

Salzschäden an Kulturgütern

Stand des Wissens und Forschungsdefizite

Ergebnisse des DBU Workshops im Februar 2008
in Osnabrück

Herausgeber: Hans-Jürgen Schwarz, Michael Steiger



Impressum

Herausgeber: Hans-Jürgen Schwarz, Michael Steiger

Gestaltung: Ri-Con/ Research in Conservation
Richard-Wagner Straße 9
30177 Hannover

Umschlagsfoto: Hans-Jürgen Schwarz

Diese Broschüre wurde hergestellt mit Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt im Rahmen des Förderprojektes Az.: 25937-45

Hannover, September 2009

ISBN 978-3-00-028965-1

3 Salze im Museum und in der Archäologie

Stefan Brüggerhoff*, Gerhard Eggert**, Stefan Simon***

* Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Herner Straße 45, 44787 Bochum,

** Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Am Weißenhof 1, 70191 Stuttgart

*** Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor, Schloßstraße 1A, 14059 Berlin

3.1 Das Museum – Salzeinflüsse auf Hülle und Objekte

Der vorliegende Beitrag greift den für die erörterte Salzthematik speziellen Fall eines Museumsgebäudes mit den darin befindlichen Exponaten auf. Er gliedert sich in die Ausführungen zur Gebäudehülle, deren Behandlung bei salzbelasteten Bauten durchaus einen Sonderfall für Sanierungsüberlegungen darstellen kann, sowie in eine Beschreibung der Problemstellungen, die bei Museumsobjekten durch oder im Hinblick auf eine Salzbelastung auftreten können. Damit wird hier ein sehr breites Spektrum von Fragen und Lösungsansätzen angesprochen, die wegen des begrenzten Platzes jeweils nur kurz angerissen und an wenigen Beispielen deutlich gemacht werden können. Eine aufeinander aufbauende Darstellung ist nicht möglich, alle Autoren haben unabhängig von einander einen der oben genannten Teilaspekte behandelt.

Das Museumsgebäude erhält seine besondere Bedeutung im Umgang mit Salzschäden dadurch, dass es häufig selbst Denkmal und doch Nutzbau ist. Auf diese Doppelfunktion muss bei der Schadensbehandlung Rücksicht genommen und ein vertretbarer Kompromiss gefunden werden. Am Beispiel der Umnutzung eines ehemaligen Klosters werden einige Aspekte dieser Problematik angesprochen und dabei das „Spannungsfeld“ Denkmal - Museum erläutert.

Nach ICOM-Definition hat ein Museum als Grundaufgaben u. a. die Aspekte „Sammeln“ und „Bewahren“ zu erfüllen. So werden viele Häuser vor die Aufgabe gestellt mit salzbelasteten Objekten, häufig aus archäologischen Grabungen stammend, umzugehen und diese für eine langfristige Deponierung oder Ausstellung zu stabilisieren und sie zu erhalten. Der vorliegende Beitrag zeigt am Beispiel von porösen mineralischen Objekten vor allem aber bei Metallen, welche Effekte auftreten können und welche Behandlungsmethoden dafür bereit stehen.

Abschließend wird ein Thema angesprochen, dass im Rahmen der Präventiven Konservierung eine immer größere Bedeutung erhält. Die Aufbewahrung im Museum, sei es Depot oder Ausstellung, birgt neue Gefahren einer möglichen

Belastung mit Stoffen, die zu einer schädigenden Salzbildung in oder auf dem Objekt führen können. Der vorliegende Beitrag gibt eine kurze Übersicht, welche Schadstoffe hier berücksichtigt werden müssen, nennt Quellen im Museum (Bau-Dekorations- und Konstruktionsmaterialien) und erläutert die Schadenseffekte an Hand von Beispielen.

3.2 Salzbelastung des Museumsgebäudes

Autor: Stefan Brüggerhoff

Die Belastung eines Museumsgebäudes mit Salzen stellt einen Sonderfall beim Umgang mit salzbelasteten Bauwerken dar. In einer Reihe von Fällen stehen hier die denkmalpflegerische Bedeutung des Objektes und seine Nutzung in einem Gegensatz. In der Tagung „Form und Funktion - Museen des 21. Jahrhunderts in historischen Bauten“ (veranstaltet 2008 von der TU Dresden; <http://tu-dresden.de/veranstaltungen/termin/?id=N48fccbad5fc24>) ist diese Problematik der unterschiedlichen Interessen grundsätzlich beleuchtet worden. Häufig haben die handelnden Personen (Denkmalpfleger versus Kuratoren/ Museumsfachleute) unterschiedliche Interessen und tragen daher eine Kontroverse aus. So sind durchaus Kommentare zu hören, wie etwa: „Wir dachten mit der Nutzung eines Objektes als Museum die Lösung für seine Erhaltung gefunden zu haben. Allerdings müssen wir nun feststellen, dass wir uns mit den Museumsleuten viele neue Probleme geschaffen haben.“

Bei der Behandlung von Salzschäden an Baudenkmalern (wie in Kapitel 2 dieses Buches beschrieben) steht die Erhaltung der Bausubstanz im Vordergrund. Das Objekt ist „einziges und wichtigstes“ Ausstellungsstück in diesem System. Die Behandlung, vor allem aber Bekämpfung einer Salzbelastung wird durch geeignete Maßnahmen angestrebt. Dies muss nicht immer heißen, dass eine Entsalzung angestrebt wird. Auch Umgebungsbedingungen können auf die Erhaltung abgestellt werden, um hier die Beeinträchtigung der zu schützenden originalen Bausubstanz zu minimieren.

Ein Museumsgebäude stellt dagegen vor allem die Hülle für die darin befindlichen Objekte dar und muss zudem Besucherwünsche erfüllen. Die Anforderungen, die durch die ausgestellten Objekte gegeben sein können, haben – bedingt durch die Fülle an möglichen Materialien und/ oder Erhaltungszuständen – eine enorme Bandbreite. Angestrebte Feuchtegehalte in der Raumluft können von möglichst trocken (Metall) bis zu bestimmten höheren Luftfeuchten bei Hölzern rangieren. Betrachtet man diese Museumsanforderung, besteht ein Problem darin, die Feuchte der Raumluft so zu steuern, dass in den Mauern des Objektes enthaltene Salze möglichst im kristallinen Zustand gehalten und an der Auflösung und Rekristalli-

sation gehindert werden. Die Unterbringung von Exponaten in individuell Feuchte-regulierten Vitrinen stellt hier eine Lösung dar. Schon Rathgen schlug eine „luftdichte“ Vitrine vor (Abb. 8). Allerdings ist eine moderne Feuchte-regulierte Vitrinenlösung aufwendiger und, falls technischen Lösungen der Vorzug gegeben wird, teurer als die Regelung der gesamten Raumluft. Auch die Inszenierung der Objekte kann gegen eine Vitrinenlösung sprechen.

