monitoring of Marine Iron Artefacts during Their Storage / Stabilisation in Alkaline Solutions. *Metal 2004: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Canberra, 4—8 October 2004*. Canberra: National Museum of Australia Publ.: 315—331.

De Viviés P., Cook D., Drews M., Gonzalez N., Mardikian P., Memet J.-B. 2007. Transformation of Akaganeite in Archaeological Iron Artefacts Using Subcritical Treatment. *Metal 2007: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, September 17—21*. Amsterdam: Rijksmuseum Amsterdam Publ.: 26—30.

Drews M.J., de Viviés P., González N.G., Mardikian P. 2004. A Study of the Analysis and Removal of Chloride in Iron Samples from the Hunley. *Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Canberra, Australia, 4—8 October 2004*. Canberra: 247—260.

González N.G., de Viviés P., Drews M.J., Mardikian P. 2004. Hunting Free and Bound Chloride in the Wrought Iron Rivets from the American Civil War Submarine H.L. Hunley. *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 43, No 2: 161—174.

González N., Drews M.J., de Viviès P., Mardikian P. 2003. Characterizing the Chloride in the Wrought Iron Rivets from the 'Hunley'. *Proceedings of the NACE Northern Area Eastern Conference, September 15—17, 2003*. Ottawa: 1—5.

González N.G., Mardikian P., Näsänen L.M.E., Drews M.J. 2013. The Use of Subcritical Fluids for the Stabilisation of Archaeological Iron: An Overview. *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. Cambridge: Woodhead Publishing: 434—465.

González-Pereyra N., Cook D.C., de Viviés P., Drews M.J., Mardikian P. 2007. The Effects of Cathodic Polarization, Soaking in Alkaline Solutions and Subcritical Water on Cast Iron Corrosion Products. *Metal 2007: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, September 17—21*. Amsterdam: Rijksmuseum Amsterdam Publ.: 32—37.

Grevey A.-L., Vignal V., Krawiec H., Ozga P., Peche-Quilichini K., Mazière F., Rivalan A. 2020. Microstructure and Long-Term Corrosion of Archaeological Iron Alloy Artefacts. *Heritage Science*, vol. 8: 57.

Hernandez-Escampa M., Gonzalez J., Uruchurtu-Chavarin J. 2010. Electrochemical Assessment of the Restoration and Conservation of a Heavily Corroded Archaeological Iron Artifact. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 40, No 2: 345—356.

Hœrlé S., Mazaudier F., Dillmann Ph., Santarini G. 2004. Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron. II. Mechanistic Modelling of Wet-Dry Cycles. *Corrosion Science*, vol. 46, No 6: 1431—1465.

Hou Baorong, Xiang Bin 2003. Study on Corrosion Simulation Device for Marine Structural Steel. *Bulletin of Materials Science*, vol. 26, No 3: 307—310.

Hu Pei, Minghao Jia, Mohan Li, Jian Sun, Yong Cui, Dongbo Hu, Gang Hu. 2022. Corrosion Behavior of Ancient White Cast Iron Artifacts from Marine Excavations at Atmospheric Condition. *Metals*, vol. 12, No 6: 921.

Jacot-Guillarmod M., Schmidt-Ott K., Mannes D., Kaestner A., Lehmann E. 2019. Multi-Modal Tomography to Assess Dechlorination Treatments of Iron-Based Archaeological Artifacts. *Heritage Science*, vol. 7, No 1: 29.

Jegdić B.V., Polić Radovanović S.R., Ristić S.S., Alil A.B., Rajaković-Ognjanović V. 2012. Corrosion of an Archaeological Find from the Roman Period in Serbia. *Zaštita Materijala*, vol. 53: 247—252.

Kaneko Katsumi 1989. Surface Chemistry of FeOOH Microcrystals. *13th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property*. Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties Publ.: 42—62.

Kapatou E., Lyon S.B. 2008. An Electrical Resistance Monitor Study of the Post-Excavation Corrosion of Archaeological Iron. *9th International Conference on NDT of Art*. Jerusalem: 25—30.

Kergourlay F., Réguer S., Neff D., Foy E., Picca F.-E., Saheb M., Hustache S., Mirambet F., Dillmann P. 2018. Stabilization Treatment of Cultural Heritage Artefacts: In Situ Monitoring of Marine Iron Objects Dechlorinated in Alkali Solution. *Corrosion Science*, vol. 132: 21—34.

