

# **Endbericht**

## **„Besonderes Eisern bewahren“ -**

Modellhafte Korrosionsstabilisierung bedeutender, anthropogen umweltgeschädigter archäologischer Eisenfunde: Evaluierung der Methode im Labormaßstab und anschließende Umsetzung am Beispiel national bedeutender römischer Eisenobjekte des Fundorts Güglingen (Baden-Württemberg)“

AZ 32425/01

Dr. Dipl.-Rest. Britta Schmutzler

Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart  
Institut für Konservierungswissenschaften  
Am Weißenhof 1  
70191 Stuttgart

01.11. 2014 bis 30.04.2017

Stuttgart, Januar 2020

## **Fördermittelgeber**

Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)  
An der Bornau 2  
49090 Osnabrück

## **Fachbetreuung**

Dr. Paul Bellendorf und Constanze Fuhrmann  
(DBU-Referat: Umwelt und Kulturgüter)

## **Bewilligungsempfänger**

Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart  
Institut für Konservierungswissenschaften  
Am Weißenhof 1  
70191 Stuttgart

## **Projektleitung**

Prof. Dr. Britta Schmutzler  
FH Erfurt  
Altonaer Straße 25  
99085 Erfurt  
Tel. 0361-6700 760  
Britta.schmutzler@fh-erfurt.de

## **Ansprechpartner Projektpartner**

### **1. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (SABK)**

Prof. Dr. Gerhard Eggert (stellv. Leiter des Instituts für Konservierungswissenschaften)  
Am Weißenhof 1  
70191 Stuttgart  
gerhard.eggert@abk-stuttgart.de  
0711-28440 217

### **2. Landesamt für Denkmalpflege Ba-Wü im Regierungspräsidium Stuttgart (LAD)**

Dipl.-Rest. Nicole Ebinger-Rist  
Berlinerstraße 12  
73728 Esslingen/N  
nicole.ebinger-rist@rps.bwl.de  
0711-90445 131

### **3. Technische Universität Kaiserslautern (TUK)**

Apl. Prof. Dr. Gabi Hornung  
Erwin-Schrödinger-Straße 52  
67663 Kaiserslautern  
hornung@chemie.uni-kl.de  
0631-205 5421

### **4. Technische Universität München (TUM)**

Dr. Christian Stieghorst  
Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II)  
Lichtenbergstr. 1  
85747 Garching  
Christian.stieghorst@frm2.tum.de

## Danksagung

Ein solch umfassendes Projekt wäre ohne die Förderung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU- AZ 32425/01) sowie die engagierte und unkomplizierte Fachbetreuung durch Herrn Dr. Paul Bellendorf nicht möglich gewesen. Hierfür möchte ich mich besonders bedanken. Auch die Betreuung durch Frau Dr. Constanze Fuhrmann war unkompliziert, wofür ich mich ebenfalls bedanken möchte.

Folgende (Partner)Institutionen und Personen haben durch ihre Förderung und Beiträge für das Gelingen des Projekts gesorgt - auch hierfür gilt mein besonderer Dank:

TU München, MLZ Heinz Maier-Leibniz Institut Garching, FRMII: Dr. Zsolt Revay,  
Dr. Christian Stieghorst, Dr. Petra Kudejova

Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart: Prof. Dr. Gerhard Eggert

Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg im Regierungspräsidium Stuttgart: Dipl.-  
Rest. Nicole Ebinger-Rist und Prof. Dr. Dirk Krausse

TU Kaiserslautern: Apl. Prof. Dr. Gabi Hornung und Dr. Harald Hemm

TU Kaiserslautern/ TU Chemnitz: Prof. Dr. Jochen Mayerl

## Inhalt

|  |    |
|--|----|
| Kurzfassung des Berichts                                       | 7  |
| 1 Anlass und Zielsetzung des Projekts                          | 9  |
| 2 Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden | 11 |
| 3 Darstellung der tatsächlich erzielten Ergebnisse             | 18 |
| 4 Diskussion   | 20 |
| 5 Öffentlichkeitsarbeit  | 22 |
| 6 Fazit  | 24 |
| 7 Literaturangaben   | 26 |

### Anlagen

Folien zu den Vorträgen

*22. Österreichische Tagung der RestauratorInnen für Archäologische  
Bodenfunde in Linz 2018*

*Metal 2019-Konferenz der Metal WG des ICOM-CC in Neuchatel 2019*

## Abkürzungen

|                  |  |
|------------------|--|
| °C               | Temperatur in Grad Celsius                     |
| DBU              | Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU             |
| $\beta$ -FeOOH   | Akaganéit                                      |
| H <sub>2</sub> O | Wasser   |
| LAD/BW           | Landesamt für Denkmalpflege/Baden-Württemberg  |
| MW               | Mittelwert                                     |
| NaOH             | Natriumhydroxidlösung (Natronlauge )           |
| OH <sup>-</sup>  | Hydroxylionen                                  |
| ppm              | parts per million $\triangleq$ mg/kg oder mg/l |
| PGAA             | Prompt Gamma Activation Analysis               |
| RCG              | Restchloridgehalt                              |
| RF in %          | Relative Luftfeuchtigkeit in Prozent           |
| STABW            | Standardabweichung                             |
| 0,5              | Natronlauge der Konzentration 0,5 mol/l        |
| 2                | Natronlauge der Konzentration 2 mol/l          |

## Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

|         | Titel  |
|---------|--|
| Abb. 1  | Unkonservierte Schwertklinge.  |
| Abb. 2  | Proben im Probenhalter aus PTFE und PTFE-Fäden eingespannt   |
| Abb. 3  | Innerhalb des roten Rahmens erfolgt die Anregung durch den Strahl und somit die Erfassung des Chlors.  |
| Abb. 4  | Typische Mulde, in deren Zentrum durch Nachkorrosion Akaganéit kristallisiert ist.   |
| Abb. 5  | QR-Code und Sensorspot für die Sauerstoffmessung der NaOH.   |
| Abb. 6  | Plastikbox, abgedeckt mit PE-Folie (nicht luftdicht) und mit Silikondichtung (luftdicht)   |
| Abb. 7  | Ultraschallanregung im Edelstahlbehälter (nicht luftdicht), Korrosionsprodukte werden aufgeschwemmt  |
| Abb. 8  | Oxymeter Fibox 4   |
| Abb. 9  | Gegenüberstellung der Vorher-Nachher-Messergebnisse als Durchschnittswerte in mg/kg der einzelnen Entsalzungsvarianten (0,5 ist gleichbedeutend mit 0,5 mol/L NaOH, alle Lösungen bei 25°C, ausschließlich 0,5 mol/L heiß (70°C)).   |
| Abb. 10 | Konservierte vs. unkonservierte Eisenobjekte im Vergleich, Sauerstoffverbrauch bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeitswerten (0 % vs. 100 % RF). Gestrichelte Linien bilden Rohdaten ab, durchgehende Linien sind Trendlinien. |
| Abb. 11 | Sauerstoffgehalt der Natronlaugen in Abhängigkeit der Abdeckung.   |
| Tab.1   | Variablen und Parameter der einzelnen Entsalzungsvarianten (n= Fallzahl = Anzahl Objekte, T = Temperatur)  |

## Kurzfassung des Berichts

Die Zielstellung des Projekts war die empirisch-experimentelle Überprüfung neuer Entsalzungsvarianten mittels alkalischer Lösungen, zerstörungsfreier Analytik zur Messung des Restchloridgehalts und ihre Anwendung an archäologischen Bodenfunden aus Eisen. Denn zur nachhaltigen Konservierung von archäologischem Kulturgut aus Eisen müssen die während der Bodenlagerung eingewanderten Chloride aus dem Fundmaterial entfernt werden, was beispielsweise durch die Auswaschung mit alkalischen Lösungen realisiert werden kann (Keller 1969, North/ Pearson 1975, Schmutzler 2012). Die damit erreichte Korrosionsstabilisierung schwankt jedoch nachweislich, da die Objekte i.d.R. sehr heterogen korrodiert sind und Korrosionsproduktschichten Diffusionsbarrieren bilden, die die Entsalzung behindern. Deshalb ist zu untersuchen, ob bspw. durch die Unterstützung per Ultraschallbehandlung oder Erhitzen der Bäder die Entsalzungswirkung verbessert werden kann, was im Vergleich zur Methodik bei der Massenkonservierung aber einen deutlich höheren Aufwand in punkto Geräten und Betreuungsaufwand bedeutet. Dies ließe sich aber im Fall eines besonderen Fundstücks oder einer besonderen Situation (wie beispielsweise verkürzte Zeit zur Konservierung) rechtfertigen.

Die Korrosionsstabilisierung der entsalzten Funde kann durch die Quantifizierung des nach der Entsalzung enthaltenen Chlorids ermittelt werden. Bisher konnte nur durch zerstörende Untersuchungsmethoden die individuelle Chloridbelastung nach der Konservierung (sog. Restchloridgehalt RCG) ermittelt werden. Ob ein bedeutender Einzelfund nach seiner Konservierung dauerhaft gesichert ist, soll aber zerstörungsfrei untersucht werden können. Zur Erreichung dieses Ziels wurden zerstörungsfreie Methoden miteinander kombiniert, die bei Beantragung des Projekts in der Literatur nur separat getestet wurden: Die PGAA (Prompt Gamma Activation Analysis) und die Messung des Sauerstoffgehalts unter stark korrosiven Bedingungen als Indikator für den Restchloridgehalt. Durch die PGAA kann vor und nach der Entsalzung die Chloridbelastung gemessen werden (Pretest-Post-Test-Design). Je geringer der Restchloridgehalt nach der Entsalzung, desto stabiler sind die Objekte gegen sog. Nachkorrosion. Nach einer Pilotstudie von Argyropoulos et al. (2006) kann die zerstörungsfreie Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) dafür eingesetzt werden. Allerdings war bis zu Beginn des DBU-geförderten Projekts „Besonderes Eisen(r)n Bewahren“ unklar, ob die NAA in großem Maßstab erfolgreich zur Restchloridgehaltanalyse eingesetzt werden kann. Da der Zugang zur NAA oder auch Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA), einer Variante der NAA, stark eingeschränkt ist, wurde als komplementäre zerstörungsfreie Methode der Verbrauch des Sauerstoffs der entsalzten Funde in einem abgeschlossenen Volumen angewendet, was erstmals von Matthiesen/Wonsyld (2010) vorgestellt wurde. Die These lautet: je besser entsalzt, desto geringer der Restchloridgehalt, desto

langsamer und geringer ist der Sauerstoffverbrauch der Funde unter stark korrosionsfördernden Bedingungen.

Um diese Annahmen zu testen, wurden Entsalzungsexperimente durchgeführt, vorher und nachher der Restchloridgehalt mittels PGAA quantifiziert und in Kombination mit der Messung des Sauerstoffverbrauchs als Indikator für die reale Korrosionsgeschwindigkeit nach der Konservierung überprüft. Getestete Entsalzungsvarianten waren die Unterstützung der Auswaschung in alkalischen Lösungen durch die Anwendung von Ultraschallwellen, das Erhitzen der Badlösung auf 70 °C, Varianten der Abdeckung der Behälter mit den Badlösungen sowie die Konzentration der Badlösungen (0,5 mol/ L NaOH vs. 2 mol/ L NaOH).

Im Ergebnis entsalzen alle Varianten gleichermaßen wirkungsvoll, in allen Gruppen bleibt jedoch ein geringer Restchloridgehalt nach der Entsalzung im Objekt zurück. Dieses Ergebnis konnte mit beiden Messmethoden reproduziert werden. Die Auswirkungen des stark verringerten Restchloridgehalts auf die Nachkorrosion sind zwar sowohl mit der PGAA als auch der Sauerstoffverbrauchsmethode erfassbar, es findet aber in solch geringem Ausmaß Nachkorrosion statt, dass hier von einer erfolgreichen Stabilisierung gesprochen werden kann.

Anhand dieser bisher nicht eingesetzten Analysemethodenkombination wurde der Entsalzungserfolg zerstörungsfrei ermittelt. Somit können den Anwendern systematisch getestete Möglichkeiten zur Überprüfung der Stabilisierung der konservierten Eisenfunde für den Alltag an die Hand gegeben werden, die einfach anzuwenden und aussagekräftig sind. Außerdem ist festzustellen, dass das Erhitzen der Badlösungen und der Einsatz von Ultraschallwellen die Entsalzungsdauer bei gleicher Wirksamkeit stark verkürzt hat, was für die tägliche Arbeit der Restauratorinnen und Restauratoren eine Erweiterung der bisherigen Möglichkeiten bei der Planung und Durchführung von Entsalzungsmaßnahmen erbringt.

Die PGAA als Methode eignet sich uneingeschränkt für die Beantwortung der hier gestellten Forschungsfragen. Logistisch jedoch ist die Arbeit an einem Reaktor, der seinen eigenen Takt hat, durchaus eine Herausforderung. Die Fachgemeinde sowie assoziierte Disziplinen wurden und werden weiterhin zu den Resultaten des Forschungsprojekts informiert durch geeignete Publikationen und Vorträge.



## 1 Anlass und Zielsetzung des Projekts

Was, wenn das erste, jemals hergestellte Eisenschwert in Mitteleuropa zweifelsfrei identifiziert werden könnte, und dann wäre es durch chloridbedingte Korrosion bedroht (vgl. Abb. 1)? Beziehungsweise ein beliebiges Objekt, das eine aus archäologischer, kulturhistorischer oder technikgeschichtlicher Sicht herausragende Position einnähme? In solch einem Fall wäre jeder bestrebt, die bestmöglichen Erhaltungsbedingungen zu schaffen, und seien sie noch so teuer oder aufwendig.

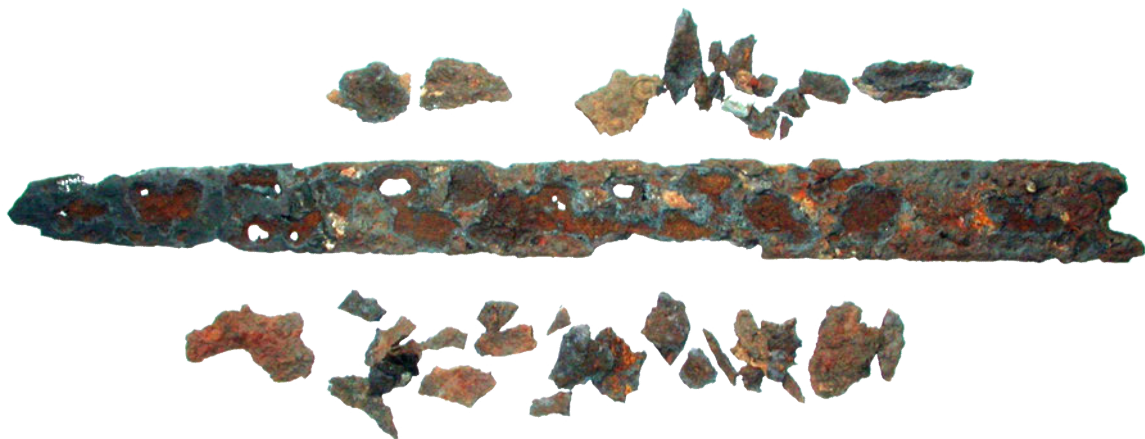


Abb. 1: unkonservierte Schwertklinge, deshalb durch chloridbedingte Korrosion stark beschädigt. Bei den orange-braunfarbenen Bereichen handelt es sich um Akaganéit-Kristalle ( $\beta$ -FeOOH), die ein makroskopisch erkennbarer Indikator für chloridinduzierte Nachkorrosion sind.