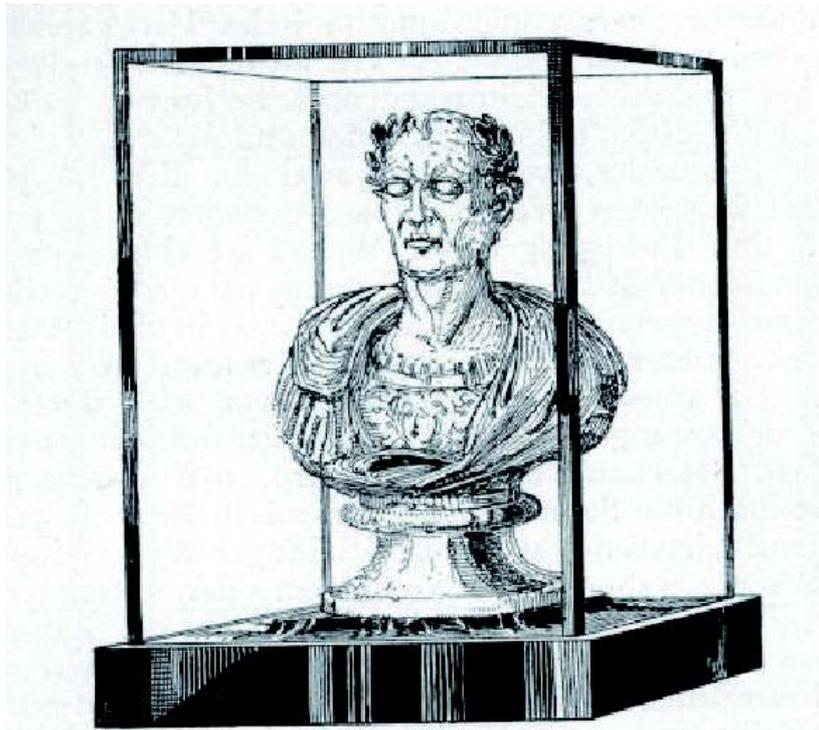


Abbildung 8: Entwurf einer „luftdichten Vitrine“ durch Friedrich Rathgen, 1926 (entnommen aus RATHGEN, 1926)

Im Hinblick auf die Klimatisierung in den Museen besteht sowieso ein beträchtlicher Diskussionsbedarf. Mit der fortschreitenden Verbesserung von Klimaanlageanlagen hat sich das Gefühl breit gemacht, wenn Schwankungsbreiten um $\pm 5\%$ RF gut und akzeptabel seien, dann müssten 3 oder 2 % unweigerlich noch „besser“ sein (BROWN und ROSE, 1997), - eine trügerische Schlussfolgerung vor allem vor dem Hintergrund, dass es viel zu wenige Studien über die Wechselwirkung von Umgebungsbedingungen mit Materialien, Objekten und Sammlungen gibt (ERHARDT und MECKLENBURG, 1994; ERHARDT et al., 1995). Fakt ist auch, dass mit einer stärkeren Kontrolle der klimatischen Umgebungsbedingungen ein exponentieller Anstieg der Unterhaltskosten einher geht. Noch gar nicht berücksichtigt sind dabei die Kosten der Erstellung und Einrichtung, die der Pflege, Wartung und Reparaturen, des notwendigen Fachpersonals und dessen Fort- und Weiterbildung. Eine eindeutige Lösung ist hier bisher nicht in Sicht.

Ein weiterer wichtiger Faktor im Wechselspiel „Denkmal – Ausstellung“ ist der Besucher. Akzeptiert er in einem „begehbaren Objekt“ häufig noch das (bewusste)

Fehlen einer Heizung, so ist dies dem Besucher in einem Museumsgebäude (mit der dazwischen geschalteten Meinung der Museumsmannschaft) kaum noch zuzumuten. Hier wird die behagliche Temperatur (wenn nicht durch die Ausstellungsstücke eingeschränkt) angestrebt. Auch damit werden Optionen der Beeinflussung ohne Eingriffe in das Wandmaterial selbst erschwert. Neben dem Besucher sind auch die Beschäftigten des Museums zu berücksichtigen. Da diese sich zumeist über das ganze Jahr täglich im Objekt mit seinen wechselnden jahreszeitlichen Bedingungen aufhalten müssen, drängen sie auf eine Anhebung der „Behaglichkeit“ - durchaus im Widerspruch zu einer Substanz erhaltenden Innenklimagestaltung. Präventive Konservierungsmaßnahmen (durch Steuerung des Innenklimas) werden daher meist durch radikalere Sanierung des Objektes vor dem Einzug des Museums ersetzt.



Abbildung 9: Treppenaufgang des Guardianhauses, Pommersches Landesmuseum Greifswald, vor der Restaurierung (Foto: Franz Moll, ars restauro)

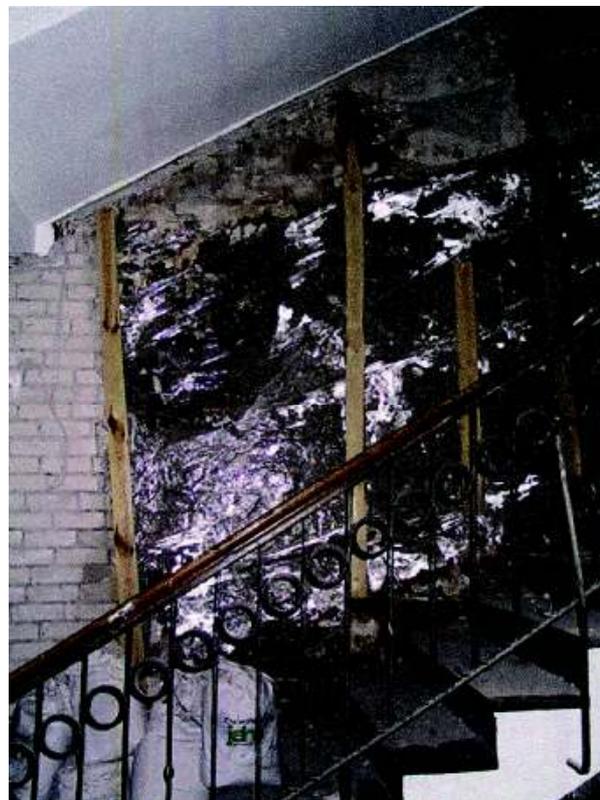


Abbildung 10: Treppenaufgang des Guardianhauses, Pommersches Landesmuseum Greifswald während der Entsalzungsmaßnahme (Foto: Franz Moll, ars restauro)

Ein kleines Beispiel – auch ohne viele der oben genannten Belastungspunkte – stellt das ehemalige Franziskaner-Kloster in Greifswald dar, in dem heute das Pommersche Landesmuseum untergebracht ist. Problemstellungen im Kellerbereich dieses Backsteinobjektes waren aufsteigende Feuchte und eine resultierende Salzbelastung (z. T. hochgradige Vergipsung, z. T. hohe Nitratbelastungen).

In den Kellerbereichen dieses Objektes sollten sowohl Depoträume wie auch Räume für die Museumspädagogik eingebracht werden. Die Anforderungen an die Räume waren also derart, dass eine zu hohe Luftfeuchte auch im Hinblick auf mögliche Schimmelpilzbildung und damit Belastung für die Mitarbeiter verhindert werden musste, gleichzeitig aber eine zu starke Trocknung zu vermeiden war, um eine weitere Kristallisation in den Wänden auszuschließen (Abb. 9). Die Lösung dieser Problemstellung durch entsprechende Sanierputze (Abb. 10 und 11), Feuchte reduzierende Maßnahmen für die Wand und eine auf die Situation Rücksicht nehmende Belüftung und Beheizung (nicht zu trocken), zeigt die Schwierigkeit zwischen der Erhaltung des originalen Bestandes und den Anforderungen an eine Nutzung (MOLL, 2008a, b). Hier muss meist individuell auf jeden Fall eingegangen und Kompromissbereitschaft von beiden Seiten eingefordert werden.