Krma F., Bláhová L., Fojtíková P., Graham W.G., Grossmannová H., Hlochová L., Horák J., Janová D., Kelsey C.P., Kozáková Z., Mazánková V., Procházka M., Přikryl R., Řádková L., Sázavská V., Vašíček M., Veverková R., Zmrzlý M. 2014. Application of Low Temperature Plasmas for Restoration/Conservation of Archaeological Objects. *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 565, No 1: 1—10.

Liu Duo, Fanping Zhu, Yifan Liang, Quanyu Wang 2023. Atmospheric Corrosion of Iron Artifacts in Museum Environments: Determination of Anions in Extraction Solutions Using Ion Chromatography. *Studies in Conservation*, vol. 69, No 2: 1—11.

Liu Wei, Xiaoxiang Cheng, Na Wu, Keqing Wang 2023. Comparison of Semiquantitative Methodologies Using Raman Mapping for Corrosion Products on Iron Artifacts. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 64: 167—175.

Mannes D., Schmid F., Frey J., Schmidt-Ott K., Lehmann E. 2015. Combined Neutron and X-Ray Imaging for Non-Invasive Investigations of Cultural Heritage Objects. *Physics Procedia*, vol. 69: 653—660.

Mardikian P. 2004. Conservation and Management Strategies Applied to Post-Recovery Analysis of the American Civil War Submarine H.L. Hunley (1864). *International Journal of Nautical Archaeology*, vol. 33, No 1: 137—148.

Matthiesen H., Salomonsen E., Sørensen B. 2004. The Use of Radiography and GIS to Assess the Deterioration of Archaeological Iron Objects from a Water Logged Environment. *Journal of Archaeological Science*, vol. 31, No 10: 1451—1461.

Näsänen L.M.E., González-Pereyra N.G., Cretté S.A., de Viviés P. 2013. The Applicability of Subcritical Fluids to the Conservation of Actively Corroding Iron Artifacts of Cultural Significance. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 79: 289—298.

Neff D., Reguer S., Foy E., Bellot-Gurlet L., Dillmann P. 2005. Corrosion of Iron Archaeological Artefacts in Soil: Characterisation of the Corrosion System. *Corrosion Science*, vol. 47, No 2: 515—535.

North N.A., Pearson C. 1978. Washing Method for Chloride Removal from Marine Iron Artifacts. *Studies in Conservation*, vol. 23, No 4: 174—186.

Organ R.M. 1955. The Washing of Treated Bronzes. *Museums Journal*, vol. 55, No 5: 112—119.

Otte K., Schmahl W.W., Pentcheva R. 2012. Density Functional Theory Study of Water Adsorption on FeOOH Surfaces. *Surface Science*, vol. 606, No 21—22: 1623—1632.

Patscheider J., Vepřek S. 1985. Application of Low-Pressure Hydrogen Plasma to the Conservation of Ancient Iron Artifacts. *Studies in Conservation*, vol. 31, No 1: 29—37.

Post J.E., Buchwald V.F. 1991. Crystal Structure Refinement of Akageneite. *American Mineralogist*, No 76: 272—277.

Réguer S., Dillmann P., Mirambet F. 2007. Buried Iron Archaeological Artefacts: Corrosion Mechanisms Related to the Presence of Cl-Containing Phases. *Corrosion Science*, vol. 49, No 6: 2726—2744.

Reguer S., Dillmann P., Mirambet F., Lagarde P. 2006. Investigation of Cl Corrosion Products of Iron Archaeological Artefacts Using Micro-Focused Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 83, No 2: 189—193.

Reguer S., Mirambet F., Dooryhee E., Hodeau J.-L., Dillmann P., Lagarde P. 2009. Structural Evidence for the Desalination of Akaganeite in the Preservation of Iron Archaeological Objects, Using Synchrotron X-Ray Powder Diffraction and Absorption Spectroscopy *Corrosion Science*, No 51: 2795—2802.

Rémazeilles C., Refait P. 2007. On the Formation of β-FeOOH (Akaganeite) in Chloride-Containing Environments. *Corrosion Science*, vol. 49, No 2: 844—857.

Russo R.E., Zamponi S., Conti P., Piloni R., Pierigè M.I., Faustoferri A., Fattobene M., Berrettoni M. 2023. Dechlorination of Iron Artefacts: A Novel Approach. *Materials Letters*, vol. 338: 133968.