Die Quelle der Chloride liegt in der natürlichen Verwitterung von Gestein, aber auch in der Anwendung von Dünge- oder Tausalzen. Durch die geringe Größe der Chloratome sind die negativ geladenen Chloridionen sehr mobil und werden durch die positive Aufladung des Metallkerns, wo durch die anodische Metallauflösung Kationen erzeugt werden, angezogen und diffundieren in das Gefüge des bodengelagerten Eisenobjekts ein (vgl. Turgoose 1985). Mit einer Entsalzung in alkalischen Lösungen kann der gefährdende Chloridgehalt bekanntermaßen wieder gesenkt werden (z.B. North/ Pearson 1975). Doch ist das Objekt danach tatsächlich chloridfrei entsalzt, ist es für immer gegen Nachkorrosion stabilisiert? Wie kann die Gewissheit erlangt werden, alle nachkorrosionstimulierenden Ionen entfernt zu haben, ohne das Objekt durch die Untersuchung zu beeinträchtigen? Diese Fragen treten zwangsläufig bei der Konservierung von Bodenfunden aus Eisen auf und betreffen die tatsächliche Wirksamkeit von einzelnen Konservierungsverfahren, damit verbundene Kosten und Zeitaufwand sowie die Kontrollmöglichkeit des Entsalzungserfolgs. In der bisherigen Konservierungsforschung zum

Thema wurde mit zerstörerischen Analyseverfahren gearbeitet (vgl. Rimmer (2010), Rinuy (1982), Schmutzler (2012)). Das ist im Fall von Probenmaterial oder Massenfunden absolut vertretbar, um die benötigten Erkenntnisse erzielen zu können, aber nicht an singulärem archäologischem Kulturgut, das nach seiner Konservierung in eine Sammlung oder Ausstellung integriert werden soll. Wie kann also der Restchloridgehalt in einem behandelten, herausragenden Fundstück zerstörungsfrei erfasst werden?

Die **Zielsetzung** des Projekts war demnach die Beantwortung der oben gestellten Fragen, indem die Kombination zerstörungsfreier Analysemethoden überprüft und an Bodenfunden aus Eisen angewendet sowie einzelne Entsalzungsvarianten auf ihre Wirksamkeit im Vergleich zu den bisherigen getestet wurde. Durch die eigenen Vorleistungen im Feld der Konservierungsforschung an archäologischem Fundmaterial konnte bereits auf ein bewährtes Versuchsdesign zurückgegriffen werden, das auf der Verwendung von archäologischem Fundmaterial als Versuchsmaterial basiert, um übertragbare Ergebnisse für den Konservierungsalltag erzielen zu können (Schmutzler 2012). Im Zentrum der Versuche stehen Objekte vom Fundort Güglingen/ Kreis Heilbronn in Baden-Württemberg, der aus archäologischer Sicht ein bedeutsamer Fundort der provinzialrömischen Periode in Süddeutschland ist. Denn Güglingen war eine Siedlung mit Handelsbeziehungen innerhalb Europas und weist zwei Heiligtümer (Mithräum) auf, was zu den archäologischen Besonderheiten zählt (vgl. dazu Kortüm/ Neth (2002) und Neth (2012)). Die Erhaltung dieses Fundmaterials ist also ein weiterer Beitrag des Projekts, der letztlich modellhaft betrachtet werden muss, angesichts der zahlreichen Fundstücke in Baden-Württemberg, Deutschland, Europa und der Welt. Um also das übergeordnete Ziel, die erfolgreiche Erhaltung von archäologischem Fundmaterial aus Eisen, erreichen zu können, wurde stellvertretend mit dem Güglinger Material gearbeitet. **Die verbesserte Korrosionsstabilisierung von archäologischen Bodenfunden aus Eisen durch systematisch getestete Entsalzungsvarianten sowie die zuverlässige und zerstörungsfreie Überprüfung des Entsalzungserfolgs sind die klar formulierten Ziele des Projekts.** Den Restauratorinnen und Restauratoren sollen für die Bewahrung des Kulturguts aus Eisen praktikable und aussagekräftige Instrumente zur Überprüfung ihrer getroffenen Maßnahmen an die Hand gegeben werden. Die Überprüfung verschiedener Entsalzungsvarianten erweitert zusätzlich das Portfolio an Möglichkeiten, im Alltag flexibel, ressourcen- und bedarfsgerecht die Planung und Umsetzung der Konservierungsmaßnahme zu ermöglichen, um den großen Auftrag, die Bewahrung des eisernen kulturellen Guts, bestmöglich erfüllen zu können. Hiervon können also Restauratorinnen und Restauratoren an Landesämtern für Bodendenkmalpflege oder an Museen mit archäologischen oder maritimen Sammlungen profitieren, insbesondere auch freiberuflich agierende Kolleginnen und Kollegen, da sie systematisch und empirisch getestete Überprüfungsinstrumente und Entsalzungsvarianten anwenden können.

## 2 Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

### 2.1 Identifikation der geeigneten zerstörungsfreien Methoden zur Bestimmung des Chloridgehalts in den entsalzten Probeobjekten

#### *Die Bestimmung des Chloridgehalts mit der PGAA*

In allen bisher vorgestellten Forschungsarbeiten zur Entsalzung von Bodenfundeln aus Eisen wurde der Restchloridgehalt (wenn überhaupt) auf sehr unterschiedliche, teilweise fehlerbehaftete und immer zerstörerische Art erfasst (Schmutzler/ Eggert 2011). Das hatte zur Folge, dass die Ergebnisse der Studien schwer miteinander vergleichbar waren. Im ersten DBU-geförderten Forschungsprojekt „Rettung vor dem Rost“ (AZ 25682) wurde deshalb ein reliables, valides und reproduzierbares Analyseprotokoll entwickelt (mit interner und externer Validierung), um den Restchloridgehalt von Eisenobjekten zu bestimmen und fundplatzunabhängige Empfehlungen für die Entsalzungspraxis ableiten zu können. Im hier berichteten Projekt sollte dagegen eine zerstörungsfreie Analysestrategie angewendet werden, um für herausragendes Kulturgut aus Eisen eine Methode parat zu haben, mit der der Chloridgehalt zerstörungsfrei nach der Entsalzung gemessen werden kann.

Von Selwyn/Argyropoulos (2006) wurde mit der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ein bis dahin noch nicht genutztes Analyseverfahren zur zerstörungsfreien Chloridanalyse eingesetzt. Watkinson et al. (2014) verwenden dann die Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA) zur quantitativen Bestimmung des Chlors. Die PGAA als Variante der NAA nutzt Gamma-Strahlung zur Aktivierung der Neutronen innerhalb des Atomkerns, die während und nach der Aktivierung elementspezifische Strahlung emittieren. Die Intensität ist proportional zur Elementmasse; die Daten werden als Gewichtsprozent erhoben und als ppm ausgegeben. Die Bestimmungsgrenze wird für Chlor bei 0,1 - 10 µg berechnet (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum 2015). Watkinson et al. (2014) berichten, dass erste 20 Messungen an entsalzten Nägeln zeigen, dass sich das Verfahren grundlegend zur Quantifizierung des Chloranteils vor und nach einer Entsalzung eignet, aber eine potentielle Unterschätzung des Chloranteils bei Eisenobjekten mit dünner Korrosionsproduktschicht erfolgt. Revay (2009) legt die hohe Präzision und Reproduzierbarkeit der PGAA für qualitative und quantitative Messungen dar.

Um den Chloridgehalt per PGAA messen zu können, wurde das Förderprogramm des Heinz Maier-Leibnitz Zentrum MLZ an der TU München genutzt. Da die Probeobjekte nach der Messung strahlenbelastet sind, müssen sie rund 4 Monate abklingen und dürfen das Gelände nicht verlassen.

### **Probenmontage und Reproduktionsmessung für die Bestimmung des Chloridgehalts mit der PGAA**

Vor der Messung der behandelten Probeobjekte muss die Reproduzierbarkeit der Messung geklärt sein. Deshalb wurde eine Messreihe mit einer Kontrollgruppe aus 12 Nägeln ( $n=12$ , „Null-Behandlung“) durchgeführt: Nach dem Einspannen der Probeobjekte in den Probehalter wurden Fotos angefertigt, um für die nachfolgenden Messungen (sowohl für die Kontrollgruppe Null-Behandlung als auch später für die zu behandelnden Objekte) die Position festzuhalten. Die potentielle Unterschätzung des Chloranteils (von Watkinson et al. 2014 beobachtet) wird im eigenen Projekt umgangen, indem bewusst Stellen an den Objekten gemessen werden, die gar keine Korrosionsproduktschicht mehr aufweisen, da die Oberfläche des Objekts wegen der Nachkorrosion bereits abgesprengt wurde (Abb. 4). Dadurch wird auch gewährleistet, dass die gemessene Stelle definitiv chloridbelastet ist, um zu verhindern, dass die stark begrenzte Messzeit mit der Erfassung eventuell nur gering belasteter Stellen vergeudet wird. Immer wieder fielen kleine Schollen oder Partikel der Korrosionsproduktkruste bei der Handhabung ab, was auch während des Entsalzens geschah, aber dadurch, dass die Spots gemessen wurden, die keine Korrosionsproduktkruste mehr hatten, beeinträchtigten diese Verluste die Genauigkeit der Messung nicht. Idealerweise ist das Probenmaterial maximal 10 cm lang, und bis zu 0,5 cm dick. Die aktivierte Region misst etwa 2\*3 cm (Abb. 3). Zu Beginn wurden PTFE-Rahmen benutzt (Abb. 2), die im Lauf des Projekts durch Aluminium-Rahmen ersetzt wurden.

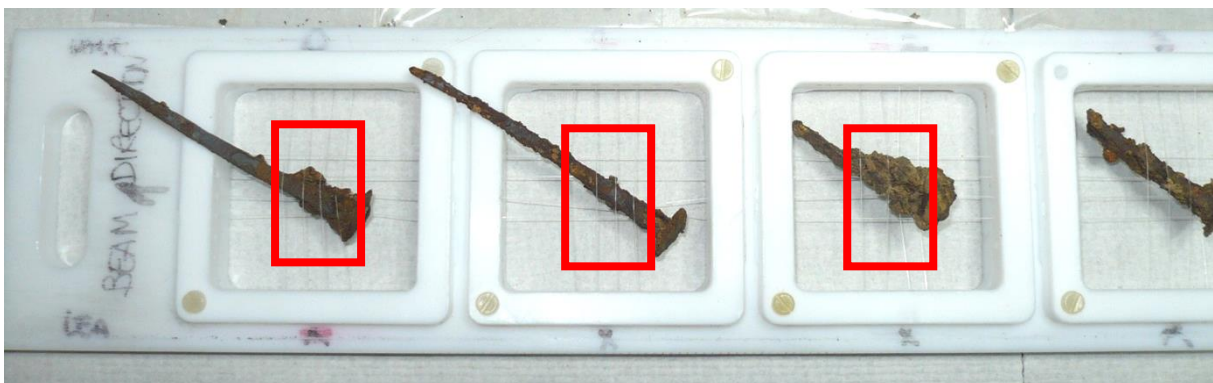
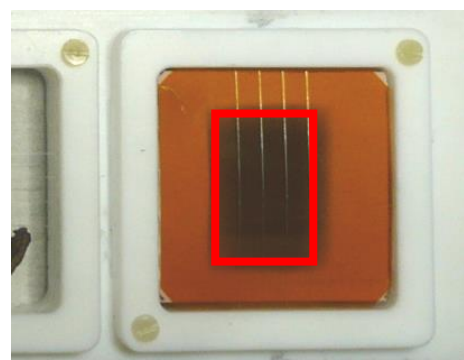


Abb. 2 Proben eingespannt im Probehalter aus PTFE und PTFE-Fäden

Die Kontrollgruppe bestand aus 12 Nägeln ( $n=12$ ), die in drei verschiedenen Reaktorzyklen hintereinander ohne zwischenzeitliche Behandlung wieder, wie auf den Fotos festgehalten war, eingespannt und gemessen wurden (Abb. 2). Dadurch gab es drei Datensets



bestehend aus je 12 Messungen, deren Mittelwert berechnet wurde (Batch).

Die Messungen ergaben ein sehr unterschiedliches Ausmaß der individuellen Belastung, mit einem Maximum von 1580 ppm und einem Minimum von 360 ppm. Der Mittelwert über alle Messungen hinweg ist 776 ppm mit einer STABW von 373 ppm (die einzelnen MW/STABW betragen: 803/ 413 ppm; 733/ 307 ppm; 792/ 400 ppm).

Ein Signifikanztest zeigte keinen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den Messwerten ( $F=1.208$ ,  $df=2$ ,  $p=0.318$ ; all pairwise comparisons  $p>0.10$ ). Deshalb hat die Montagestrategie keinen verzerrenden Einfluss auf die Höhe der Messergebnisse, und die PGAA ist eine reliable und reproduzierbare Messmethode.

Abb. 3 Innerhalb des roten Rahmens erfolgt die Anregung durch den Strahl und somit die Erfassung des Chlors



Abb. 4 Typische Mulde, in deren Zentrum durch Nachkorrosion Akaganeit kristallisiert ist.



Abb. 5 QR-Code und Sensorspot für die Sauerstoffmessung der NaOH.

### **Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs**

Sobald Eisen rostet, wird Sauerstoff aus der Luft verbraucht, z.B.  $2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeO}(\text{OH})$ , das Resultat dieses Prozesses sind die bekannten rostroten Korrosionsprodukte. Eine Veränderung des Sauerstoffgehalts der Luft kann also benutzt werden, um Korrosionsprozesse anzuzeigen. Weiterhin wirkt bei Bodenfunden aus Eisen der Chloridgehalt katalysierend, d.h. Korrosionsprozesse laufen rascher und verstärkt ab. Daraus lässt sich folgende These formulieren: „Je stärker ein Bodenfund aus Eisen mit Chloridionen belastet ist, desto rascher muss seine Korrosion voranschreiten.“ Matthiesen/Wonsyld (2010) haben eine Möglichkeit vorgestellt, den Sauerstoffverbrauch in Experimenten mit archäologischen Objekten zerstörungsfrei zu quantifizieren: Das zu untersuchende Objekt wird in einem geschlossenen Behälter einem spezifischen Klima ausgesetzt (z.B. +25 °C, 100 % Relative Feuchtigkeit (RF)). Der Behälter wurde vorher mit einem Sauerstoffsensor ausgestattet, der von außen über ein Lichtsignal ausgelesen werden kann, ohne den Behälter öffnen zu müssen (Abb. 5). Auf diese Weise kann der Prozess kontinuierlich überwacht werden, auch, weil das Messgerät beliebig programmierbar ist. Durch die Anwendung dieser Methode kann also in Experimenten gezielt

untersucht werden, ob ein Objekt noch Chlorid enthält, indem es vergleichsweise rascher den Sauerstoff aus der Luft im Korrosionsprozess verbraucht (vgl. auch Watkinson et al. 2019)..

## **2.2 Festlegung der zu testenden Entsalzungsvarianten auf Basis der eigenen Vorarbeiten und der Literatur**

Bereits North/ Pearson (1978) stellen fest, dass nach der Entsalzung ein Restchloridgehalt von durchschnittlich 200 ppm im Fundmaterial verbleibt. Jegliche Studie, deren Chloridnachweise nicht verzerrt sind (vgl. Schmutzler/ Eggert 2011), kommen zum ähnlichen Schluss. Da aber noch nicht alle Versuche, die von verschiedenen Autoren unternommen wurden, um die Entsalzung wirkungsvoller oder schneller zu gestalten, systematisch untersucht wurden, bietet sich hier für das Projekt eine Gelegenheit, an bisher ungetesteten Varianten zu arbeiten.

Im Projekt „Rettung vor dem Rost“ wurde die Kaltentsalzung als neue kostengünstige Variante erprobt und für wirkungsvoll befunden (Schmutzler 2012). Dieses Ergebnis wurde durch vergleichende Experimente erarbeitet, indem kalte halbmolare Natronlauge (0,5 mol/ L NaOH) gegen Laugen mit verschiedenen Entlüftungsstrategien (Sulfit, Vakuum, Stickstoff) und auch unter einer moderaten Erwärmung auf 50 °C verglichen wurde. Andere Autoren nutzen auch noch die Kavitation durch Ultraschallwellen (Walker 1996, Burshneva/ Smirnova 2010), Plasmabehandlung (Schmidt-Ott/ Oswald 2006), Erhitzen auf oder über 70 °C (Plenderleith 1934, North/ Pearson 1975), häufige Badwechsel oder kathodische Schaltung (North/ Pearson 1978). Nur North/ Pearson legen belastbare Restchlorid- daten vor, die anderen Autoren messen meist nur das ausgewaschene Chlorid.