Abbildung 11: Treppenaufgang des Guardianhauses , Pommersches Landesmuseum Greifswald, nach Abschluss der Restaurierung (Foto: Franz Moll, ars restauro)

Diese Ausführungen zeigen, dass die Wechselwirkung von Ausstellungshülle und Baudenkmal weiterer detaillierter Überlegungen bedarf (siehe auch KOTTERER und GROSSESCHMIDT, 2008). Dies gilt sowohl für die chemisch/ physikalischen wie auch für die ästhetischen Aspekte. So sind zum Beispiel Wandtemperierungen oder Haus-in-Haus-Lösungen zu betrachten und die Auswirkungen der Klimatisierung gesamter Bereiche gezielt zu hinterfragen.

3.3 Salzbelastete Objekte im Museum und ihre Behandlung

Autor: Gerhard Eggert

Auch Museumsexponate selbst können mit Salzen belastet sein:

- Bei archäologischen Funden können sie aus dem umgebenden Milieu (Boden, Meerwasser) stammen.
- Aber auch frühere restauratorische Eingriffe (z.B. „Entsintern“ von Keramik mit Mineralsäuren) können Salze im Objekt zurückgelassen haben.
- Die allgemeine Luftverschmutzung bewirkt nicht nur Salzbildung in den Baustoffen der Museumsbauten, sondern auch in deren Inhalt.
- Schließlich können auch lokale Schadstoffquellen (z.B. Holzvitrinen) Salzbildung (z.B. Formiate und Acetate) verursachen.

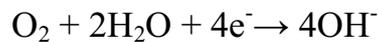
In der Praxis erfordern vor allem poröse Materialien und Metalle konservatorische Behandlungen, um weitere Schäden zu vermeiden. Zu Ersterem zählen neben Stein- vor allem Keramikfunde, die meist nicht hoch gebrannt sind („Irdenware“) und daher über beträchtlichen Porenraum verfügen. Vor allem bei Funden aus trockenen Gebieten (etwa dem Mittelmeerraum), aber auch z.B. mit Salzsäure entkalkten und nicht gewässerten Stücken kann die Salzbelastung erheblich sein und bei nicht stabilem Raumklima zu Salzsprengungen führen. Besonders empfindlich sind ungebrannte Keilschrifttafeln. Seit RATHGEN (1926) wurde hier sogar – teilweise bis heute (GÜTSCHOW, 2004) - das Nachbrennen empfohlen, obwohl es sich dabei um einen zugegebenermaßen drastischen Eingriff in den materiellen Bestand handelt: aus dem Ton wird ja ein neues Material, eben Keramik, erzeugt. Museale Alternative wäre Klimatisierung auf ganz konstante Luftfeuchtigkeit. Häufige Hantierung und die damit einhergehende Bruchgefährdung kann heutzutage durch Anfertigung von Hologrammen als Ersatz, die allen Ansprüchen der Keilschriftforschung gerecht werden, vermieden werden (EGGERT, 2001).

Gut erhaltene, gebrannte Keramik lässt sich durch einfaches Wässern in zu wechselnden Bädern leicht entsalzen (BUYS und OAKLEY, 1993; LING und SMITH, 1996). Die Behandlung wird beendet, wenn das letzte Bad keine Salze mehr aufnimmt, was sich durch Messung der Leitfähigkeit kontrollieren lässt. Empfindlichere Stücke (z.B. mit Kaltbemalung, niedriger Brenntemperatur oder durch die Bodenlagerung stark angegriffenem Scherben) können eine vorherige Festigung erfordern. Dabei muss natürlich eine Volltränkung vermieden werden, damit anschließend das Wasser die Salze in den Poren noch herauslösen kann. Fallweise empfiehlt sich auch die lokale Anwendung von Feuchtigkeit (z.B. Kompressen), um das Eintauchen des ganzen Objekts zu umgehen.

Salze sind neben Sauerstoff und Feuchtigkeit auch notwendige Bedingung für Metallkorrosion. Im Elementarschritt der Metallkorrosion (Oxidation) verlässt ein Metallatom (M) den Metallverband an sogenannten anodischen Stellen, um unter Zurücklassung eines oder mehrerer (n) Elektronen (e^-) als von Wasser umgebenes Kation (M^{n+}) in Lösung zu gehen:



Diese Reaktion käme schnell zum Erliegen, wenn der Elektronenüberschuss, der durch das leitfähige Metall fließen kann, nicht an anderen (sog. kathodischen) Stellen verbraucht würde (Reduktion). In der Regel werden sie auf gelöste Sauerstoffmoleküle (O_2) übertragen:



Werden die Metallkationen nicht durch vorhandene Anionen auf dem Metall zu unlöslichen Korrosionsprodukten ausgefällt, so wandern sie in die Lösung ab. Die Weiterkorrosion zu gelösten positiven Metallkationen ist aber nur möglich, wenn deren Ladung in der Lösung durch hindurchdiffundierende negative Anionen kompensiert werden kann. Zwar sind durch die Eigendissoziation des Wassers und die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft und der damit verbundenen Bildung von Hydrogencarbonat-Ionen auch in entmineralisiertem Wasser geringe Mengen von Anionen vorhanden, zusätzlich präsente Anionen aus löslichen Salzen beschleunigen die Korrosion aber stark. Gibt man je einen Tropfen destilliertes Wasser bzw. Salzlösung auf blankes Eisen, lässt sich dies sinnfällig demonstrieren. Schutz vor Korrosion ist für empfindliche Metalle daher nur möglich, wenn mindestens einer der drei Korrosionsfaktoren Wasser, Sauerstoff oder Salze vom Metall fern gehalten wird. Entsprechende Konservierungsstrategien sind daher das Aufbringen von Schutzlacken, die Trockenlagerung, die Aufbewahrung unter Schutzgas oder die Entsalzung.

Neben dieser allgemeinen beschleunigenden Wirkung von Ionen gibt es auch spezielle katalytische von Chloridionen sowohl auf die Eisen- als auch die Kupferlegierungskorrosion. Letztere tritt als „Bronzekrankheit“ vor allem an Funden aus Trockengebieten oder dem Meer auf, wenn diese höherer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind und Nantokit (Kupfer-I-chlorid) in der Nähe eines Metallkerns enthalten (SCOTT, 2002). Dieser wird mit Sauerstoff und Wassermolekülen aus der Luft zu Hydroxychloriden des 2-wertigen Kupfers (z.B. Paratacamit und Atacamit) oxidiert. Zweiwertiges Kupfer kann mit metallischem Kupfer wieder einwertiges Kupfer nachbilden, so dass sich ein zyklischer Prozess ergibt, der alles metallische Kupfer letztlich zu Korrosionsprodukten umsetzt. Zur Prophylaxe hat man im Britischen Museum schon früh Vitrinen mit Trockenmittelschubladen (Silikagel) eingesetzt, um die Luftfeuchtigkeit dauerhaft unter 40% zu halten. Verfahren zur

Entfernung des Chlorids, etwa durch langzeitige Behandlung mit Sesquicarbonat-Lösungen zur Umwandlung der Chloride in Carbonate, zeigten dagegen keinen sicheren Erfolg. Heute werden anfällige Bronzen in der Regel mit einer frischen 3% (w/v) alkoholischen Benzotriazol(BTA)-Lösung getränkt, am besten im Vakuum, mit anschließendem Schutzlacküberzug. Der Korrosionsinhibitor BTA reagiert sowohl mit einwertigen als auch zweiwertigen Kupferverbindungen zu komplexen, nicht völlig aufgeklärten Reaktionsprodukten. In den meisten Fällen verhindert er den erneuten Ausbruch von Bronzekrankheit zuverlässig (zu Details der Bronzekrankheit und ihrer Behandlung siehe SCOTT, 2002).

