

25 Grondig ingrijpen? Over het behoud van archeologische vondsten uit Midlaren: voor, tijdens en na opgraving

G.J.M. van Oortmerssen

Radical intervention?

The conservation of archaeological finds from Midlaren, before, during and after excavation

The excavations at De Bloemert (Midlaren) in 2003 and 2004 revealed a large number of iron and copper alloy finds. The site is located on the sandy soils of the Drenthe Plateau, near the peat-filled Hunze valley. As a rule, sandy soils are aerated and such conditions usually promote severe corrosion of metals. Because of large-scale soil disturbance preceding the excavation, and the need for speedy investigation of the site, it was not possible to collect data on soil hydrology, pH and redox potential. In order yet to present a possible explanation for the unexpectedly preserving soil conditions, the state of preservation of copper alloy and iron finds is correlated to their provenance in terms of elevation and hydrological context (aerated or waterlogged). In the second section, attention is given to the delicate moment of excavation itself: the hazards of decay caused by sudden changes in environmental conditions. Recommendations for the passive conservation of finds during fieldwork are given. In the final section, active and passive conservation procedures in the conservation laboratory are discussed. The Laboratory of Conservation and Material Studies (LCM) carried out the conservation of most of the metal finds.¹ Examples of treated iron and copper alloy are discussed, showing the often complex chemical nature of archaeological metal.

25.1 INLEIDING

Als een terrein wordt opgegraven in het kader van archeologisch onderzoek, is er letterlijk en figuurlijk sprake van grondig ingrijpen. Het bodemmilieu is in de voorafgaande eeuwen min of meer stabiel geweest, of het heeft een geleidelijke verandering ondergaan. Tijdens een opgraving wordt een aanwezig evenwicht in betrekkelijk korte tijd verstoord. Temperatuur, (relatieve) vochtigheid en zuurgraad zullen sterk veranderen en er is blootstelling aan (ultraviolet) licht en lucht. Dit beïnvloedt de stabiliteit en de conditie van de aangetroffen objecten en materialen.

In deze bijdrage vormen diverse vondsten van De Bloemert (Midlaren) het aanknopingspunt om nader in te gaan op de materiële geschiedenis van archeologische voorwerpen. Niet vanuit een puur archeologisch onderzoeksperspectief, maar vanuit het perspectief van behoud van objecten en materialen – ter ondersteuning van onderzoek en beeldvorming van het verleden. De twee metaalsoorten ijzer en koper zullen fungeren als kapstok. Deze materialen zijn goed vertegenwoordigd over het hele opgravings-areaal en beide zijn bovendien gevoelig voor veranderingen in omgevingsfactoren.

De bijdrage is verdeeld in drie paragrafen. In de eerste paragraaf wordt in algemene zin aandacht besteed aan de relatie tussen materiaal en bodemomstandigheden: welke bodems leiden tot behoud of juist tot verval? In het verlengde daarvan wordt ingegaan op de relatie tussen de bodemomstandigheden van De Bloemert en de conserveringsconditie van het aangetroffen ijzer en koper. De tweede paragraaf behandelt de gevolgen van opgraven. Als illustratie daarvan wordt een *en bloc* lift van de bijgiften uit een graf besproken. De derde paragraaf tenslotte, belicht mogelijkheden en verantwoordelijkheden van de archeoloog en de conservator/restaurator: in hoeverre moeten zij wederom grondig ingrijpen om vondsten te behouden voor onderzoek, presentatie en toekomstige generaties.

25.2 VÓÓR DE OPGRAVING: BODEMOMSTANDIGHEDEN EN HET BEHOUD VAN ARCHEOLOGISCH MATERIAAL

In zijn reconstructie van het Drentse esdorpenlandschap benadrukt Spek dat onderzoekers, bij het vor-

Tabel 25.1. De relatie tussen bodemomstandigheden en het verval van archeologische materialen (●: waarschijnlijk goed geconserveerd, ○: waarschijnlijk aangetast/vergaan, ●○: beide mogelijk op basis van specifieke bodemomstandigheden, A: loodlegeringen, B: niet zijde/wol, wel vlas/hennep, C: niet vlas/hennep, wel zijde/wol).⁷