Deshalb werden im Projekt „Eise(r)n Bewahren“ Entsalzungsvarianten überprüft, die eine verbesserte Auswaschung des Chlorids ermöglichen könnten. Beispielsweise die Unterstützung durch Ultraschallwellen bei 80 kHz, oder die Erhitzung auf 70 °C. Interessant für den Alltag ist auch die Klärung der Frage, wie luftdicht die Entsalzungsbehälter abgedeckt sein müssen. Muss es der Deckel mit der Silikondichtung sein? Oder reicht eine gewöhnliche PE-Folie aus, zumal die meisten Objekte nicht in die normierten Boxen passen - vielmehr ist der Alltag die Abweichung von der Norm, so dass Entsalzungsbehälter gewählt werden müssen, die keinen zugehörigen, geschweige denn dichten Deckel vorweisen. Realisiert wird die Beantwortung dieser Frage durch die Messung des Sauerstoffgehalts in der Entsalzungslösung, wozu es bisher keine Daten gibt (Abb. 6).

Die Natronlaugekonzentration wird in einem Fall auf das Vierfache erhöht, von 0,5 auf 2 mol/L. Diese drastische Konzentration kann möglicherweise durch den hohen pH-Wert der Badlösung schädigende

Wirkung auf die Korrosionsproduktschichten haben (vgl. Kuhn et al. 2011), dadurch aber eventuell eine bessere Auswaschungswirkung aufweisen. Auch hierzu fehlen Restchloriddaten.

### **Probenmaterial und Behandlungsvariablen**

Es wurden immer 100 g Eisennägel provinzialrömischer Zeitstellung (Güglingen/ HN) zusammen in 1 L Natronlauge (0,5 oder 2 mol/ L) entsalzt. Die Anzahl der Bäder betrug 3 á 3 Wochen Dauer, daraus resultierte eine Entsalzungsdauer von 9 Wochen. Es wurde mittels des Silberchloridnachweises an Proben der Badlösungen überprüft, ob Chlorid ausgewaschen worden war, bzw. ob das letzte Bad noch mehr als 5 ppm Chlorid enthielt. In solch einem Fall wären noch weitere Bäder durchgeführt worden, was aber nicht notwendig war. Denn die Maßgabe bei diesen vergleichenden Experimenten ist das maximal mögliche Auswaschen von Chloriden durch die Entsalzungslösung. Vor der Entsalzung wurde das lose anhaftende Sediment mit dem Partikelstrahlgerät entfernt. Die Zuteilung zu den Badlösungen erfolgte rein zufällig.

Tab. 1 Variablen und Parameter der einzelnen Entsalzungsvarianten (n= Fallzahl = Anzahl Objekte, T = Temperatur)

| <b>n</b> | <b>Konzentration OH<sup>-</sup></b> | <b>T in °C</b> | <b>Variable und Behandlungsparameter</b>                 | <b>Anzahl Bäder</b> | <b>Dauer pro Bad</b> | <b>Dauer der Entsalzung</b>                         |
|----------|-------------------------------------|----------------|--|---------------------|----------------------|---|
| 20       | 2 mol/L                             | 25 °C          | Plastikbox mit Silikondichtung (luftdicht)               | 3                   | 3 Wochen             | 9 Wochen  |
| 35       | 0,5 mol/L                           | 25 °C          | Plastikbox mit Silikondichtung (luftdicht)               | 3                   | 3 Wochen             | 9 Wochen  |
| 20       | 0,5 mol/L                           | 25 °C          | Plastikbox mit PE Folie (nicht luftdicht)                | 3                   | 3 Wochen             | 9 Wochen  |
| 17       | 0,5 mol/L                           | 70 °C          | Edelstahlbehälter (nicht luftdicht)                      | 3                   | 24 h                 | 3 Tage<br>Täglich 5 h erhitzen, Abkühlen über Nacht |
| 24       | 0,5 mol/L                           | 70 °C          | Ultraschallwellen im Edelstahlbehälter (nicht luftdicht) | 3                   | 24 h                 | 3 Tage<br>Täglich 5 h erhitzen, Abkühlen über Nacht |



Abb. 6 Plastikbox, abgedeckt mit PE-Folie (nicht luftdicht) und mit mit Silikondichtung (luftdicht)



Abb. 7 Ultraschallanregung im Edelstahlbehälter (nicht luftdicht), Korrosionsprodukte werden aufgeschwemmt

## 2.3 Durchführung der Messungen

### *Die Chloridmessung*

Um die Chloridmessungen durchführen zu können, müssen die Probeobjekte in den Probenhalter eingespannt und in die Messkammer gebracht werden. Die Messdauer im unbehandelten Zustand betrug etwa 30 Minuten pro Korrosionsspot, nach der Entsalzung mit nur sehr geringer Belastung erhöhte sich die Messzeit auf 180 Minuten und mehr. Die Auswertung der Rohdaten und Überführung in bereinigte Spektren erfolgte durch die Experten am FRMII.

In aller Regel wurde an einem Objekt jeweils eine Messung durchgeführt, an größeren wurden zwei Bereiche gemessen, und alles in allem wurden 128 Messungen aufgenommen (n=128). Da mit der PGAA Einzelwerte für jeden Nagel gemessen werden, müssen diese Werte zum mittleren Restchloridgehalt pro Behandlungsvariante (Charge oder auch Batch) zusammengefasst werden. Der Mittelwert dient der Bewertung der Behandlungsergebnisse, indem die Entsalzungseffektivität der Behandlungsvarianten auf Basis des Restchloridgehalts (RCG) in mg/kg einer behandelten Charge verglichen wird. Zum Vergleich der Chlorkonzentration vor und nach der Behandlung wird der Mittelwert einer Charge mit dem Mittelwert der Kontrollgruppe ohne Behandlung verglichen. Da die Abweichungen der einzelnen RCG-Werte um den Mittelwert sehr hoch sind, was aus der Verwendung von archäologischem Material resultiert, wurde ein Signifikanztest durchgeführt (Signifikanzniveau von 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit). Die statistische Analyse wurde mittels ANOVA-Analyse (Mischform für den Pretest-Post-Test-Vergleich mit verschiedenen Entsalzungsbehandlungen einschließlich Kontrollgruppe) durchgeführt, die die Abweichungen der Einzelwerte berücksichtigt. Ausreißer wurden als Proben mit einer Chloridkonzentration von weniger als 200 ppm vor der



Entsalzung oder mehr als zwei Standardabweichungen (1660 ppm) über dem aufgezeichneten Mittelwert definiert. Dies führte zu einer Gesamtzahl von  $n = 103$  Fällen mit 12 oder mehr Nägeln pro Versuchsbedingung.

### **Die Sauerstoffverbrauchsmessung**

Die Nägel wurden zunächst per PGAA auf ihren Chloridgehalt hin untersucht, dann in einer Charge zufällig einer Entsalzungslösung zugeteilt, entsalzt, und anschließend erneut per PGAA auf den verbliebenen Restchloridgehalt hin untersucht. Danach wurden sie als komplette Charge hinsichtlich ihrer Korrosionsrate, wie von Matthiesen und Wonsyld (2010) eingeführt, 100 %iger relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt und dabei der Sauerstoffverbrauch gemessen. Die Glasgefäße hatten ein Volumen von 250 mL und zum luftdichten Verschließen des Deckels wurde zusätzlich Silikonfett aufgetragen. Die Gefäße wurden bei  $25\text{ °C} \pm 2$  in einem Thermostaten platziert (Klimakammer, geprüft durch Innen- und Außenthermometer). Innerhalb der Behälter wurde eine R.F. von 100 % eingestellt, wodurch ein hochkorrosives System entstand. Die Feuchtigkeit wurde mit Dataloggern im Inneren der Behälter zur Kontrolle aufgezeichnet. Zum Vergleich wurden dieser Versuchsanordnung ebenfalls unbehandelte Nägel unterzogen. Für die trockene Lagerung bei 0 % R.F. wurde getrocknetes Silicagel eingefüllt und der Behälter luftdicht verschlossen.

Die Sauerstoff-Konzentration wurde mit dem Oxymeter „Fibox 4“ von PreSens (Regensburg, Deutschland) in Vol-% gemessen (Abb. 8). Der sauerstoffempfindliche Sensor wurde mit Silikonkleber an die Innenseite der Behälterwand geklebt und über optische Fasern non-invasiv durch die transparente Wand des Behälters ausgelesen. Weiterhin wird der Sauerstoffverbrauch innerhalb der alkalischen Lösungen während der Behandlung überwacht.



Abb. 8 Oxymeter Fibox 4

Dies war ein bisher nicht beachteter Punkt in Bezug auf die Entlüftung einer alkalischen Entsalzungslösung durch eisenhaltige Gegenstände aufgrund ihrer anfänglichen Korrosion bzw. der Oxidation der Eisenkationen in der Badlösung. Alternativ bzw. zusätzlich ist auch das metallische Eisen der Oxidation unterworfen, bis der Sauerstoff in der Badlösung verbraucht und/ oder eine Passivierung erreicht ist (vgl. Van Lanschot et al. 1994).

Erfahrungsgemäß ist es in der täglichen Arbeit meist unmöglich, große Behandlungsbäder luftdicht zu verschließen, weshalb sie üblicherweise mit PE-Folien abgedeckt werden. Wäre hier eine dichte Abdeckung nötig, hätte das logistische Folgen für den Arbeitsalltag.

### 3 Darstellung der tatsächlich erzielten Ergebnisse

Abbildung 9 zeigt alle Entsalzungsvarianten mit deutlich reduzierter Konzentration des Chlorids im Probenmaterial nach der Behandlung (2, Post-Test). Verglichen mit der unbehandelten Kontrollgruppe (rot) weisen alle Behandlungsvariationen einen statistisch signifikanten Effekt auf ( $p < 0.01$ ). Die durchschnittlichen Endmittelwerte aller Behandlungen fallen in die Region von 200-300 ppm, die bereits North/ Pearson (1978) als niedrigsten Endpunkt und als Schwelle für die Korrosionsstabilisierung berichtet haben.

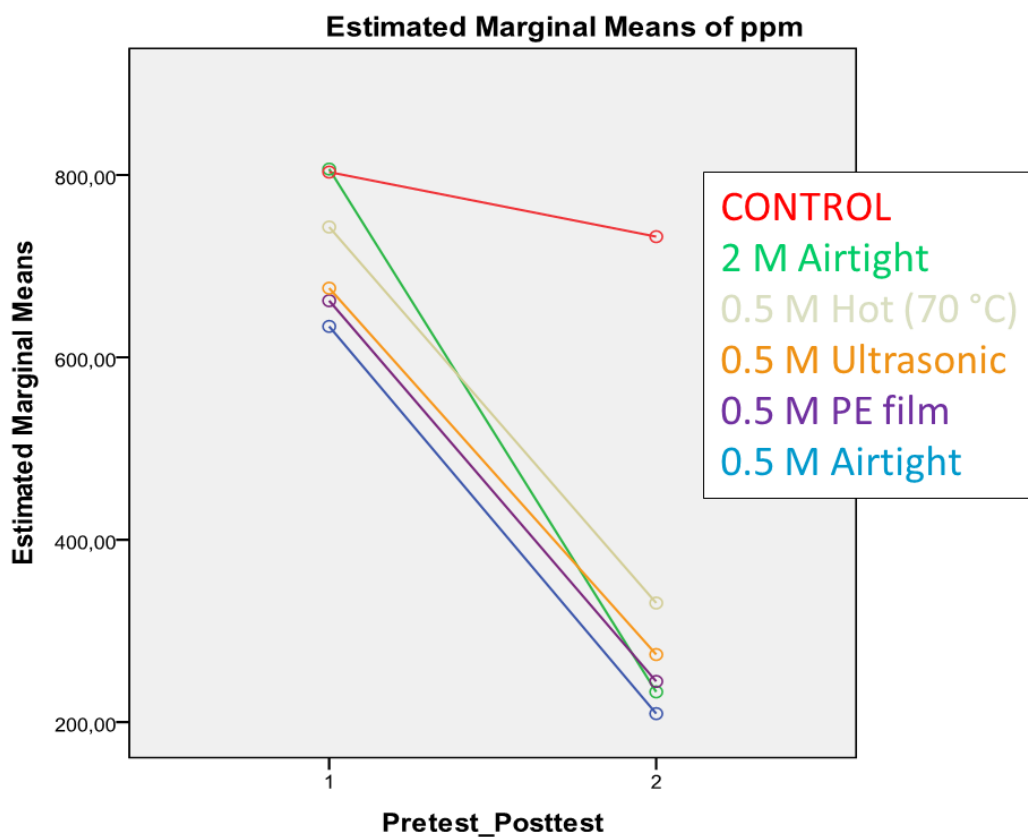


Abb. 9 Gegenüberstellung der Vorher-Nachher-Messergebnisse als Durchschnittswerte in mg/kg der einzelnen Entsalzungsvarianten (0,5 ist gleichbedeutend mit 0,5 mol/L NaOH, alle Lösungen bei 25°C, ausschließlich 0,5 mol/L heiß (70°C)).

Keine der durchgeführten Entsalzungsvarianten aber erreicht am Ende das Ziel „Null Chlorid“, sondern alle Probeobjekte enthalten Chlorid im durchschnittlichen Bereich von 200-300 ppm. Die 2 mol/L-Lösung scheint effektiver zu entsalzen, wobei zu berücksichtigen ist, dass der Chlorid-Ausgangswert höher liegt als bei den anderen Gruppen. Letztlich liegen die Restchloridgehaltswerte nach den Entsalzungsmaßnahmen in der gleichen Region wie bei den anderen Varianten.

Die entsalzten Nägel verbrauchen weniger Sauerstoff als die unbehandelten (Abb. 10). Außerdem gibt es keinen oder nur geringen Sauerstoffverbrauch unter trockenen Bedingungen (0 % RH) (vgl. Watkinson et al. 2019).

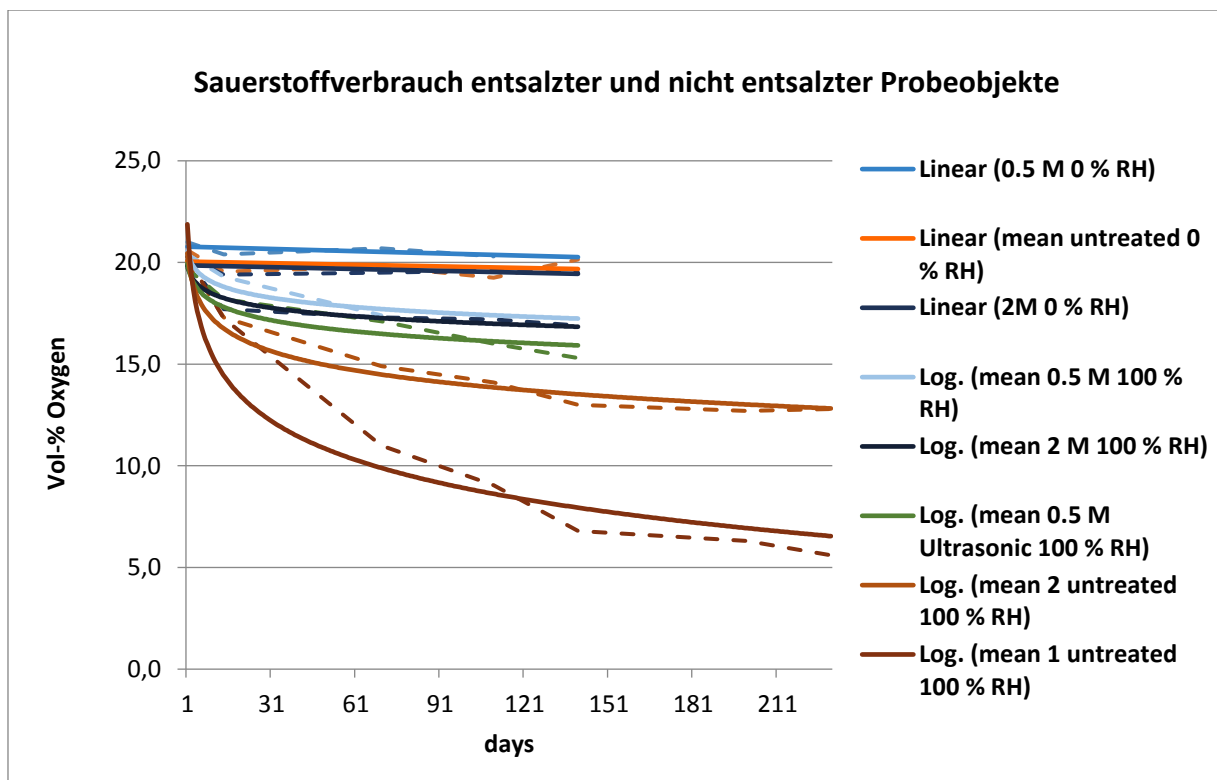


Abb. 10 Konservierte vs. unkonservierte Eisenobjekte im Vergleich, Sauerstoffverbrauch bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeitswerten (0 % vs. 100 % RF). Gestrichelte Linien bilden Rohdaten ab, durchgehende Linien sind Trendlinien.