Schon im 19. Jahrhundert wurde die desaströse Wirkung von Chloriden auf ausgegrabene Eisenobjekte erkannt (KRAUSE, 1882). Auch in normalem, nicht sonderlich feuchten Raumklima bilden sich durch die Volumenexpansion bei der Neurostbildung Abplatzungen (Abb. 12), rieselnde Rostpulver und stark saure Flüssigkeitströpfchen (Abb. 13 und 14), die Eisen- und Chloridionen enthalten. Selbst Volltränkungen mit Epoxidharzen (!) können dies auf Dauer nicht verhindern. Die im Einzelnen ablaufenden Vorgänge sind noch heute Gegenstand der Forschung.



Abbildung 12: Römischer Hammerkopf, wenige Jahre nach Restaurierung ohne Entsalzung (Foto B. Schmutzler, SABK)

Erst seit ZUCCHI et al. (1977) weiß man von der Beteiligung des Akaganéits, einem Eisen-III-oxyhydroxids (β -FeOOH), bei dem ein Teil der Hydroxidionen durch in Kanälen der Kristallstruktur eingelagertes Chlorid ersetzt wird. Es findet sich häufig als säulenförmige Nadeln auf den Flächen der Abplatzungen (Abb. 15). Die Chloridionen sind in der Struktur des Akaganéits so fest gebunden, dass einfaches Auswaschen mit Wasser sie nicht entfernen kann. Die Frage, warum diese Verbindung die Ionen dann nicht auf Dauer dem Korrosionsgeschehen entzieht,

harrt aber noch einer Antwort. Neuerdings wurden auch die gegenüber Luft-sauerstoff instabilen basischen Chloride des zweiwertigen Eisens (β - und γ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Hibbingit) in frischen Funden nachgewiesen (GUILMINOT et al., 2008). In den sauren Flüssigkeitströpfchen hingegen können sich keine basischen Verbindungen bilden. Trocknen die Fe^{2+} und Cl^- enthaltenden Lösungen aus, bleibt festes Eisen-II-chlorid zurück. Bei Luftfeuchtigkeiten über 18% liegt es als Tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) vor, das in Kontakt mit metallischem Eisen korrosionsfördernd wirkt. Das unter 18% vorliegende Dihydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hingegen greift Eisen nicht an. So erklärt sich diese als Grenzwert für die sichere Lagerung gemeinhin angegebene Zahl. Inzwischen konnten allerdings WATKINSON und LEWIS (2005) zeigen, dass ungewaschener Akaganéit (mit auf den Kristalliten absorbierten Chloridionen) erst bei 12% in Kontakt mit Eisen wirklich Ruhe gibt.



Abbildung 13: ‚Weinendes Eisen‘; Eisenchloridtropfen auf einem mittelalterlichen Nagelkopf (Foto: I. Wiesner, SABK)

Glücklicherweise ist die Korrosion bis zu einem Schwellenwert von ca. 30% bei realen Objekten aber noch recht langsam (THICKETT, 2005). Da kein Kunststoff wirklich und dauerhaft gasdicht ist, muss bei der Lagerung von Eisenobjekten in Plastikdosen mit Silikagel, wie es in Großbritannien üblich ist, das Trockenmittel regelmäßig regeneriert werden. Periodisches Einbringen frischer Agentien erfordert auch das Einschweißen in Folienbeutel mit dem Mitsubishi RP-A-System, das sowohl Sauerstoff als auch Feuchtigkeit und Luftschadstoffe aus dem Beutel entfernt (GUGGENHEIMER und THICKETT, 2008).



Abbildung 14: Bildung saurer Eisenchloridlösungen auf einem magazinierten Eisenfund bei unkontrollierter Luftfeuchtigkeit (Foto B. Schmutzler, SABK)



Abbildung 15: Akaganéitsäulen auf der Abplatzungsfläche eines Eisenfunds (Foto B. Schmutzler, SABK)

Die notwendige Wechselhäufigkeit, die bei großen Fundmengen einen nicht unerheblichen Kostenfaktor darstellt, scheint noch nicht ausreichend geklärt zu sein. Natürlich lässt sich mit solchen Lagerungsmethoden Zeit gewinnen, wie aber der zuverlässige Wechsel des Trockenmittels über Jahrzehnte und Jahrhunderte bei den Fundmassen gewährleistet werden soll, scheint von den Befürwortern der Methode kaum reflektiert worden zu sein. Für Großobjekte, die schon wegen ihrer Größe nicht entsalzt werden können, ist dagegen die Trockenlagerung manchmal alternativlos. So wird der untere, früher dem Meerwasser ausgesetzte Teil der SS Great Britain nun in einem Trockendock von einer begehbaren Klimakammer umgeben (WATKINSON und TANNER, 2008). Inwieweit die gelegentlich für mobile Objekte verwendete Tiefkühlagerung die Korrosion einfrieren kann, wird derzeit an der Stuttgarter Akademie erforscht, anscheinend wird die Akaganéit-Neubildung stark verzögert.

Die Entsalzung hat dagegen den Vorteil, dass sie kausal die Chloridionen als Ursache der hohen Korrosionsneigung entfernt und damit andauernden ständigen Wartungsaufwand vermeidet. Wasser und normale Natronlauge haben sich dafür nicht bewährt, weil sie nur einen gewissen Teil des in den Rostschichten eingelagerten Chlorids auswaschen können. Bei der elektrolytischen Entsalzung wird die Abwanderung der Anionen aus dem kathodisch geschalteten Eisenobjekt in die Lauge durch das elektrische Feld unterstützt. Dieses Verfahren ist bei maritimen Großobjekten häufig das Mittel der Wahl. NORTH und PEARSON führten 1975 stattdessen mit Natriumsulfit (0,5 mol/l) versetzte Natronlauge (0,5 mol/l) in der Wärme (70° C) ein. Wahrscheinlich können auch verdünntere Lösungen eingesetzt werden (SCHMIDT-OTT und OSWALD, 2006), allerdings fehlen bisher Messungen des im Objekt verbliebenen Restchlorids. Typischerweise werden drei Bäder à zwei Monate verwendet und anschließend sollen im Objekt verbliebene Sulfit- oder Sulfatreste (korrosive Anionen!) mit Bariumhydroxid-Lösung ausgefällt werden. Die gemessenen Auswaschraten und die beobachtete Korrosionstabilisierung sprechen eindeutig für dieses Verfahren. Wegen des Aufwands an Gerätschaften (beheizbare, dicht verschließbare Edelstahlbehälter), Chemikalien, Energie, Zeit und großer Fundmengen wird es aber nur von einer Minderheit eingesetzt. STAWINOVA (1996) vereinfachte die Methode durch Verzicht auf die Badheizung und den Fällungsschritt. Die so erreichbaren Auswaschraten werden derzeit im Rahmen des DBU-geförderten Stuttgarter Projekts ‚Rettung vor dem Rost‘ überprüft (EGGERT, 2008).