			VOCHTIG			WATERVERZADIGD		
			alkalische bodem	neutrale bodem	zure bodem	alkalische bodem	neutrale bodem	zure bodem
metalen en hun legeringen		goud	●	●	●	●	●	●
		zilver	●	●	●	●	●	●
		koper	●	●	○	●	●	●
		tin	○	○	○	○	●	○
		lood	●	●	○	● ^A	●	○
		ijzer	○	●○	○	●	●	●
		zink	○	○	○	○	●	○
		metaalslak	●	●	●	●	●	●
siliciumhoudende materialen	keramiek	porselein	●	●	●	●	●	●
		steengoed	●	●	●	●	●	●
		aardewerk (>900 °C)	●	●	●	●○	●	●○
		aardewerk (<900 °C)	●	●	○	●○	●	●○
	steen	kalksteen	●	○	○	●	●	○
	glas	glas (Romeins)	○	●	●	○	●	○
		glas (middeleeuws)	○	●	○	○	●	○
	organisch materiaal	hoorn/gewei	○	○	○	○	●	○
		bot	●	●	○	●	●	○
		leer	○	○	○	●	●	●
		textiel	○	○	○	● ^B	●	● ^C
		hout	○	○	○	●	●	●

men van een beeld van de menselijke bewoningsgeschiedenis, geologie en bodem dikwijls ten onrechte beschouwen als stabiele en weinig veranderlijke factoren. Daarnaast worden bij archeologisch onderzoek regelmatig (sub)recente bodemkaarten gebruikt om een situatie in het verleden weer te geven. Echter, de huidige bodemhuishouding kan sterk verschillen van die in de archeologische periode.²

Een reconstructie van de relatie tussen bodemomstandigheden en het behoud van archeologisch materiaal vraagt eveneens een kritische houding. Ook in de periode tussen verlating van de locatie en de opgraving kunnen de bodemomstandigheden namelijk aan sterke veranderingen hebben blootgestaan.

In toenemende mate wordt *in situ*-behoud van archeologische sporen en materialen bestudeerd als mogelijkheid voor het bewaren van archeologisch erfgoed. Studies in dit kader, naar de relatie tussen bodemomstandigheden en het verval van materialen, maken duidelijk dat de mechanismen die bij degradatie een rol (kunnen) spelen zeer complex zijn en de kennis hierover nog groeiende is.³

Alvorens in te gaan op de bodemomstandigheden

van De Bloemert, is het zinvol een overzicht te geven van de relatie tussen bodemgesteldheid en degradatie van archeologische materialen in het algemeen. Alle materialen in depositie staan bloot aan biologische, chemische en fysische invloeden. Deze kunnen afzonderlijk en samen bijdragen aan verval. Tabel 25.1 toont in grote lijnen welk bodemmilieu het verval van archeologische materialen versnelt of vertraagt. Uit het schema wordt duidelijk dat een waterverzadigde bodem – die bovendien niet extreem zuur of alkalisch is – voor de meeste materiaalsoorten de beste conserveringsomstandigheden biedt.

Om te kunnen begrijpen waardoor het ene milieu conserveert en het andere leidt tot degradatie, zullen de drie hoofdfactoren die van invloed zijn op verval kort worden belicht:

Grondwaterstand

Corrosie, ofwel oxidatie, vindt plaats als er zuurstof in de bodem beschikbaar is. Om die reden is de grondwaterstand een belangrijke factor in degradatieprocessen. In omstandigheden van permanente

waterverzadiging is weinig zuurstof beschikbaar en opstijgend grondwater kan zelfs bijna volledig zuurstofarm zijn. In een dergelijke omgeving kan zuurstof niet langer een rol spelen als katalysator bij oxidatieprocessen. Boven het grondwaterpeil echter, in de vochtige tot bijna droge bodem, is relatief veel zuurstof aanwezig. Dit leidt onvermijdelijk tot oxidatie. De mate van oxidatie is onder andere afhankelijk van schommelingen in het percentage bodemvocht en zuurstof als gevolg van bijvoorbeeld seizoensinvloeden (overheersend neerslag of verdamping). Alleen in extreme omstandigheden, zoals een woestijnklimaat, kan een bodem volledig droog zijn.