Der Sauerstoffgehalt der Entsalzungslösungen ist leicht unterschiedlich, je nachdem, ob die Lösungen abgedeckt sind oder nicht - insbesondere das erste Bad (Abb. 11). Hier wird der Sauerstoff bevorzugt aus der Lösung zur Reaktion mit den Eisenionen oder dem Eisenkern kommen, während bei der lose abgedeckten Lösung der Sauerstoffzutritt permanent groß genug ist, um kein Absinken des O<sub>2</sub>-Gehalts zuzulassen. Ein Entlüftungseffekt durch das eiserne Probenmaterial ist klar zu erkennen.

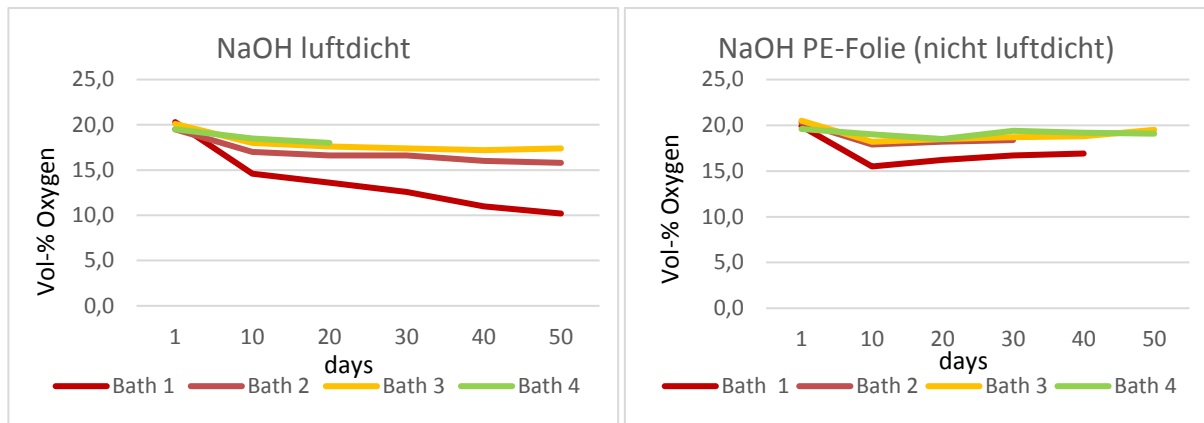


Abb. 11 Sauerstoffgehalt der Natronlaugen, in Abhängigkeit der Abdeckungsform.

## 4 Diskussion

Die Überprüfung des Korrosionspotentials als dritte zerstörungsfreie Methode, das während der Laufzeit der Entsalzungsbehandlung erfasst wird, ist derzeit noch unter Überprüfung und nicht abschließend zu berichten. Die laufenden Versuche müssen noch mit der Sauerstoffgehaltmessung kombiniert werden, was aufgrund der Langwierigkeit von Entsalzungsbehandlungen und der Sauerstoffmessung im Rahmen der Laufzeit nicht mehr realisiert werden konnte. Die Bestimmung des Chloridgehalts durch die PGAA ist hinsichtlich der Restchloridbelastung als härteres und somit wichtigeres Kriterium zu erachten. Hierzu können Daten erstmals in großem, in bisher keinem anderen Forschungsprojekt realisiertem Umfang vorgelegt werden.

Die PGAA als Chloridbestimmungsmethode hat sich, was die Präzision und die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse betrifft, bewährt. Logistisch gesehen handelt es sich jedoch um einen langwierigen Prozess, der durch die Reaktorzyklen, die Messdauer und das Abklingen der Proben getaktet wird. Der Reaktor war zwischenzeitlich störanfällig, und die Entsalzungsexperimente ebenfalls langwierig. Somit haben sich unvorhergesehene Verzögerungen im Ablauf ergeben. Dennoch war die Zusammenarbeit mit allen Partnern höchst unkompliziert und stets an Erkenntnisgewinn und Zielerreichung orientiert. Das gewählte Testdesign weist nur Chloriddaten einzelner Bereiche an den Objekten aus, die Gesamtchloridbelastung der Funde ist unbekannt. Sollte ein herausragendes Eisenobjekt der Untersuchung per PGAA unterzogen werden, ist es ratsam, möglichst viele Messpunkte zu setzen, um den Entsalzungserfolg ganzheitlich zu erfassen.

### ***Entfernung von Chlorid als Ziel des Projekts***

Alle Behandlungen haben Chlorid wirksam entfernt, aber keine der physikalischen Variablen „Temperatur“, „Ultraschallanwendung“ und „Abdeckung“ zur Kontrolle des Sauerstoffeintritts schienen eine statistisch signifikante Wirkung auf die Entsalzung zu haben. Mit anderen Worten, alle 0,5 mol/L NaOH-Lösungen zeigen dieselbe Entsalzungseffizienz. Im Gegensatz dazu entsalzte die 2 mol/L NaOH-Lösung statistisch signifikant besser ( $F = 4,260$ ,  $df = 1$ ,  $p = 0,042$ ) als die halbmolaren Laugen im Durchschnitt. Die 2 mol/L NaOH-Lösung hatte einen höheren Chlorid-Ausgangswert (Abb. 10 (1)), doch nach der Entsalzung konnte nur der durchschnittliche Wert von 200-300 ppm wie bei den anderen Varianten erzielt werden. Somit erklärt sich die statistisch signifikant höhere Entsalzungseffizienz durch die größere Differenz zwischen Pretest- und Post-Test. Wäre die Entsalzung mit 2-molarer Natronlauge die wirksamste Behandlung, hätte der Restchloridgehalt deutlich niedriger sein müssen. Dass Akaganéit in Lösungen mit hohem pH-Wert besser gelöst werden kann (Cornell und Schwertmann 2003, 217; Kuhn et al. 2011) könnte ein Grund für die bessere Entsalzungswirkung sein - aber warum liegt dann der Restchloridgehalt nicht niedriger? Das Schädigungspotential durch den hohen pH-Wert sollte ebenfalls nicht außer Acht gelassen werden, indem erhaltenswerte Oxide oder Oxihydroxide in der Korrosionsproduktkruste gelöst werden könnten.

Bei den hier durchgeführten Entsalzungsversuchen reduzierten Natriumhydroxidlösungen den Chloridgehalt in archäologischen Eisenobjekten, unabhängig von den Behandlungsvariablen, auf Restchloridgehaltswerte von 200-300 ppm. Da der Sauerstoffverbrauch der Funde, die mit halbmolarer bzw. 2-molarer Natronlauge entsalzt wurden, über 230 Tage sehr ähnlich ist (vgl. Abb. 10), wird an dieser Stelle der halbmolaren (0,5 mol/L) Natronlauge der Vorzug gegeben. Denn das Risiko der Schädigung durch den hohen pH-Wert der 2 mol/ L NaOH kann derzeit nicht abgeschätzt werden. Ultraschallwellen und das Erhitzen auf 70°C in Kombination mit 0,5 mol/L NaOH beschleunigen die Entsalzung deutlich. Aufgrund der möglichen Verringerung des physikalischen Zusammenhalts der Objekte muss während der Anwendung dieser unterstützenden Parameter ein gründliches Monitoring erfolgen.

## 5 Öffentlichkeitsarbeit

Die Zwischen- und Endergebnisse wurden und werden kontinuierlich der Fachgemeinschaft und den assoziierten Interessengruppen wie z.B. Archäometern und Archäologen vorgestellt. Verschiedenste Formen der Vermittlung und Verbreitung werden genutzt, um die Förderung durch die DBU Osnabrück bekannt zu machen und die positiven Auswirkungen auf die Arbeit am archäologischen Material erklären zu können. Im Folgenden sind stichpunktartig die erfolgten Vorträge und Publikationen aufgeführt.

- Vortrag an der Bayerischen Staatssammlung in München 2015
- Vortrag „19. Tagung der österreichischen Restauratoren für arch. Bodenfunde“ in Wien 2015
- Vortrag an der Bayerischen Staatssammlung in München 2015
- Posterbeitrag „Jahrestagung Archäometrie“ in Göttingen 2016 (Schmutzler 2016)
- Vortrag Forschungskolloquium „Wissen wollen“ in Stuttgart 2017
- Vortrag Konferenz “Ninmach - Neutron Imaging and Neutron Methods in Archaeology and Cultural Heritage” in Budapest 2017
- Vortrag Jahrestagung/ Treffen des Österreichischen Restauratorenverbands in Linz 2018
- Paper (Peer Reviewed) und Vortrag “Metal 2019” ICOM-CC Triennial Meeting Metal Working Group in Neuchatel 2019 (Schmutzler 2019)
- Vortrag (Invited) User Meeting MLZ Heinz Maier-Leibniz Institut Garching/ München 2019

Sonstige Verbreitung:

- Testimonial/ Imagebroschüre MLZ Heinz Maier-Leibniz Institut Garching/ München 2020, im Druck
- Eingang im Jahresbericht des Instituts für Konservierungswissenschaften der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (jährlich seit 2015) und im Lehr- und Forschungsbericht des Studiengangs Objektrestaurierung
- Eingang in FRMII Datenbank (Proposals No. 9550, 10311, 11273, 11931) plus Forschungsreport (MLZ)
- Im Rahmen von Führungen in den Werkstätten des LAD/ BW z.B. am Tag des Offenen Denkmals (jährlich) oder durch Fachvorträge von Dipl.-Rest. Nicole Ebinger-Rist
- Führung an der FH Erfurt am Europäischen Tag der Restaurierung (2019)

**Zielgruppe** der Ergebnisse aus der Forschungsarbeit sind eindeutig Restauratorinnen und Restauratoren, die die Entsalzung im Alltag anwenden oder künftig anwenden möchten. Sie benötigen getestete und wirksame Entsalzungsvarianten, die sich gut begründet in den Alltag implementieren lassen. Aufklärung und Information muss aber auch bei den zuständigen Archäologinnen und Archäologen erfolgen, die in der Regel strukturelle Entscheidungen, also z.B. personelle Ausstattung oder die Beschaffung von Geräten oder Verbrauchsmaterialien betreffend, mittragen. Darüberhinaus ist die

Vermittlung in die naturwissenschaftliche Fachgemeinschaft hinein erfahrungsgemäß befruchtend und sorgt für einen Dialog auf Augenhöhe. Aus den geführten Diskussionen ergeben sich in der Regel aussichtsreiche Ansatzpunkte für weitere Forschungsvorhaben.

Das durch die DBU ermöglichte Forschungsvorhaben ist bereits mehrfach Inhalt verschiedener Master-**Lehrveranstaltungen** an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart und an der Fachhochschule Erfurt gewesen. Es geht um die Vermittlung der erzielten Ergebnisse, aber auch um das Heranziehen eines Nachwuchses in der Konservierung und Restaurierung, der unter Anwendung wissenschaftlicher Kriterien denkt, entscheidet und handelt. Die akademische Ausbildung hat ganz klar ihre Berechtigung, und durch die Möglichkeiten der Förderung wird der Konservierungsforschung ein Eigenwert zugebilligt, der über das reine Sammeln und Anwenden der Methoden von Nachbarwissenschaften hinausführt. Ohne eine solche Förderung, wie die DBU sie realisiert, ist die Weiterentwicklung des Fachs unmöglich.

Mit dem Ende der Projektlaufzeit ist der große Auftrag, die Erhaltung von kulturellem Gut, definitiv um einige Möglichkeiten zur Umsetzung/ Erzielung erweitert worden. Alltagstaugliche Ableitungen treffen zu können ist hier das Beste zu erreichende Ziel. Die erarbeiteten Varianten zur Entsalzung werden im Konservierungsalltag in den Werkstätten des Landesamts für Denkmalpflege in Baden-Württemberg dauerhaft eingesetzt. Durch weitere Publikationsvorhaben in englischer und deutscher Sprache soll die Community über alle Facetten der gemachten Forschungsarbeiten informiert werden.

## 6 Fazit

Nach zwei selbst durchgeführten Forschungsprojekten, die die DBU zum Thema Konservierung von Bodenfunden aus Eisen dankenswerter Weise gefördert hat, aber auch vielen anderen Arbeiten zum Thema (auch z.B. Scharff et al. 2000) ist klar, dass die menschengemachte Veränderung der Umwelt direkte Auswirkungen auf den Zustand und die Erhaltungsmöglichkeiten von Bodenfunden aus Eisen hat: Erosion und Verdichtung des Bodens, Einsatz von Nährmitteln für die Böden, Einsatz von Tausalzen, Absinken des Wasserspiegels und somit Trockenfallen von Fundplätzen, Aufpflügen von Fundplätzen durch immer größere Geräte im Ackerbau, extreme Bauaktivitäten durch Niedrigzins, riesige Bauprojekte quer durch ländliche Regionen (Trassenbau) – die Liste lässt sich beliebig fortsetzen – all das führt zu einem vergrößerten Handlungsdruck in der Bodendenkmalpflege, all dies führt zu einer vermehrten Bergung von Fundobjekten. Und das bei gleicher, schwindender oder befristeter Personaldecke. Deshalb ist es nur richtig, die anzuwendenden Methoden auf ihre Wirksamkeit zu prüfen, ob sie den betriebenen Aufwand durch einen entsprechenden Entsalzungserfolg rechtfertigen. Entscheidend war es nun in diesem Projekt, herauszufinden, ob einzelne hochwertige Objekte durch aufwendigere Entsalzungsvarianten noch besser entsalzt werden können, als es bisher für die Massenfunde umgesetzt wurde.

Die langfristige Korrosionsstabilisierung kann mit der Methode des Sauerstoffverbrauchs im geschlossenen Volumen quasi zerstörungsfrei untersucht werden. Durch die Anschaffung eines Oxymeters wie hier im Projekt umgesetzt ist eine Werkstatt in vielerlei Hinsicht gut ausgestattet, um ganz verschiedene Fragestellungen im Konservierungsalltag beantworten zu können. Beispielsweise auch, um die Dichtheit von Folienverpackungen zu kontrollieren, falls ein Objekt langfristig sauerstofffrei verpackt werden muss, weil es durch anhaftende Organik eben nicht in Natronlauge entsalzt werden kann.

Der Einsatz der PGAA zur qualitativen und quantitativen Elementbestimmung hat sich eindeutig als zuverlässige und gültige Messmethode erwiesen. Einschränkend ist die Tatsache, dass nur wenige Forschungsreaktoren zur Verfügung stehen (Tendenz sinkend wegen zahlreicher Rückbauten), und dass die Messeinrichtungen nur Objekte bis zu einer gewissen Größe aufnehmen. Tatsächlich ist ein Kernreaktor auch störanfällig, was zum Teil zu erheblichen Verzögerungen in diesem Projekt geführt hat. Auch die Tatsache, dass ein Eisennagel rund 4 Monate lang angeregt ist, und deshalb das Reaktorgebäude nicht verlassen darf, verlängert solch ein Vorhaben. Darüberhinaus sind Entsalzungsexperimente, sofern sie den konservatorischen Alltag abbilden sollen, ebenfalls langwierig. Dennoch sind sie unverzichtbar, wenn die Ergebnisse Gültigkeit für die Konservierungspraxis haben sollen.



Die gewählten Methoden zur Beantwortung der Forschungsfragen, die auf Basis einzelner Pilotstudien mit kleinen Fallzahlen aussichtsreich und deshalb Anlass für die Konzeption dieses Projekts waren, haben sich in der Generierung von Daten anhand großer Fallzahlen als valide und reliabel bewährt. Dies führt zu einer breiten Datenbasis, die uns erlaubt, abschließend festzustellen, dass eine Entsalzung mit alkalischen Lösungen unter den gewählten Bedingungen (Atmosphärendruck, Temperaturen bis max. 70 °C, Ultraschallwellen bis 80 kHz, NaOH-Konzentrationen von 0,5 und 2 mol/L) nicht zu einer vollständigen Entsalzung führen kann – aber dass es einen beträchtlichen Unterschied macht, ob oder ob nicht konserviert wird. Denn die Senkung von (im Durchschnitt) 800 ppm Chlorid auf (im Durchschnitt) 200 ppm Chlorid macht einen immensen Unterschied, die Nachkorrosion wird deutlich verzögert und abgeschwächt, so dass sie makroskopisch nicht mehr wahrnehmbar wird.