Ursprünglich beruhte der Sulfitzusatz auf der Idee, normalen Rost (FeOOH) zu reduzieren (z.B. zu Magnetit, Fe_3O_4), um die dabei freigesetzten Chloride entfernen zu können (‚reduktives Waschverfahren‘). Dies wird aber gar nicht beobachtet, stattdessen erklärt man sich die Sulfitwirkung nun mit der Entfernung von Sauerstoff durch Reaktion zum Sulfat. Dadurch wird die Weiteroxidation von primär bei der Korrosion entstandenem Fe^{2+} zu Fe^{3+} und dessen anschließende

Fällung als Poren verstopfendes FeOOH verhindert. Andere, z.B. für Kessel-speisewässer verwendete chemische Sauerstofffänger, Hydroxylamin (WIESNER et al. 2007) und Hydrazin, sind für die Restaurierung von Eisenfunden problematisch. Dafür bedürfen aber physikalische Methoden zur Sauerstoffentfernung der weiteren Erforschung. AL-ZAHRANI (1999) entsalzte 10 Eisennägel in mit Stickstoff entlüfteter Natronlauge anscheinend erfolgreich. Auch der Einsatz von Vakuum scheint denkbar. Da heiße Flüssigkeiten kaum Gase lösen, reicht vielleicht sogar nur das einfache Erhitzen in der Natronlauge, was gleichzeitig die Diffusion beschleunigen würde. Im Autoklaven bei hohem Druck und hoher Temperatur („subkritische Natronlauge“) gelingt jedenfalls die Umwandlung des Akaganéits und die ChloridAuswaschung in kurzen Zeiten, wie Forscher der Clemson University zeigen konnten (DE VIVIES et al., 2007). – Eine ganz andere Idee testet ein KUR-gefördertes Projekt (Förderprogramm Konservierung und Restaurierung mobilen Kulturgutes der Bundeskulturstiftung) in Halle und Stuttgart. Hier wird Natronlauge durch quaternäre Ammoniumbasen in Wasser und/oder Alkohol ersetzt, erste vielversprechende Ergebnisse beim Auswaschen von synthetischem Akaganéit sollen nun an Eisenfunden überprüft werden

Weitere Details zur Auswirkung von Salzen auf die Eisenkorrosion und -konservierung finden sich bei SCOTT und EGGERT (2009). Die oben geschilderten Forschungsansätze lassen hoffen, dass das größte Problem der archäologischen Konservierung, die Entsalzung von Fundmassen aus Eisen, demnächst einer Lösung näher gebracht wird. Daneben muss die Erforschung des Mechanismus der Chloridkatalyse der Korrosion von Kupferlegierungen und Eisen vorangetrieben werden.

3.4 Salzbelastung von Objekten durch Deponierung oder Ausstellung im Museum

Autor: Stefan Simon

Wie bereits oben ausgeführt, können auch die Umgebungsbedingungen innerhalb eines Museums eine Belastung für die ausgestellten Objekte bedeuten:

- Luftverschmutzungen aus der Außenluft (z.B. SO₂, NO_x, O₃ und Feinstaub) können mit den Objekten reagieren und die Bildung von schädlichen Salzen bewirken bzw. fördern
- Besonderes Augenmerk muss aber auch lokalen Schadstoffquellen (z.B. aus Holzvitrinen) gewidmet werden, da durch Ausgasungen (volatile organic compounds, kurz: VOCs) ebenfalls eine Salzbildung (z.B. Formiate, Acetate und Folgeprodukte) bei den deponierten Museumsobjekten hervorgerufen werden kann.

Acetathaltige Salze werden bei gezielter Untersuchung im Hinblick auf dieses Schadensmerkmal in musealen Objekten häufig entdeckt. Betroffen sind hiervon sehr unterschiedliche Materialien, u. a. viele Metalle, Keramik, Kalkstein (einschließlich Muscheln etc.), Glas und Papier. Die wichtigste Ursache für die Bildung solcher Salze liegt in der Einwirkung von Essigsäure, die häufig in Vitrinen und Schränken im Vergleich zu typischer Außenluft extrem stark angereichert ist. Als Ursache für die enorm hohen Konzentrationen wurden eine Reihe verschiedener Quellen ausgemacht. Eine Zusammenstellung von Materialien, die flüchtige organische Verbindungen und insbesondere kurzkettige organische Säuren emittieren können, wurde von TÉTREULT (1992) publiziert.

Die wichtigste Einzelquelle, das belegen viele Studien, ist aber das Holz, aus dem Schaukästen und Schränke zur Lagerung von Objekten angefertigt sind. Es ist lange bekannt, dass frisch gefällte Hölzer große Mengen an korrosiven Gasen freisetzen (ARNI et al., 1965a, b). In einer umfangreichen Studie in verschiedenen nordamerikanischen und europäischen Museen haben GRZYWACZ und TENNENT (1994) die Konzentrationen flüchtiger organischer Verbindungen einschließlich Ameisen- und Essigsäure in Vitrinen und Lagerschränken untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass auch in sehr alten Vitrinen nach einer Standzeit von bis zu 120 Jahren immer noch sehr hohe Schadstoffkonzentrationen auftreten. Demnach handelt es sich also bei den hohen Essigsäurekonzentrationen in Vitrinen keineswegs um ein kurzfristiges Problem, das sich lediglich auf eine anfängliche Ausdunstungsphase des Holzes beschränkt. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass in einer großen Zahl von Schränken hohe Essigsäurekonzentrationen vorliegen, die zu äußerst unerwünschten Reaktionen mit den darin aufbewahrten Objekten führen.

Holz und Holzprodukte wie Sperrholz, blockboard, medium board (wie Sundeala und Korlita) oder sog. medium density fibreboard (MDF) emittieren eine große Anzahl flüchtiger Bestandteile. Bis zu 200 verschiedene chemische Substanzen wurden nachgewiesen (DONETZHUBER et al., 1976). In abgeschlossenen Raumbolumina können die Konzentrationen der flüchtigen Komponenten korrosive Konzentrationen für bestimmte Materialien erreichen. Als besonders aggressiv erweisen sich die organischen Säuren auf Essigsäure- bzw. Ameisensäurebasis. Sperrholz und MDF enthalten häufig auch aus Klebstoffen frei gesetztes Formaldehyd (Methanal). Das Schadenspotential von Formaldehyd hängt stark von den oxidativen Umgebungsbedingungen ab und tritt gegenüber den Carboxylsäuren in den Hintergrund (RAYCHAUDHURI und BRIMBLECOMBE, 2000).

Tatsächlich ist Essigsäure ein aggressiver Luftinhaltsstoff, der von vielen Materialien aufgenommen wird und Reaktionen zur Folge hat, die zu schweren Schäden führen (BRADLEY, 2005). So reagieren viele Metalle wie Blei, Zink (Abb. 16) oder Bronze mit Essigsäure unter Bildung von Acetaten. Insbesondere Blei zeigt bereits nach kurzer Lagerung in kontaminierten Vitrinen starke Schäden. Die hohe Reaktivität von Blei gegenüber Essigsäure führte sogar zu seiner Verwendung als Passivsammler zur indirekten Bestimmung der Essigsäurekonzentration in Vitrinen (RYHL-SVENDSEN und GLASTRUP, 2002).



