

Rust never sleeps: Mineralogisch-chemische Untersuchung von Korrosionsprodukten an archäologischen Eisenobjekten

*Wagner, Simon (Universität Innsbruck, Innsbruck, AUT);
Heck, Pierre (Universität Innsbruck, Innsbruck, AUT);
Tropper, Peter (Universität Innsbruck, Innsbruck, AUT);
Töchterle, Ulrike (Universität Innsbruck, Innsbruck, AUT);
Angerer, Thomas (Universität Innsbruck, Innsbruck, AUT);
Joachim, Bastian (Universität Innsbruck, Innsbruck, AUT)*

Schon seit langer Zeit stellt die Restaurierung von Eisenobjekten ein großes Problem in den archäologischen Wissenschaften dar. Die Probleme treten dabei ab dem Zeitpunkt der Freilegung des Artefakts auf, da hierbei die Umweltbedingungen der Eisenobjekte drastisch verändert werden. Dadurch entstehen mehrere unterschiedliche Korrosionsprodukte, wie zum Beispiel Magnetit, Hämatit und Lepidokrokit oder Akaganeit. Akaganeit, mit der Formel $\beta\text{-FeOOH}$, ist dabei die problematischste Phase, weil die Bildung mit einer Volumenzunahme verbunden ist, was wiederum in einer Abplatzung von Schollen resultiert und in der sukzessiven Zerstörung des Objekts endet. Um die Ausbildung dieser Phase zu unterbinden und somit dieses Problem lösen zu können, wurde eine Versuchsreihe an archäologischen Eisenobjekten gestartet, in der man verschiedene Lagerungs- und Verpackungsmethoden an Eisenobjekten mehrere Monate testen konnte. Um die einzelnen Korrosionsphasen zu bestimmen, wurden die Proben anschließend mittels mineralogischer Analysemethoden auf deren Zusammensetzung untersucht. Zum Einsatz kamen dabei die Elektronenstrahlmikrosonde, die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse, die Raman-Spektroskopie und die Pulverdiffraktometrie.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Bildung der unterschiedlichen Phasen auch der pH-Wert eine große Rolle spielt und aufgrund der beobachteten Mineralparagenesen (Akaganeit vs. $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) im gesamten Bereich des Eisenobjekts kein konstanter pH- und Eh-Wert herrscht. Deshalb lässt sich von lokalen Schwankungen im 10er μm -Bereich dieser beiden Werte an den Bildungsorten der unterschiedlichen Korrosionsphasen ausgehen. Auch die Verfügbarkeit von anderen ionischen Spezies wie SO_4^{2-} , Cl^- und CO_3^{2-} divergiert in der Probe, so dass sich die Minerale Schwertmannit ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Siderit (FeCO_3) und sogar Chukanovit ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) bilden. Besonders das Vorkommen der Karbonatphasen zeigt, dass es neben oxidischen auch anoxische Milieus gibt. Die große Inhomogenität der einzelnen Lagen innerhalb der Korrosionsschicht lässt auf lokalen Änderungen von Parametern wie pH, $f\text{S}_2$, $f\text{O}_2$ und Cl-Gehalten im 10er μm -Bereich schließen. Dies führt zu einer sehr komplexen Struktur der Korrosionsschicht für deren detailliertes Verständnis zahlreiche weiterführende Untersuchungen notwendig sind.

Zusammenfassend lässt sich jedoch sagen, dass die Bildung der Chloridphasen bereits im Boden stattfindet und sich dadurch nicht verhindern lässt. Es ist nur möglich das Fortschreiten der Oxidation von $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ zu $\beta\text{-FeOOH}$ entweder mit Verpackungsmethoden, die eine möglichst geringe Sauerstoffzufuhr gewährleisten, zu verlangsamen oder durch sofortiges Einlegen in eine Natriumsulfidlösung die Chloridphasen nahezu gänzlich zu entfernen. Bei der letzten Methode gilt jedoch zu beachten, dass diese nur an Eisenobjekten ohne Tauschierungen, also ohne Verzierungen mit anderen Metallen, durchgeführt werden darf.