Das Projektziel, zerstörungsfrei den „Erfolg einer Konservierung messbar machen“ ist erfüllt, das zweite Ziel, „Bodenfunde aus Eisen vollkommen chloridfrei entsalzen“ ist mit den gewählten Bedingungen nach den quantitativen Analysen per PGAA im Durchschnitt nicht erfüllt. Aber: die Experimente mit dem Sauerstoffverbrauch beweisen, dass das Erreichen des unteren Levels von 200 ppm (im Durchschnitt) ausreicht, um die Nachkorrosion so stark zu unterdrücken, dass - Stand heute und in Übereinstimmung mit North/ Pearson (1978) - von einer nachhaltigen Stabilisierung gegen Nachkorrosion gesprochen werden kann.

## 7 Literaturangaben

- Burshneva, S./Smirnova, N., 2010: Some new advances in alkaline sulfite treatment of archaeological iron. In: G. Eggert/B. Schmutzler (eds.): Archaeological Iron Conservation Colloquium, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 24.–26.6.2010. Stuttgart: StABK. 21-23.
- Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Universität zu Köln, Technische Universität München. 2015. PGAA: Prompt gamma and in-beam neutron activation analysis facility. Journal of large-scale research facilities, 1, A20. <http://dx.doi.org/10.17815/jlsrf-1-46>
- Keller, P., 1969: Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von  $\beta$ -FeOOH in Rost. Werkstoffe und Korrosion 20(2): 102-108.
- Kortüm, K./ Neth, A., 2002: Römer im Zabergäu. Ausgrabungen im vicus von Güglingen, Kreis Heilbronn. In: Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 2002. 116–121.
- Kuhn, C. K., C. H. Wunderlich, G. Eggert, and T. Schleid. 2011: Another Base, another solvent? *e-PS*, 8: 81-85.
- Matthiesen, H./ Wonsyld, K. (2010): In situ measurement of oxygen consumption to estimate corrosion rates. Corrosion Engineering, Science & Technology, Vol 45(5). 350-356.
- Neth, A., 2012: Fernab des Militärs: der vicus von Güglingen. In: Vera Rupp, Heide Birley (Hrsg.): Landleben im römischen Deutschland. Stuttgart: Theiss. 99–102.
- North, N.A./ Pearson, C., 1975: Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron. In: Preprints of the 4th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, 13-18 October Venice. Paris: International Council of Museums. 75133/1-75133/14.
- North, N.A./Pearson, C., 1978: Recent advances in the stabilisation of marine iron. In: R.M. Organ/E. Nosek/J. Lehmann (eds.): Conservation of iron objects found in a salty environments. Warschau: Ministerium für Kultur und Kunst. 26-38.
- Plenderleith, H.J., 1934: The preservation of Antiquities. London: Oxford University Press.
- Revay, Z. 2009. Determining Elemental Composition Using Prompt  $\gamma$  Activation Analysis. *Analytical Chemistry*, (81): 6851–6859.
- Rimmer, M., 2010: Investigating the treatment of chloride-infested archaeological iron objects. Unpublizierte PhD Thesis. Cardiff: University of Wales.
- Rinuy, A./ Schweizer, F., 1982: Entsalzung von Eisenfunden mit Alkalischer Sulfitlösung. Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 1, Band 15: 160-174.

- Scharff, W./Arnold, C./Gerwin, W./Huesman, I./ Menzel, K./Pötzsch, A./Tolksdorf-Lienemann, E./Tröller-Reimer, A., 2000: Schutz archäologischer Funde aus Metall vor immissionsbedingter Schädigung. Landesdenkmalamt Baden-Württemberg. Materialhefte zur Archäologie in Baden-Württemberg, Heft 57. Stuttgart: Theiss.
- Schmidt-Ott, K./Oswald, N., 2006: Neues zur Eisenentsalzung mit alkalischem Sulfit. VDR Beiträge zur Erhaltung von Kunst und Kulturgut Heft 2: 126-134.
- Schmutzler, B., 2012: Rettung vor dem Rost. Internationale Archäologie, Naturwissenschaft und Technologie Band 7. Rahden/ Westfalen: VML Verlag Marie Leidorf
- Schmutzler, B./ Eggert, G., 2011: Chloride calamities - Assessment of residual chloride analysis to compare iron desalination methods. In: P. Mardikian/C. Chemello/C. Watters/P. Hull: Metal 2010, Interim Meeting of ICOM-CC WG Metal, Charleston, South Carolina. Charleston: Clemson University. 24-31.
- Schmutzler, B. / Eggert, G., 2012: Das DBU-Projekt „Rettung vor dem Rost“ – Die Konservierung von Eisenfundmassen, in: F. Schlütter, S. Greiff und M. Prange (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2012*, metalla Sonderheft 5, 65-67
- Schmutzler, B./ Revay, Z./ Stieghorst, C., 2019: Desalination of Archaeological Iron Objects: Comparing the Effectiveness of Sodium Hydroxide Treatments. In: C. Chemello/ L. Brambilla/ E. Joseph: METAL 2019. ICOM-CC: 250-256.
- Selwyn, L./Argyropoulos, V., 2006: Chlorine Determination in Archaeological Wrought Iron by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Journal of the Canadian Association for Conservation* 31: 3-12.
- Turgoose, S., 1985: The Corrosion of Archeological Iron during Burial and Treatment. *Studies in Conservation* 30: 13-18.
- Van Lanschot, J./Mathiesen, T./Szalkay, C.D./Turgoose, S., 1994: Non-destructive electrochemical measurement of the stability of archaeological iron artifacts. In: Fourth international conference: non-destructive testing of works of art, Berlin, 3-8 October 1994, *Berichtsband 45/1*. Berlin: Dt. Ges. f. Zerst. Prüfung. 306-315.
- Walker, R., 1996: Stabilisation of marine iron artefacts. *British Corrosion Journal* 31(1): 69-71.
- Watkinson, D./ Rimmer, M./ Kasztovszky, B./ Kis, Z./ Maróti, B./ Szentmiklósi, L., 2014: The use of Neutron Analysis Techniques for detecting the concentration and distribution of chloride ions in archaeological iron. *Archaeometry* 56(2): 841-859
- Watkinson, D.E., M.B. Rimmer, and N.J. Emmerson. 2019. The influence of relative humidity and intrinsic chloride on post-excavation corrosion rates of archaeological wrought iron. *Studies in Conservation*. [https:// doi.org/10.1080/00393630.2018.1565006](https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1565006) .

## Anlagen

Slides zu den Präsentationen der Konferenzen

*22. Österreichische Tagung der RestauratorInnen für Archäologische Bodenfunde* in Linz 2018

*Metal 2019-Konferenz* der Metal WG des ICOM-CC in Neuchatel 2019

# „Besonderes Eise(r)n Bewahren“

BRITTA SCHMUTZLER

Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart // FH Erfurt

**22. Österreichische Tagung der RestauratorInnen für Archäologische  
Bodenfunde**

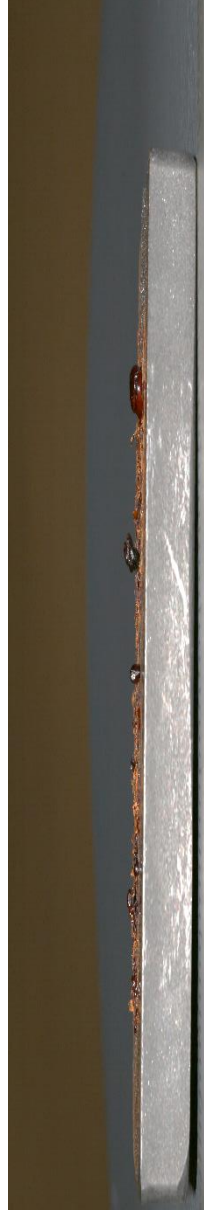
19. bis 21. September 2018 in Linz

# Die Entsalzung von Bodenfunden aus Eisen

- Forschung zu diesem Thema
  - Alt (Rathgen/ Plenderleith/ North/ Rinuy)
  - Neu (Watkinson/ Stawinoga/ Schmidt-Ott/ Drews/ Rimmer/ Remazeilles)
- Eigene Konservierungswissenschaftliche Forschung zu diesem Thema
  - Alt: „Rettung vor dem Rost“ (Dissertationsprojekt)
  - Neu: „Besonderes Eisen Bewahren“ (Post-Doc-Projekt)

Beide gefördert von der DBU Deutsche Bundesstiftung Umwelt Osnabrück  
Angesiedelt an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

# Akaganéit - Sprengkraft



# Entsalzungsvarianten

## Alkali-Sulfit-Methode nach North/Pearson 1975

- Mit stark alkalischen Lösungen: NaOH 0,5 mol/l & Sulfit 0,5 mol/l & Erwärmen auf 50 – 70 °C
- Monatelange Bäder bei marinen Funden
- Auswaschen der Badlösung + Trocknen
- Funde deutlich stabilisiert gegen Nachkorrosion



## Kaltentsalzung // Rettung vor dem Rost

- Mit stark alkalischen Lösungen: NaOH 0,5 mol/l (& Sulfit 0,5 mol/l) (Erwärmung vs. kalt)
- 3 \* 3 Wochen Badlösungen, je nach Cl-Belastung des Bodenfunds
- Auswaschen der Badlösung + Trocknen
- Funde deutlich stabilisiert gegen Nachkorrosion





# RETTUNG VOR DEM ROST

- Wegen Fundmassen speziell für Massenfunde aus Eisen konzipiert
- Umfangreiche Experimente an Originalen
- Umfangreiche Restchloridanalysen mit Statistik
- Verschiedene Entsalzungsvarianten vergleichend untersucht



... Aber:

- Immer Restchlorid nach der Entsalzung vorhanden.
- Wie relevant ist das für die Auslösung neuer Nachkorrosion?
- Wie kann man den Rest doch noch entfernen?



# BESONDERES EISE(R)N BEWAHREN

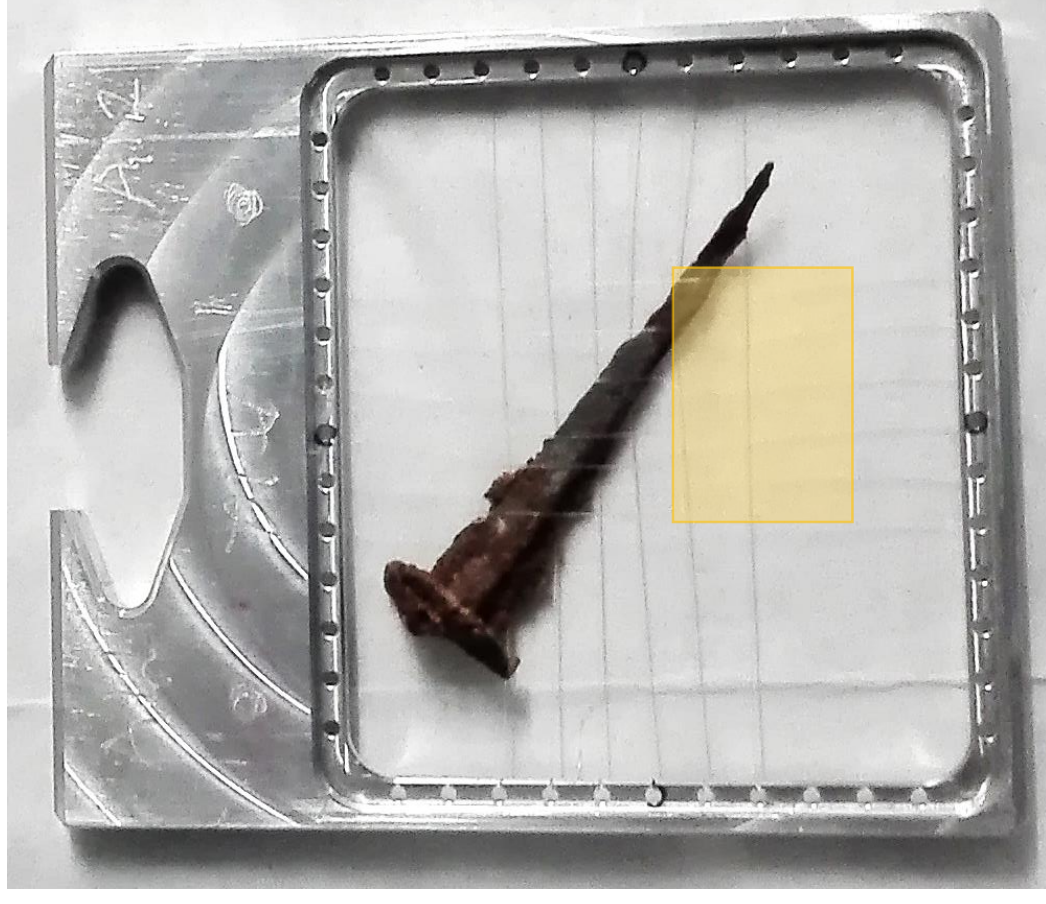
- Zerstörungsfreie Chloridanalytik per PGAA (TU München FRM II)
- Zerstörungsfreie Messung der Korrosionsrate durch Sauerstoffverbrauch im geschlossenen Volumen
- Drastischere Entsalzungsvarianten, z.B. Natronlauge und Ultraschall, auf 70 °C erhitzte Natronlauge und 2molare Natronlauge

# Methodentest PGAA

- Kontrollgruppe: n=12 Nägel (0 treatment, 3 Messungen des identischen Bereichs einer Probe)

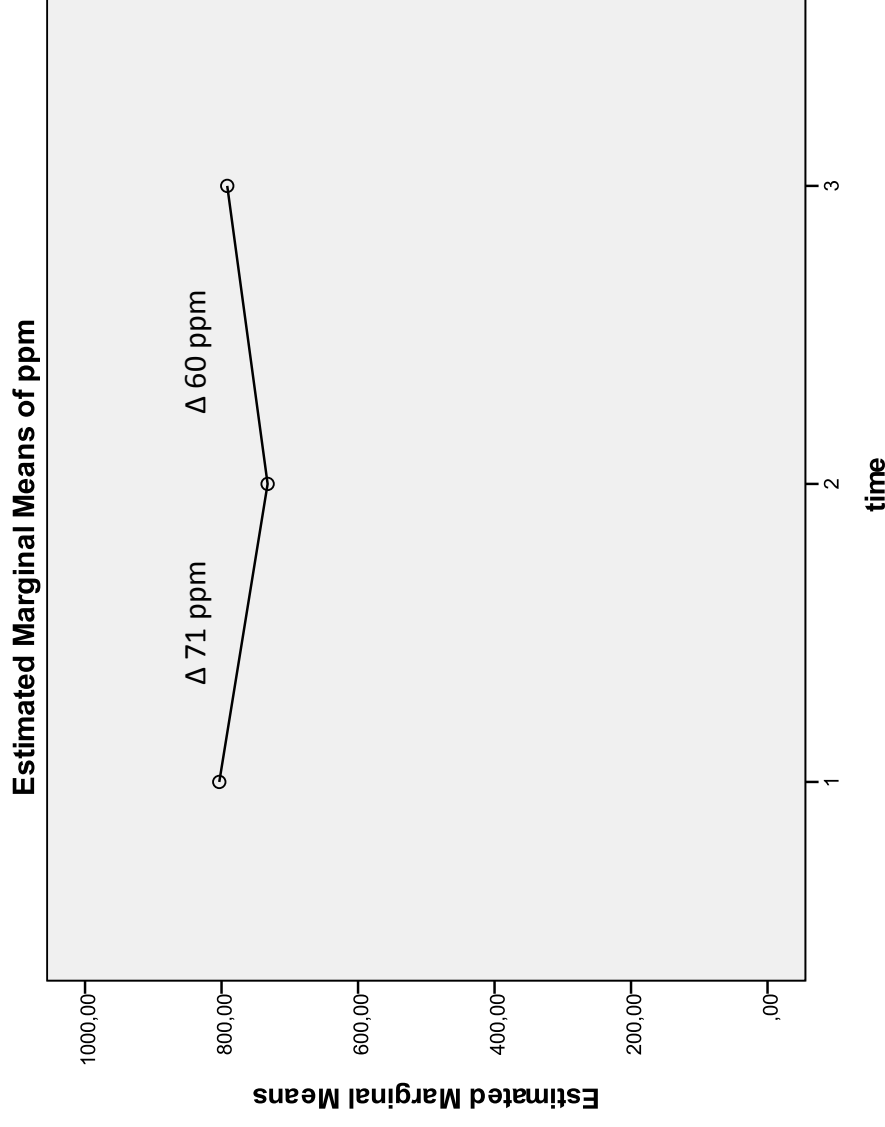


- Heterogenes Probenmaterial, zufällig zugeteilt (e.g. max 1580 ppm Cl, min 360 ppm, mean 803 ppm, STABW 413 ppm, VARKOEFF 51 %)
- Al-Rahmen mit PTFE Bespannung
- Photographische Dokumentation