Abbildung 16: Zinkmünze Kriegsgefangengeld mit Ausblühung (Foto: Rathgen-Forschungslabor, Berlin)

Auch UNGER (2002) bestätigt, dass Metallartefakte besonders empfindlich gegenüber derartigen Emissionen reagieren. Reine Bleiobjekte sind dabei dem größten Risiko ausgesetzt (TENNENT et al., 1993). Eine Arbeit aus dem Jahre 2004 von DREMETSİKA et al. hat gezeigt, dass die Korrosion von Objekten aus Bleilegierung

gen bei Essigsäure-Konzentrationen ab 430 µg/m³ und einer Luftfeuchte von 75% stark voranschreitet. Häufig wird als Korrosionsprodukt Plumbonacrit (Pb₁₀(CO₃)₆O(OH)₆) identifiziert. Kupferlegierungen korrodieren unter extremen Bedingungen, bei hoher Konzentration, Temperatur und relativer Feuchte (SCOTT et al., 2001, TÉTREAU, 2003). Bleihaltige Bronze und Messing sind aufgrund der inhomogenen und isolierten Bleiverteilung ebenfalls empfindlich. Die Bildung von Acetaten und Formiaten wurde auf ägyptischen Kupferlegierungen, Kalkstein, Glas und Email festgestellt. Natrium-Kupfer-Carbonat-Ethanoat (Acetat) wurde identifiziert (BRADLEY und THICKETT, 1999; THICKETT und ODHLYA, 2000). Auf ägyptischen Bronzen wurde ein Kupfer-Acetat/Formiat Doppelsalz nachgewiesen (TRENTELMAN et al., 2002). Erst kürzlich wurde über die Bedrohung von Orgelpfeifen durch kurzkettige organische Säuren berichtet (CLARKE, 2004; NICKLASSON et al., 2008).

In der Literatur finden sich schon aus den 30er Jahren Berichte über die Bildung von Calciumacetatausblühungen (Abb. 17 und 18) auf bestimmten Muscheln (NICHOLLS, 1934). Ebenso wurden Salzeffloreszenzen auf Stein und Keramik beobachtet (TENNENT et al., 1992; GRZYWACZ und TENNENT, 1997) sowie Formiatbildung auf Glas (SCHMIDT, 1992; LEE, 1997) und Email (TÖRGE et al., 2000). Für organische Artefakte aus Textil oder Papier konnte ein Schadensnachweis bislang nicht geführt werden, wenngleich eine graduelle Versäuerung durch die schwachen organischen Säuren nicht ausgeschlossen werden kann.

Auf einer ägyptischen Kalksteinstele (EA1332) wurde ein Mischsalz aus Formiat, Nitrat und Chlorid im Verhältnis 3:2:1 gefunden (GIBSON et al. 1997a). Carboxylate wurden auch in größeren Tiefen nachgewiesen (BRADLEY und THICKETT, 1999). Auf einem Marmorrelief wurde ein basisches Calciumacetatformiat nachgewiesen (THICKETT 1995), dasselbe Salz mit hohem Schadenspotential wurde zuvor auf Muscheln gefunden (TENNENT und BAIRD, 1985). Auch auf Glas, Email und Keramik wurden entsprechende Salze detektiert (LINNOW et al., 2007, GIBSON et al. 2005) Ein Zusammenhang zwischen hoher Luftfeuchte, Temperatur und Ausgasungsgeschwindigkeit wird für den Schadensprozess vermutet (BRADLEY, 2003).

Korrosive Gase können auch unter eventuellen Versiegelungen akkumulieren und bei Verletzungen in höherer Konzentration austreten (THICKETT, 1998). In Vitrinen der Sammlungen der Staatlichen Museen zu Berlin wurden durch (SIMON et al., 2008) bis zu 3700 µg/m³ Essigsäure, 200 µg/m³ Ameisensäure und 50 µg/m³ Formaldehyd als langfristige Schadgaskonzentrationen nachgewiesen. Insbesondere die Reaktionen mit Keramik und Kalkstein führen dabei zur Bildung komplexer Doppel- und Tripelsalze, deren Identifizierung dadurch erschwert wird, dass die typischen Reaktionsprodukte nicht immer in den üblichen Datenbanken, z.B. in

den Datenbanken von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, zu finden sind. Es ist davon auszugehen, dass belegen die wenigen bisher durchgeführten systematischen Untersuchungen (z.B. GIBSON et al., 1997a, b), dass acetathaltige Ausblühungen auf Keramik in Museen weiter verbreitet sind, als dies bisher durch das geringe Maß an publizierten entsprechenden Schadensfällen zu sein scheint. Aufgrund der Schwierigkeiten, solche Ausblühungen mit einfachen Methoden eindeutig zu identifizieren, steht zu befürchten, dass sie in vielen Fällen gar nicht als solche erkannt werden und deshalb keine geeigneten Maßnahmen eingeleitet werden.



Abbildung 17: Ausblühungen im REM: Calcium-Acetat-Ausblühungen (Foto: Rathgen- Forschungslabor, Berlin)

Studien zur Kinetik der Schadensprozesse durch Salze sind ein noch dringendes Forschungsdesiderat und notwendig, um die Prozesse besser einschätzen zu können. Auch fehlen Schwellenwerte zu Materialgruppen, mit denen eine Kontrolle der vorhandenen Vitrinen und Aufbewahrungsmöbel im Hinblick auf deren Schadenspotentiale stattfinden könnte. Hier sind natürlich die häufig komplexen Situationen mit Kompositobjekten sowie der Vorschädigung der Objekte zu berücksichtigen, die eine für eine breite Materialgruppe eindeutige Belastungsschwelle kaum definierbar erscheinen lassen. In diesem Kontext wird deshalb auch „von der anderen Seite kommend“ über Gütesiegel für Museumsmaterialien (mit grundsätzlich geringer Schadstoff-Ausgasung) diskutiert.

An Hand der insgesamt aufgezeigten Fragestellungen zeigt sich, dass im weiten Beziehungssystem „Museum und Salzproblematik“ eine Fülle von wichtigen, nicht gelösten Forschungsansätzen enthalten ist. Diese werden zukünftig noch große Anstrengungen erfordern, um das kulturelle Erbe besser für zukünftige Generationen erhalten zu können.

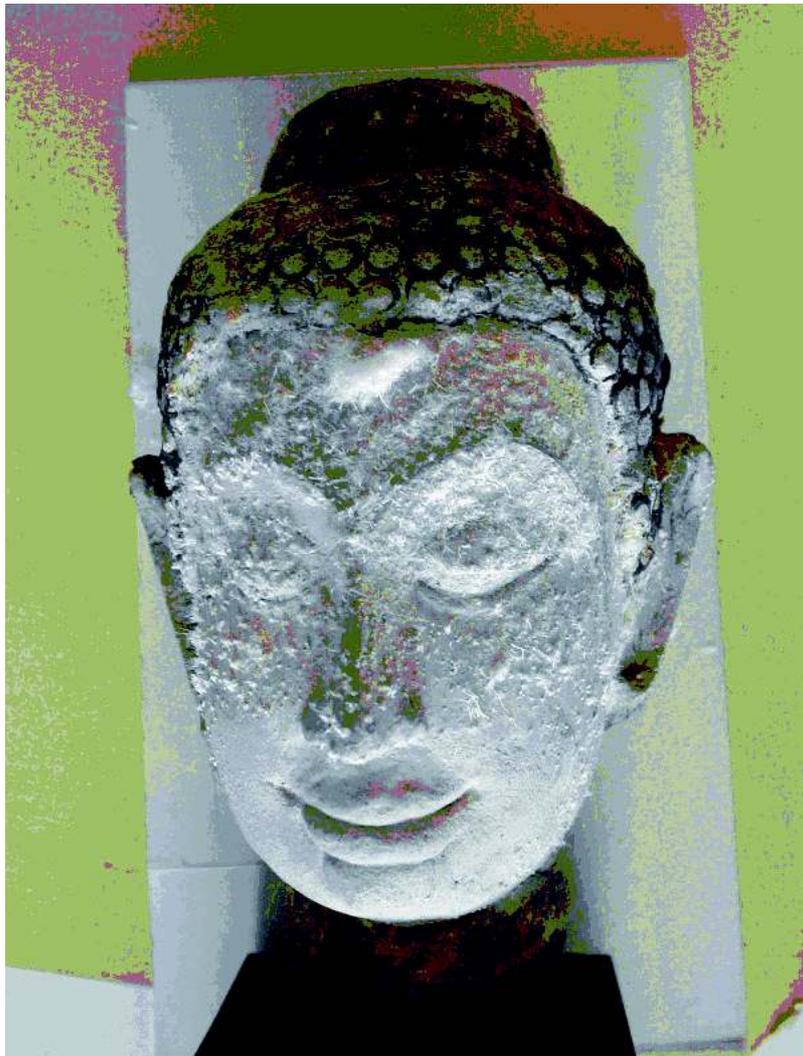


Abbildung 18: Acetatausblühung auf Stuckkopf (Foto: Rathgen-Forschungslabor, Berlin)