Schmidt-Ott K. 2004. Plasma-Reduction: Its Potential for Use in the Conservation of Metals. *Metal 2004: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Canberra, 4—8 October 2004*. Canberra: National Museum of Australia Publ.: 235—246.

Scott R., Grant T. 2007. C*onservation Manual for Northern Archaeologists*. Canada, Yellowknife.

Sease C. 1994. *A Conservation Manual for the Field Archaeologist.* Los Angeles: Institute of archaeology, University of California Publ.

Selwyn L.S., Argyropoulos V. 2003. Removal of Chloride and Iron Ions from Archaeological Wrought Iron with Sodium Hydroxide and Ethylenediamine Solution. *Studies in Conservation*, vol. 50: 83—100.

Selwyn L.S., Sirois P.I., Argyropoulos V. 1999. The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite. *Studies in Conservation*, vol. 44, No 4: 217—232.

Shakoorioskooie M., Granget E., Cocen O., Hovind J., Mannes D. 2024. Neutron Tomography and Image Registration Methods to Study Local Physical Deformations and Attenuation Variations in Treated Archaeological Iron Nail Samples. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 130, No 11: 849.

Simon H.J., Cibin G., Reinhard C., Liu Yaxiong, Schofield E. 2019. Influence of Microstructure on the Corrosion of Archaeological Iron Observed Using 3D Synchrotron Micro-Tomography. *Corrosion Science*, vol. 159: 108132.

Sjogren A., Buchwald V.F. 1991. Hydrogen Plasma Reactions in a D.C. Mode for the Conservation of Iron Meteorites and Antiquities. *Studies in Conservation*, vol. 36, No 3: 161—171.

Stahl K., Nielsen K., Jiang Jianzhong, van Lanschot J. 2003. On the Akageneite Crystal Structure, Phase Transformations and Possible Role in Post-Excavation Corrosion of Iron Artefacts. *Corrosion Science*, No 45: 2563—2575.

Stuart B.H. 2007. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. Chichester, UK: John Wiley & Sons Publ.

Thickett D., Lambarth S., Wyeth P. 2008. Determining the Stability and Durability of Archaeological Materials. *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem, Israel*. Jerusalem: 25—30.

Thickett D., Odlyha M. 2010. *Formation and Transformation of Akageneite. Archaeological Iron Conservation Colloquium*. Stuttgart: State Academy of Art and Design Publ.

Thickett D., Petrasz P., Joseph E. 2025. Sustainability of Managing Archaeological Iron Collections. *Heritage*, vol. 8, No 12: 502.

Turgoose S. 1982. Post-Excavation Changes in Iron Antiquities. *Studies in Conservation*, vol. 27: 97—101.

Turgoose S. 1993. Structure, Composition and Deterioration of Unearthed Iron Objects. *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities*. Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties Publ.: 35—52.

Vepřek S., Elmer Th., Eckmann Ch., Jurčik-Rajman M. 1987. Restoration and Conservation of Archeological Artifacts by Means of a New Plasma-Chemical Method. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 134, No 10: 2398—2405.

Wagner F.E., Gebhard R., Häusler W., Wagner U., Albert P., Hess H., Révay Z., Kudejová P., Kleszcz K. 2016. Study of Archaeological Iron Objects by PGAA, Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Hyperfine Interactions*, vol. 237: 30.

Wagner U., Demoulin T., Gebhard R., Wagner F.E. 2012. The Stabilization of Archaeological Iron Objects: Mössbauer and XRD Studies. *Hyperfine Interactions*, vol. 208, No 1—3: 111—116.

Wang Q. 2007. Effect of Relative Humidity on the Corrosion of Iron: An Experiment View. *British Museum Technical Research Bulletin*, vol. 1: 65—73.

Watkinson D. 1983. Degree of Mineralization: Its Significance for the Stability and Treatment of Excavated Ironwork. *Studies in Conservation*, No 29: 85—90.

Watkinson D., Lewis M. 2004. SS Great Britain Iron Hull: Modelling Corrosion to Define Storage Relative Humidity. *Metals*, vol. 44: 88—102.

Watkinson D., Neal V. 2001. *First Aid for Finds*. London: Lavenham Press Limited.

Watkinson D., Rimmer M., Kasztovszky Z., Kis Z., Maróti B. 2014. The Use of Neutron Analysis Techniques for Detecting the Concentration and Distribution of Chloride Ions in Archaeological Iron. *Archaeometry*, vol. 56, No 5: 841—859.

Дата поступления в редакцию 20.04.2026