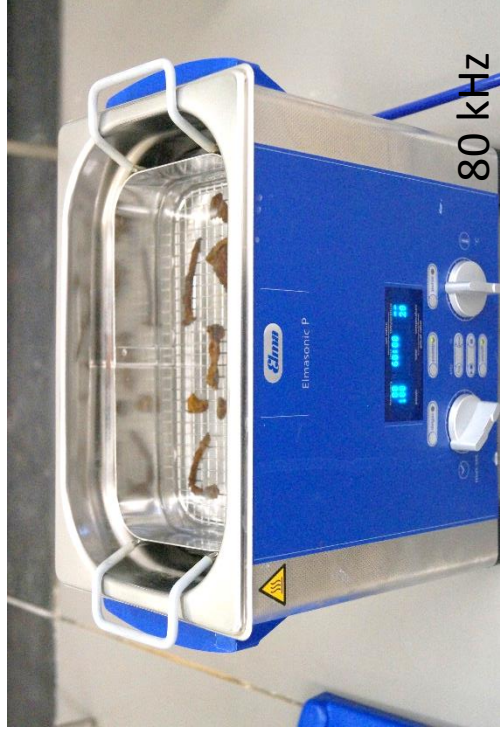


# Ergebnisse Methodentest PGAA

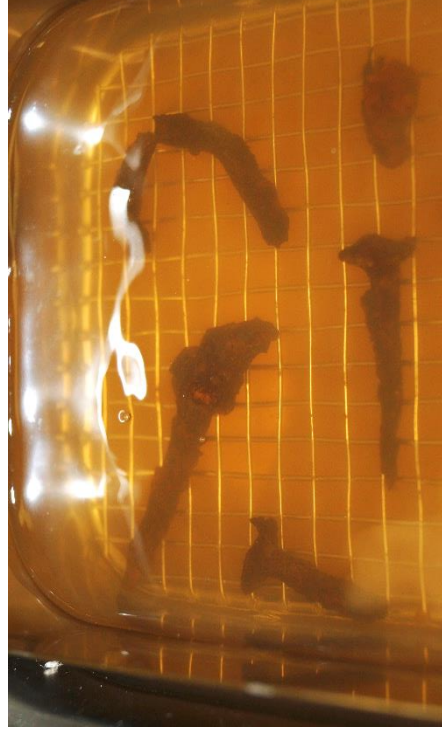
- Messung: Chlor in ppm
- Kein statistisch signifikanter Unterschied ( $p > 0.05$ ) zwischen measurement  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$
- Trotz Verlust von Korrosionsprodukten durch handling/Montage und Verwendung neuer Messrahmen mitten im Projekt!



# Entsalzungsexperimente



- Entsalzung in 0.5 mol/L sodium hydroxide/ 25 °C (n=35)
- vs. 0.5 mol/L sodium hydroxide + Ultraschallanwendung (n=24)
  - vs. 0.5 mol/L sodium hydroxide + Hitze (70 °C) (n=17)
  - vs. 2 mol/L sodium hydroxide (n=20)
- Standard Behandlg. beträgt **9 Wochen** (0.5 mol/L NaOH / 25 °C & 2 mol/L NaOH/ 25 °C)
- Erhitzen (70 °C) und Ultraschallanwendung braucht **3 Tage**

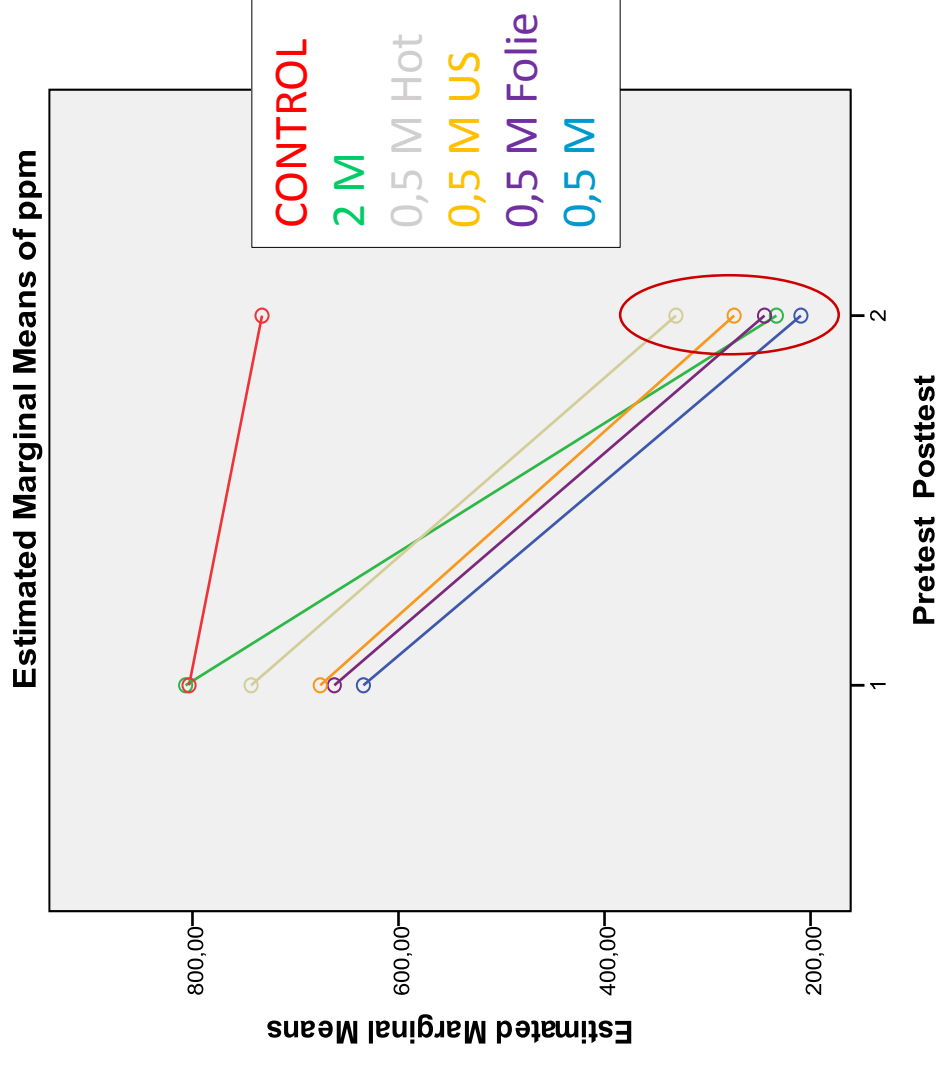


# Ergebnisse Entsalzungsversuche

- Alle Lösungen mit NaOH senken den Chloridgehalt stat. signifikant ( $p < 0.05$ ) im Vergleich zur **Kontrollgruppe** (bleibt stabil)
- Zwischen den Konservierungsvarianten mit 0,5 molarer Lauge gibt es keinen statistisch signifikanten Unterschied
- **2 mol/L** NaOH entsalzt signifikant besser als 0,5 molare Lauge ( $p < 0.05$ )

→ 70 °C-Erhitzen und  
Ultraschallanwendung wurden innerhalb  
3 Tage durchgeführt

→ Alle Restchlorid!!



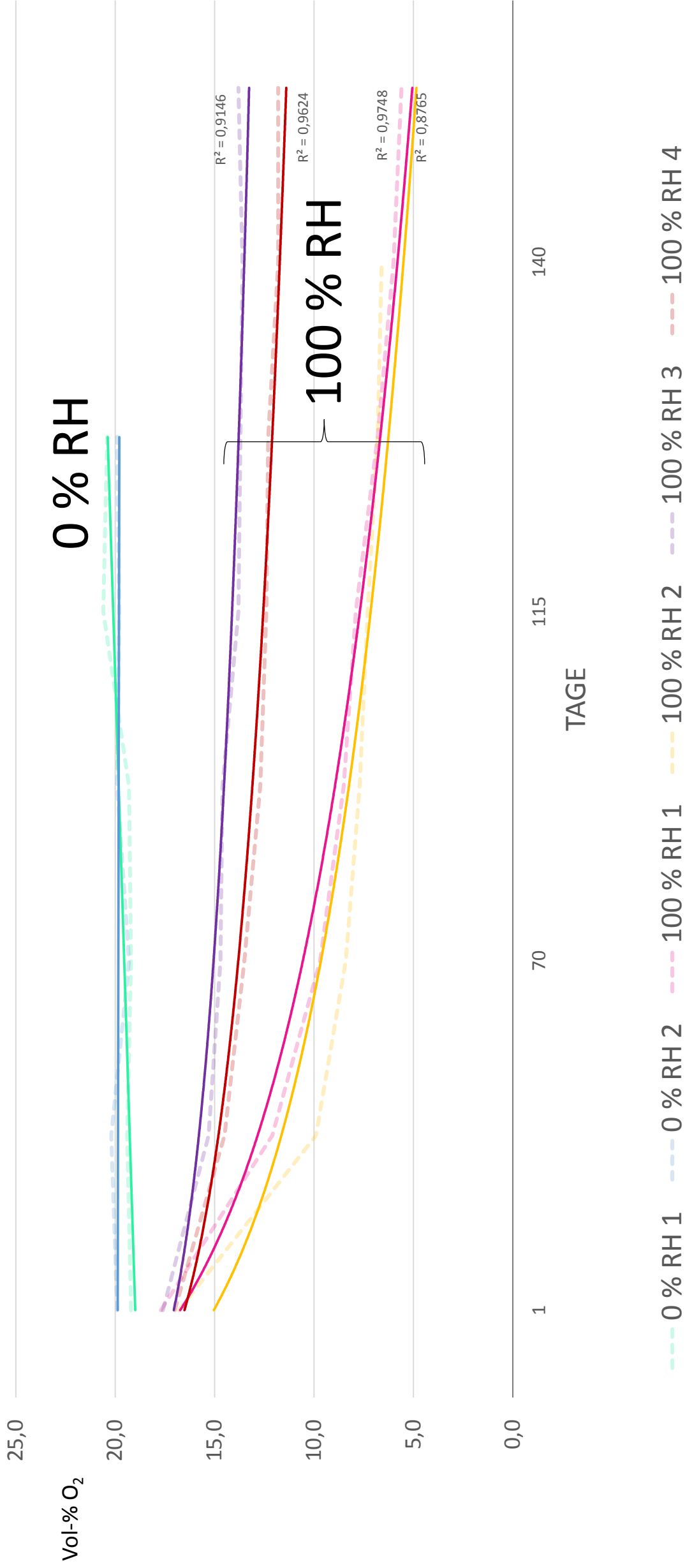
# Sauerstoffverbrauch



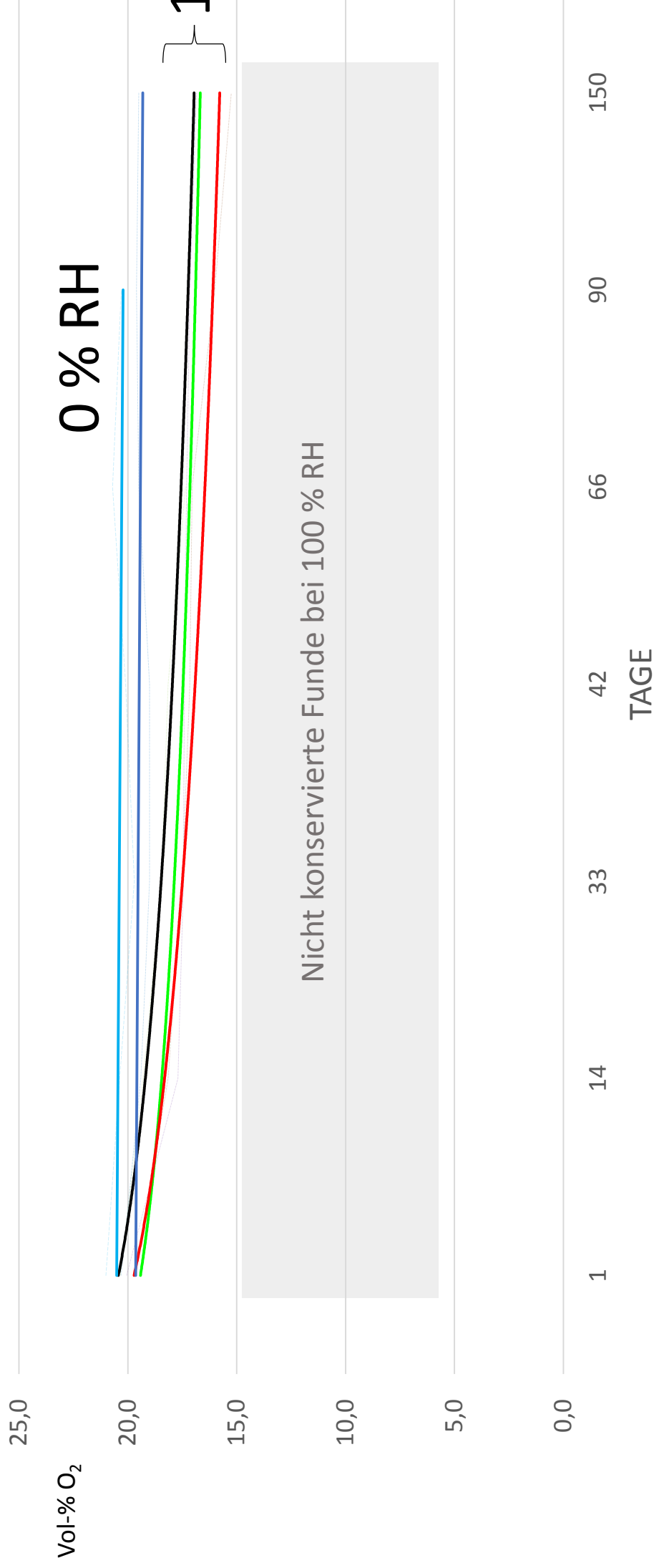
Sauerstoffmessung in Lösungen und Gasmischen