3.5 Literaturhinweise

- AL-ZAHRANI A.A. (1999): Chloride Iron Removal from Archaeological Iron and β -FeOOH, unveröff. Dissertation, University of Wales, Cardiff
- ARNI P.C., COCHRANE G.C., GRAY J.D. (1965a): The emission of corrosive vapours by wood. I. Survey of the acid-release properties of certain freshly felled hardwoods and softwoods. - In: *J. Appl. Chem.*, 15, 305–313

- ARNI P.C., COCHRANE G.C., GRAY J.D. (1965a): The emission of corrosive vapours by wood. II. The analysis of the vapours emitted by certain freshly felled hardwoods and softwoods by gas chromatography and spectrophotometry. – In: *J. Appl. Chem.*, 15, 463–468
- BRADLEY S. (2003): Studies on the susceptibility of objects to pollutant gases. Abstract. Indoor Air Quality in Museums and Historic Properties. IAQ 2003: 5th meeting of the Indoor Air Pollution Working Group, Norwich, UK, http://iaq.dk/iap/iaq2003/2003_contents.htm (accessed 3/03/06)
- BRADLEY S. (2005): Preventive Conservation Research and Practice at the British Museum. - In: *JAIC*, 44 /3, 159-173
- BRADLEY S., THICKETT D. (1999): The pollution problem in perspective. ICOM Committee for Conservation preprints. 12th Triennial Meeting, Lyon. London: James and James Science Publishers Ltd. 2:8–13
- BROWN J.P., ROSE W. B. (1997): Humidity and moisture in historic buildings: the origins of building and object conservation. - In: *APT Bulletin*, 27 / 3 (1996), 12-24
- BUYS S, OAKLEY V. (1993): *The Conservation and Restoration of Ceramics*, Butterworth-Heinemann, Oxford
- CLARKE T. (2004): Organ failure. - In: *NATURE*, 427, 1 January 2004, 8-9
- DE VIVIES P., COOK D., DREWS M., GONZALEZ N., MARDIKIAN P., MEMET J.-B. (2007): Transformation of akaganéite in archaeological iron artefacts using subcritical treatment. - In: *Metal 07: Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group. Volume 5: Protection of Metal Artefacts* (eds. C. Degryny, R. van Langh, I. Joosten, B. Ankersmit), Rijksmuseum Amsterdam, 26–30
- DONETZHUBER A., JOHANSSON K., SANDSTROEM C. (1976): Gas phase characterisation of wood, pulp and paper. - In: *Applied Polymer Symposium* 28, 889-901
- DREMETSICA A.V., SISKOS P.A., BAKEAS E.B. (2005): Determination of Formic and Acetic Acid in the Interior Atmosphere of Display Cases and Cabinets in Athens Museums by Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography, - In: *Indoor Built Environment*, 14, 51-58
- EGGERT G. (2001): Burning Question. – In: *Glass & Ceramics Conservation*, 9, 4-5
- EGGERT G. (2008): Was tun? Konservierungsstrategien für Eisenfundmassen. - In: *Metallrestaurierung – Metallkonservierung. Geschichte, Methode und Praxis* (Hrsg. M. Griesser-Stermscheg, G. Krist). Böhlau Verlag, Wien, pp. 329–341

- ERHARDT D., MECKLENBURG M. (1994): Relative Humidity Re-Examined. - In: Preventive Conservation: Practice, Theory, and Research. Preprints of the Contributions to the Ottawa Congress, 12-16 September, 1994. Ed. Ashok R. and Smith P. The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works London, 32-38
- ERHARDT D., MECKLENBURG M., TUMOSA C.S., MCCORMICK-GOODHART M. (1995): The Determination of Allowable RH Fluctuations. – In: *WAAC 136 Newsletter* 17, no. 1, 19-23
<http://palimpsest.stanford.edu/waac/wn/wn17/wn17-1/wn17-108.html> (access 01/02/09)
- GIBSON L.T., COOKSEY B.G., LITTLEJOHN D., TENNENT N.H. (1997a): Characterisation of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief. *Anal. Chim. Acta*, 337, 151–164
- GIBSON L.T., COOKSEY B.G., LITTLEJOHN D., TENNENT N.H. (1997b): Investigation of the composition of a unique efflorescence on calcareous museum artifacts. - In: *Anal. Chim. Acta*, 337, 253–264
- GIBSON L.T., COOKSEY B.G., LITTLEJOHN D., LINNOW K., STEIGER M., TENNENT N.H. (2005): Thecotrichite: The mode of formation of a widespread calcium acetate chloride nitrate efflorescence. – In: *Studies in Conservation*, 50, 284–294
- GRZYWACZ C.M., TENNENT N.H. (1994): Pollution monitoring in storage and display cabinets: Carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration. - In: Preventive conservation: practice, theory and research (eds. Roy A., Smith P.). The International Institute for Conservation, London, pp. 164–172
- GRZYWACZ C.M., TENNENT N.H. (1997): The threat of organic carbonyl pollutants to museum collections. – In: *Eur. Cult. Heritage Newslett. Res.*, 10, 98–104
- GUGGENHEIMER S., THICKETT D. (2008): Investigation in the potential of low-oxygen for freshly excavated iron artifacts: fundamental research using the Revolutionary Preservation System (RP-System®) - In: *VDR-Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, 1/2008, 75–86
- GUILMINOT E., HUET N., NEFF D., DILLMANN P., RÉMAZEILLES C., REFAIT P., RÉGUER S., BERTRAND L., NICOT F., MIELCAREK F., REBIÈRE J., MIRAMBET F. (2008): Dechlorination of archaeological iron artefacts: dechlorination efficiency assessment assisted by physicochemical analytical high-tech methods. - In: *ICOM-CC 15th Triennial Conference Preprints*, vol. I. (ed. J. Bridgland). Allied Publishers, New Delhi, 418–426
- GÜTSCHOW C. (2004): Methoden zur Bearbeitung von ungebrannten und gebrannten Tontafeln – Gestern und Heute. - In: *VDR-Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, 1/2004, 89-98

- JULING H., KIRCHNER D., BRÜGGERHOFF S., LINNOW K., STEIGER M., EL JARAD A., GÜLKER G. (2004): Salt damage of porous materials: a combined theoretical and experimental approach. - In: Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (eds. D. Kwiatkowski, R. Löfvendahl). ICOMOS, Stockholm, 187–194
- KOTTERER M., GROSSESCHMIDT H. (2008): Klima in Museen und historischen Gebäuden – vom konservatorisch richtigen Heizen und Lüften. - In: *VDR-Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, Heft 1/2008, 87-100
- LEE L.R. (1997): Investigation into the Degradation of a Fourteenth Century Enamelled Plaque. MLA AF2763. British Museum Department of Conservation, Conservation Research Group Internal Report 1997/11
- LING D., SMITH S. (1996): To desalinate or not to desalinate? That is the question. - In: *Le dessalement des matériaux poreux: 7èmes journées d'études de la SFIIC*. Champs-sur-Marne, SFIIC
- LINNOW K., HALSBERGHE L., STEIGER M. (2007): Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment. - In: *Journal of Cultural Heritage*, 8, 44–52
- MOLL F. (2003a). Gutachten zum Pommerschen Landesmuseum Greifswald: Bewertung des Zustandes von historischen Backsteinpartien im Kellerbereich des Guardian Hauses, des Konventgebäudes sowie Partien des Treppenaufgangs im Guardian Haus und Lösungsvorschläge zur Erhaltung. Unveröffentlichter Bericht der Fa. ars restauro, Mönchengladbach
- MOLL F. (2003b). Pommersches Landesmuseum Greifswald: Arbeitsberichte I-Entsalzungsmaßnahme BT3 / Guardian Haus. Unveröffentlichter Bericht der Fa. ars restauro, Mönchengladbach
- NICKLASSON A., LANGER S., ARRHENIUS K. et al. (2008): Air Pollutant Concentrations and Atmospheric Corrosion of Organ Pipes in European Church Environments. - In: *Studies in Conservation*, 53, 24-40
- NICHOLLS J.R. (1934): Deterioration of shells when stored in oak cabinets. – In: *Journal of the Society of Chemical Industry*, 53, 1077-8
- RATHGEN F. (1926): Die Konservierung von Altertumsfunden mit Berücksichtigung ethnographischer und kunstgewerblicher Sammlungsgegenstände. 1. Teil: Stein und steinartige Stoffe. 3. umgearbeitete Auflage. Berlin-Leipzig, De Gruyter, 92-103 und Abb. 87
- RAYCHAUDHURI M.R., BRIMBLECOMBE P. (2000): Formaldehyde oxidation and lead corrosion. - In: *Studies in Conservation*, 45, 226-232
- RYHL-SVENDSEN M., GLASTRUP J. (2008): Corrosivity measurements of indoor museum environments using lead coupon as dosimeters. - In: *Journal of Cultural Heritage*, 9, 285–293

- SCHMIDT S. (1992): Na-Formiatbildung auf Glasoberflächen: Untersuchungen an historischen Objekten. - In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, 11, 137-183
- SCHMIDT-OTT K., OSWALD N. (2006): Neues zur Eisenentsalzung mit alkalischem Sulfit. - In: *VDR-Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut* 2/2006, 126-134
- SCOTT D.A., TANIGUCHI Y., KOSETO E. (2001): The verisimilitude of verdigris: a review of the copper carboxylates. - In: *Reviews in Conservation*, 2, 73-91
- SCOTT D.A. (2002): *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. J. Paul Getty Trust Publications, Santa Monica
- SCOTT D.A., EGGERT G. (2009): *Iron and Steel in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. Archetype Publications, London
- SIMON S., GIBSON L.T., SCHWERDTFEGER S. (2008): Schadstoffbelastung der neuen Vitrinen im Bode-Museum. Interner Bericht des Rathgen-Forschungslabors, 09/08
- STAWINOĞA G. (1996): Ein Beitrag zur Eisenentsalzung. – In: *Arbeitsblätter für Restauratoren* 29 Gr. 1, 293–294
- TENNENT N.H., BAIRD T. (1985): The deterioration of Mollusca collections: identification of shell efflorescence. - In: *Studies in Conservation*, 30, 73–85
- TENNENT N.H., COOKSEY B.J., LITTLEJOHN D., OTTAWAY B. (1992): Some applications of ion chromatography to the study of the deterioration of museum artefacts. - In: *Materials Issues in Art and Archaeology* (eds. PB Vandiver, JR Druzik, GS Wheeler and IC Freestone). III. Pittsburgh Materials Research Society Proceedings 267, pp. 869-82
- TENNENT N.H., TATE J., CANNON L. (1993): The corrosion of lead artefacts in wooden storage cabinets. - In: *SSCR Journal*, 4, 8-10
- TETREAULT J. (1992): La mesure de l'acidité des produits volatils. - In: *J. Int. Inst. Conserv. Can. Group*, 17, 17–25
- TÉTREAULT J., CANO E., VAN BOMMEL M., SCOTT D., DENNIS M., BARTHÉS-LABROUSSE M.-G., MINEL L., ROBBIOŁA L. (2003): Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours. - In: *Studies in Conservation*, 48/4, 237-250
- THICKETT D. (1995): The analysis of salt efflorescence and investigation of the cause of staining of a marble Carpenter relief, MLA OA 10562. - In: *Conservation Research Report* CA1995/41, The British Museum, London
- THICKETT D. (1998): Sealing of MDF to prevent corrosive emissions. - In: *The Conservator*, 22, 49-56
- THICKETT D., ODHLYA M. (2000): Note on the identification of an unusual pale blue corrosion product from Egyptian copper alloy artefacts. - In: *Studies in Conservation*, 45, 63–67

- THICKETT D. (2005): Analysis of iron corrosion products with Fourier transform infra-red and Raman spectroscopies'. – In: Proceedings of the Sixth Infra-Red and Raman Users Group Conference (IRUG6), Il Prato Padua, pp. 86–93
- TÖRGE M., JANN O., PILZ M. (2000): Das Simulieren von Schadstoff- und Klimabelastungen. - In: *Restauro*, 6, 436-41
- TRENTELMAN K., STODULSKI L., SCOTT D., BACK M., STOCK S., STRAHAN D., DREWS A.R., O'NEILL A., WEBER W.H., CHEN A., GARRETT S.J. (2002): The characterization of a new pale blue corrosion product found on copper alloy artifacts. – In: *Studies in Conservation*, 47/4, 217-227
- UNGER A. (2002): Schadstoffprävention. In Sammlungsgut in Sicherheit (ed. Günther S. Hilbert). - In: *Berliner Schriften zur Museumskunde* Band I, Gebr. Mann Verlag Berlin, 243-289
- WATKINSON D., LEWIS M.T. (2005): Desiccated storage of chloride contaminated archaeological iron objects'. – In: *Studies in Conservation* 50, 1–12
- WATKINSON D., TANNER M. (2008): SS Great Britain: conservation and access – synergy and cost. - In: Conservation and Access (eds. D. Saunders, J.H. Townsend, S. Woodcock). The International Institute for Conservation, London, pp. 109-114
- WIESNER I., SCHMUTZLER B., EGGERT G. (2007): The desalination of archaeological iron objects with hydroxylamine. - In: Metal 07: Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group. Volume 5: Protection of Metal Artefacts (eds. C. Degryny, R. van Langh, I. Joosten, B. Ankersmit), Rijksmuseum Amsterdam, pp. 110–14
- ZUCCHI F., MORIGI, G., BERTOLASI V. (1977): Beta iron oxide hydroxide formation in localised active corrosion of iron artifacts. - In: Corrosion and Metal Artifacts: A Dialogue Between Conservators, Corrosion Scientists and Archaeologists (eds. B.F. Brown, H.C. Burnett, W.T. Chase, M. Goodway, J. Kruger, M. Pourbaix). National Bureau of Standards Special Publication No. 479. Washington, DC, pp. 103–5