# Nicht konservierte Funde bei 0 % RH vs. 100 % RH

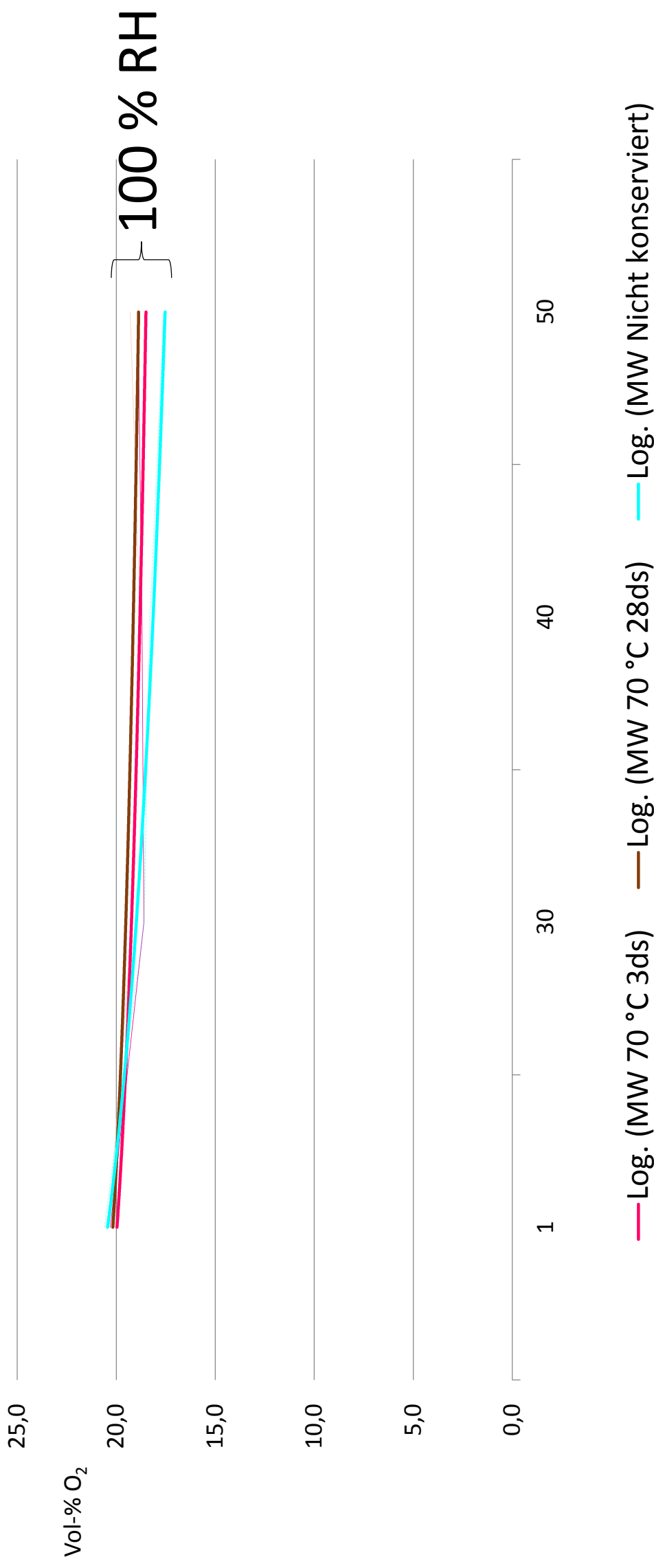


# Konservierte Funde bei 0 % RH vs. 100 % RH



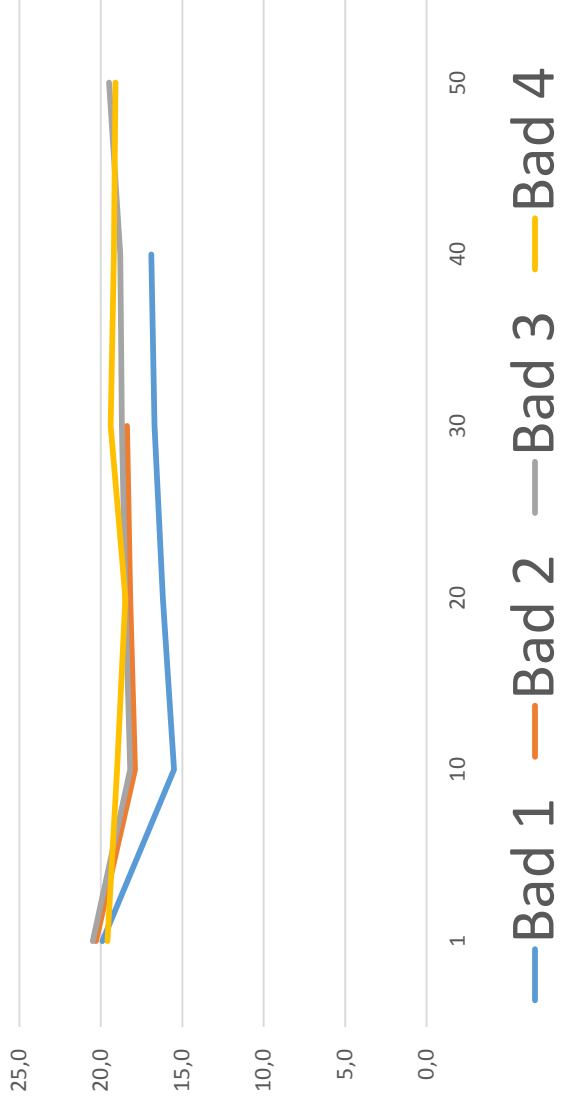
— Log. (0,5M MW) — Log. (2M MW) — Log. (0,5 US MW) — Linear (0,5M 0 % RH) — Linear (2M 0 % RH)

# Heiße Lauge: 3 Tage vs. 28 Tage

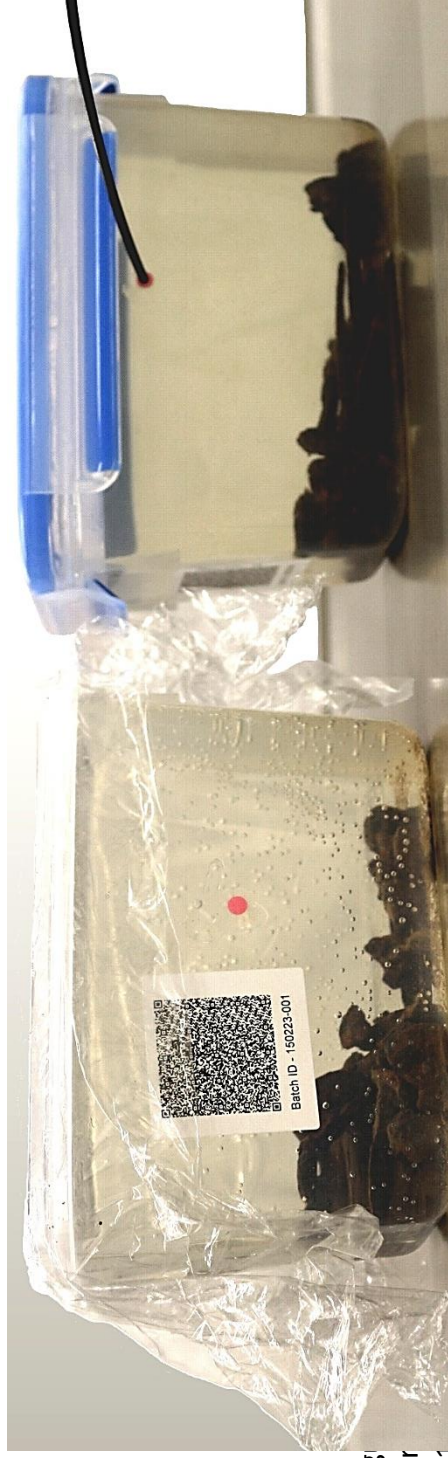
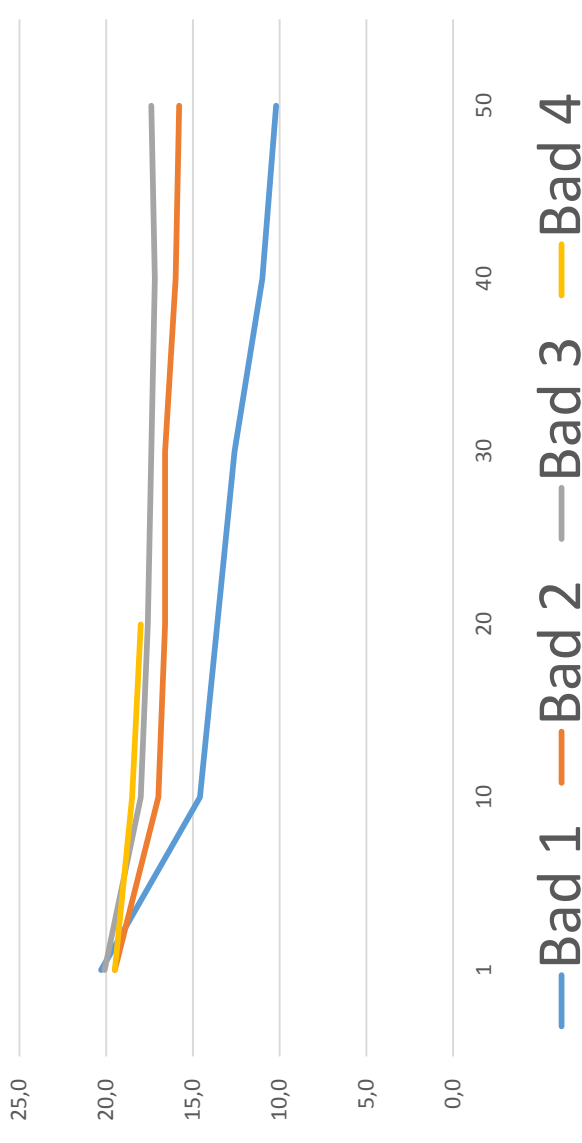


# Kalte Lauge: Sauerstoffgehalt bei der Entsalzung

## Lauge Folie



## Lauge Deckel



# Schlussfolgerung

- PGAA für Konservierungswissenschaften geeignet, da zerstörungsfrei, reproduzierbar, wiederholbar
- Limitierter Zugang/ Wenige Einrichtungen/ Probengröße/ Montage kompliziert
- Sauerstoffmessung ermöglicht Ermittlung einer komplementären, qualitativen Tendenz zur Stabilisierung von Eisenobjekten
- 2 mol/L NaOH für Besonderes – Bedenken wegen Auflösung ?
- Ultraschallanwendung und Erhitzen beschleunigt → Überwachung und Equipment ! → Beschleunigung: Relevant für Transport und Ausstellung

# DANKSAGUNG

---

- LAD Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg // Dipl.-Rest. N. Ebinger-Rist
- SABK Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart // Prof. Dr. G. Eggert und Ingo Friedl
- Christian STIEGHORST / Zsolt REVAY / Petra KUDEJOVA (MLZ/TUM)
- TU Kaiserslautern // Prof. Dr. G. Hornung & Dr. H. Hemm // Prof. Dr. Jochen Mayerl

**DANKE...**

**... FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT!**

# Desalination of Archaeological Iron Objects:

---

## Comparing the Effectiveness of Sodium Hydroxide Treatments

Britta SCHMUTZLER /

Zsolt REVAY /Christian STIEGHORST

Metal 2019

9th interim meeting of the ICOM-CC Metals Working Group  
Neuchâtel

# General Problems

- Objects of iron become chloride infested during burial in the soil or the sea water
- **Post Excavation Corrosion (PEC)**, e.g. in the storage, exhibition or during transport





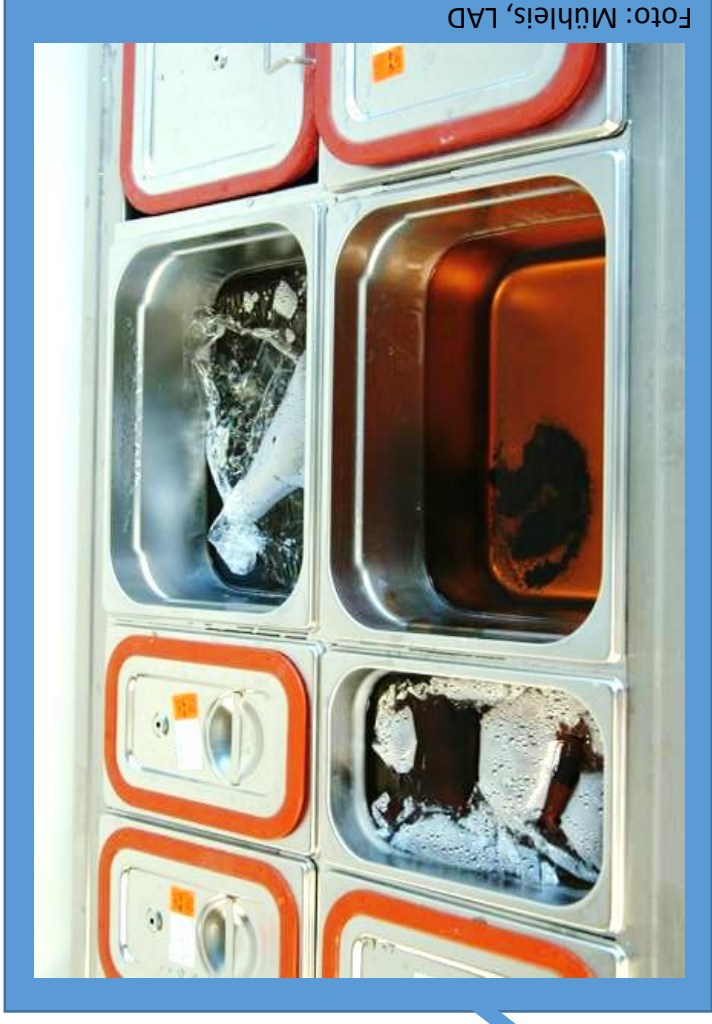
# General Problems

- post excavation corrosion problems published in 1882 (!)
- ~ 120 years of conservation research resulted in many approaches
- passive measures like climate control (dry, cool, deep freeze storage) result in delay of PEC only



# Conservation approaches

- Goal: elimination of Chlorine
- Routine treatment: Desalination in alkaline solutions for objects from the sea and the soil
- supported by several measures
  - cathodic polarisation;
  - high pressure + high temperature
  - chemical deaeration by sodium sulphite + heating, so called „Alkaline sulphite method“);



# Conservation Science at the SABK

- esp. in the Preservation of Cultural Heritage:  
Restrictions in time, budget and personnel
- Effective treatment methods are needed – but which one is the best??
- Research focus at the SABK
- first research project „Saving from Rust“ (funded by DBU/Osnabrück/Germany) for **masses of iron objects. One result:**  
**Always residual chloride** – what are the consequences?



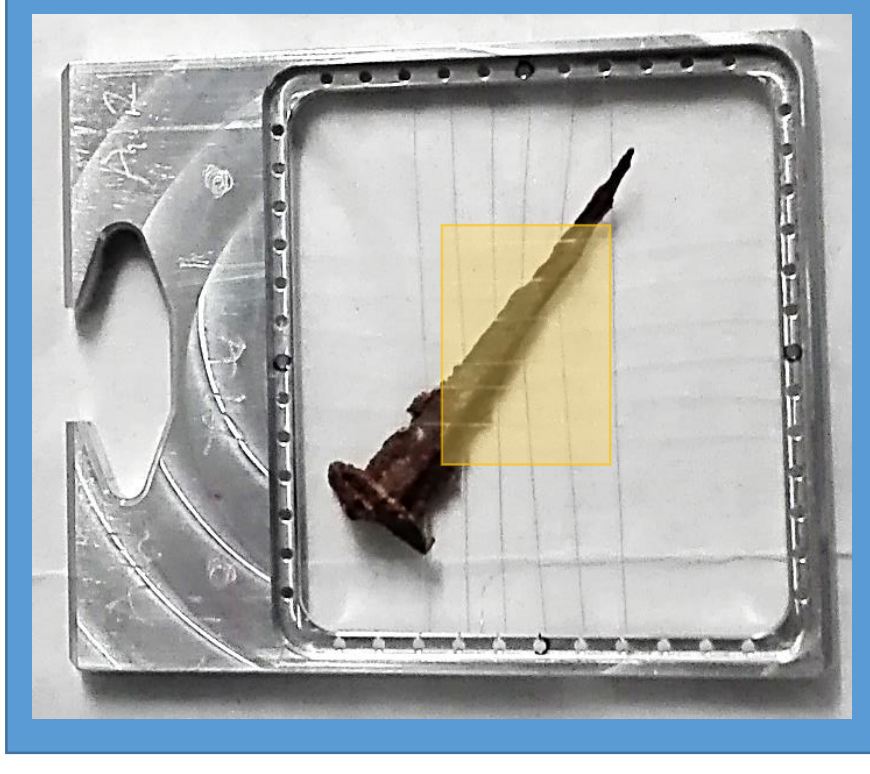
Fotos: Mühleis, LAD

# 2<sup>nd</sup> Research Project „Eisern bewahren“

- Funded by DBU/Osnabrück/Germany // 3 years
  - Stabilisation of singular iron objects, allowing **every effort** in conservation and analytics
  - Testing of PGA Analysis for serial measurements of archaeological sample material for two-point-measurement before and after conservation treatment
- Conducted at TUM Heinz Maier-Leibnitz Zentrum Munich
- Standard desalination solution was 0.5 mol/L sodium hydroxide/ 25 °C / 100 g objects in 1L treatment solution (~ 10 – 13 nails)

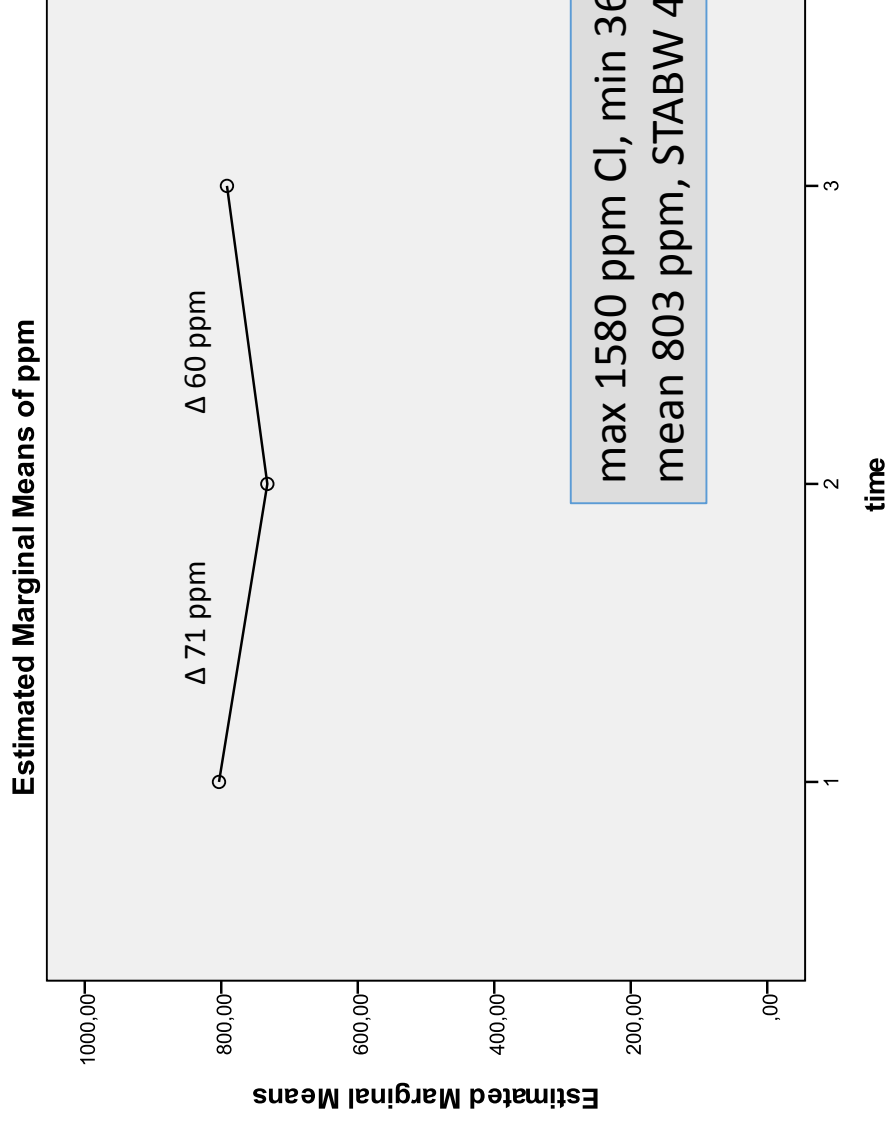
# Test of Mounting Strategy for PGAA

- Control group n=12 nails (no treatment, 3 measurements of the same area of the sample)
- Al rims with PTFE lining
- Photographical documentation
- Heterogeneous sample material, selected by random

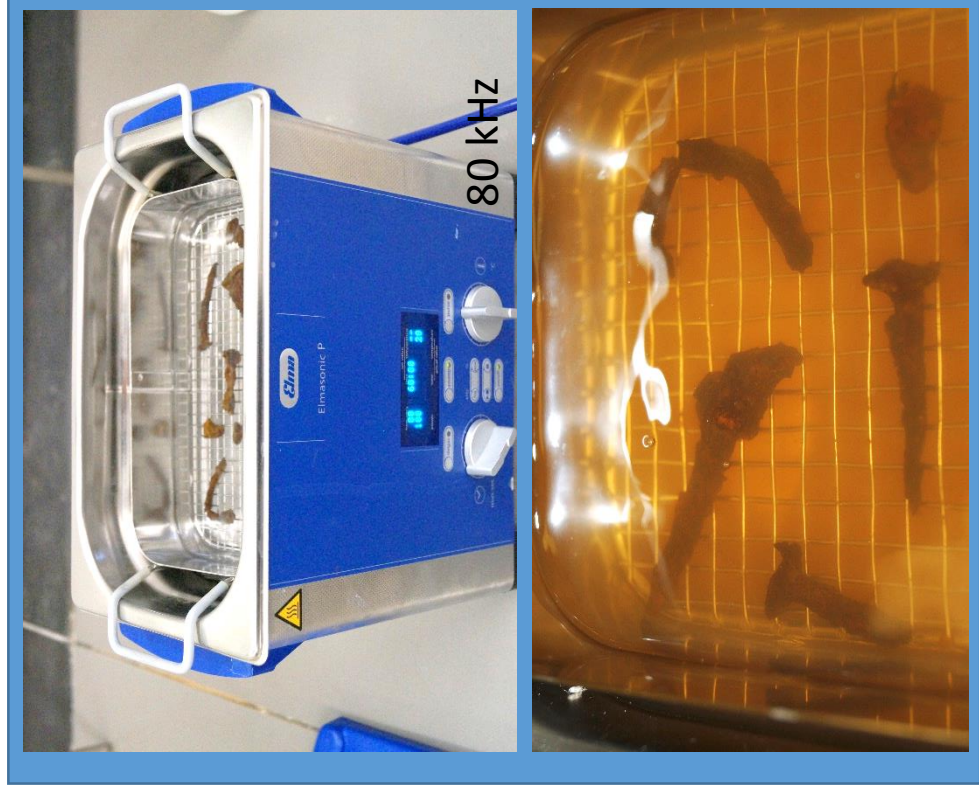


# Test of Mounting Strategy for PGAA

- Measurement: Chlorine in ppm
- No statistical significant difference ( $p > 0.05$ ) between measurement  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$
- Despite loss of corrosion products through handling/mounting and change of rim size/batch holder !



# Desalination Experiments

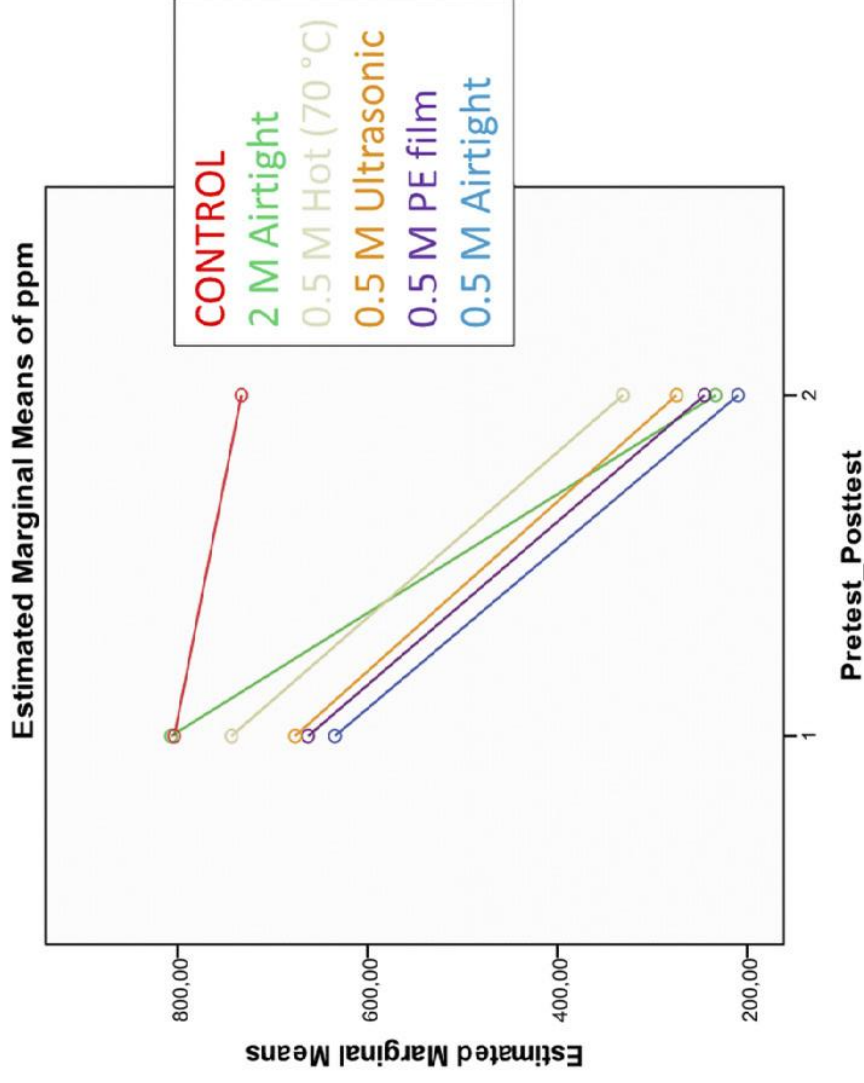


# Desalination Experiments

| n  | [OH <sup>-</sup> ] | Temp  | Variable     | No. of baths | Duration of bath | Duration of desalination | Comment  |
|----|--------------------|-------|--------------|--------------|------------------|--------------------------|--|
| 20 | 2 mol/L            | 25 °C | Airtight     | 3            | 3 weeks          | 9 weeks                  |  |
| 17 | 0.5 mol/L          | 70 °C | Not airtight | 3            | 24 h             | 3 days                   | Each day 5 hours heating, cooling down over night              |
| 24 | 0.5 mol/L          | 70 °C | Ultrasonic   | 3            | 24 h             | 3 days                   | Each day 5 hours ultrasonic treatment, cooling down over night |
| 20 | 0.5 mol/L          | 25 °C | PE film      | 3            | 3 weeks          | 9 weeks                  |  |
| 35 | 0.5 mol/L          | 25 °C | Airtight     | 3            | 3 weeks          | 9 weeks                  |  |

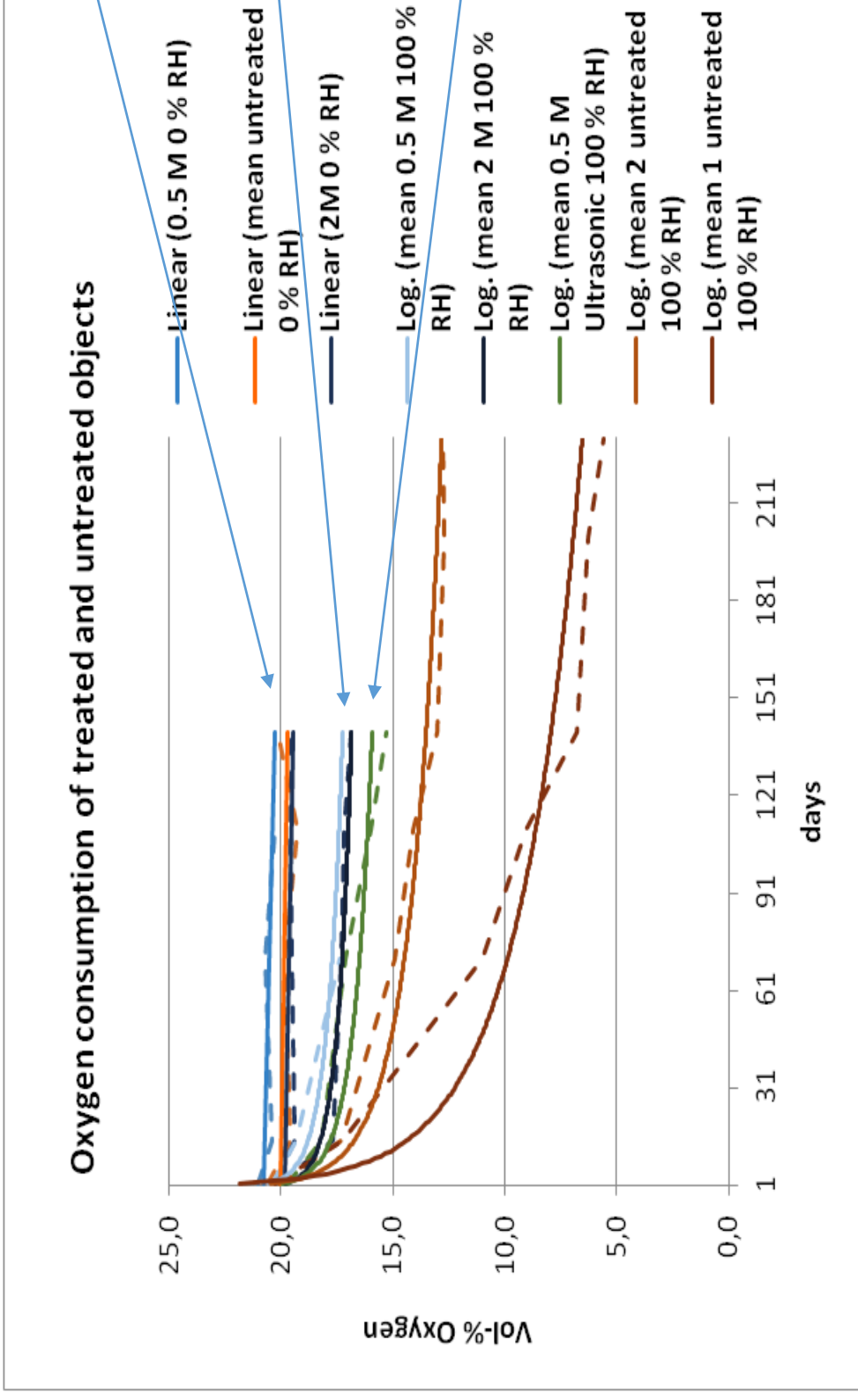


# Results & Discussion „Treated samples“



- All treatments were effective at removing chloride, in comparison to the control group (remains stable)
- all 0.5 mol/L NaOH solutions showed the same desalination effectiveness
- the 2 mol/L NaOH desalinated significantly better statistically → higher starting point? end mean concentration of chloride was similar to the other solutions
- high pH of the 2.0 mol/L NaOH solutions risks dissolving oxides or oxyhydroxides
- risk of objects disintegration by using ultrasonic treatment
- airtight and loosely covered solutions (0.5 M vs. 0.5 M PE film) show the same end point
- chloride values in iron objects have to be analysed by complementary methods for assessing the accuracy and reproducibility of PGAA

# Oxygen consumption



treated and untreated nails corrode little in low relative humidity conditions

nails treated with 2 mol/L and 0.5 mol/L NaOH solutions produce a similar consumption end point

200–300 ppm chloride produces approximately the same reduction in corrosion rate.

# Discussion

- high pH of the 2.0 mol/L NaOH solutions risks dissolving oxides or oxyhydroxides
- risk of objects disintegration by using ultrasonic treatment
- chloride values in iron objects have to be analysed by complementary methods for assessing the accuracy and reproducibility of PGAA for absolute values

# Conclusion

---

- sodium hydroxide solutions reduced chloride levels in archaeological iron objects to values in the region of 200–300 ppm
- For speeding up, ultrasonic and 70°C treatment solutions of 0.5 mol/L NaOH can be used with caution/monitoring
- the chloride content is determined only locally for discrete areas by the chosen test design, which means that total chloride concentrations within objects will be unknown
- limited access/ only few facilities/ sample size relevant / mounting difficult, but
- Non-destructive, repeatable, reproducible
  - PGAA is well suitable for the analysis of cultural heritage objects to be conserved

# Conclusion / Resumee

Freedom in your choice – dependent from objects(s)

- cold
- hot
- ultrasonic
- alkaline sulphite

Just do it

# Acknowledgements

---

- TU Kaiserslautern/TU Chemnitz // Prof. Dr. Jochen Mayerl
- TU Kaiserslautern // Prof. Dr. G. Hornung
- LAD Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg // Dipl.-Rest. N. Ebinger-Rist
- SABK Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart // Prof. Dr. G. Eggert

**THANKS...**

**... FOR YOUR ATTENTION!**