Redoxpotential

De redoxpotential beschrijft de mate waarin een bodemoxidatie versnelt of vertraagt. Deze potential wordt uitgedrukt in millivolt en varieert van +400 tot +700 mV voor oxiderende locaties, en van +100 tot -100 mV voor reducerende locaties.⁴ De redoxpotential is gerelateerd aan de grondsamenstelling en de grondwaterstand: een zuurstofrijk bodemmilieu met een hoge redoxpotential leidt tot een relatief snelle afbraak van organisch materiaal en corrosie van onedele metalen, terwijl dit in een zuurstofarm milieu met een lage redoxpotential langzamer zal gaan. Als zuurstof ook nog eens vrijwel afwezig is, dan is dit dikwijls gunstig voor het behoud van organische stoffen en metalen in de bodem. In grote lijnen is een bodemmilieu vooral oxiderend of zuurstofbindend boven de grondwaterspiegel, en vooral reducerend of zuurstofvrijmakend in grondwater.

Zuurgraad

Bij afbraakprocessen van archeologische voorwerpen in de bodem is de hoeveelheid aanwezige vrije H^+ -ionen van groot belang. De concentratie H^+ -ionen kan toe- of afnemen als gevolg van respectievelijk oxidatie of reductie. De dichtheid van vrije H^+ -ionen per volume wordt uitgedrukt in pH en beschreven als de zuurgraad van de bodem.⁵ Als gevolg van oxidatie of reductie kan de zuurgraad van een bodem veranderen.

Andere factoren

Door verschillen in bodemsamenstelling, vegetatietypen, begroeiingsdichtheid en menselijke activitei-

ten kunnen in de bodem (zeer) plaatselijk variaties in zuurgraad ontstaan.⁶ Deze factoren zijn ook van invloed op boven- en ondergrondse verplaatsing van water, hetgeen op zijn beurt weer invloed heeft op de redoxpotential ter plekke. Bodemprocessen zijn dus bijzonder complex en daarom is er op een opgravingslocatie zelden sprake van een uniform bodemmilieu.

De Bloemert:

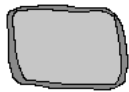
grondwaterstand, redoxpotential en zuurgraad

De opgraving van De Bloemert betrof een aanzienlijk L-vormig areaal binnen een kader van ongeveer 240 × 180 m (figs. 1.1–2). Het terrein ligt op de oostflank van de Hondsrug en heeft een verval van circa 2,5 m van west naar oost. De locatie grenst direct aan het oude, grotendeels dichtgevoende Hunzedal (pl. 2.1). De ondergrond bestaat uit een dekzand van matig fijne zanden en is afgedekt met een donkergrijs esdek (fig. 2.8, pl. 2.5). Geoloog P.C. Vos heeft het terrein onderzocht en had de indruk dat zowel ondergrond als deklaag vrij uniform waren.⁸ Op basis hiervan zijn verspreid over de locatie geen grote verschillen te verwachten in de conserveringsconditie van metalen. Het hoogteverschil echter wekt de verwachting van gemiddeld nattere condities in de lagere delen en daarmee van een gemiddeld betere conditie van materiaal uit de daar gelegen contexten.

Wanneer we kijken naar de huidige situatie op de Drentse zandgronden, waartoe ook De Bloemert behoort, dan is het terrein te kwalificeren als een locatie met doorgaans oxiderende en beluchte omstandigheden, en een relatief hoge ligging met een relatief lage gemiddelde grondwaterstand.⁹ Deze kwalificatie wordt ondersteund door de ervaring dat bij opgravingen op zandgronden in de noordelijke provincies over het algemeen weinig (goed geconserveerde) metaalvondsten worden gedaan.

Nicolay merkt echter op dat De Bloemert toch een opvallend groot aantal redelijk tot goed bewaarde metaalvondsten heeft opgeleverd.¹⁰ De grootte van het areaal zal zeker hebben bijgedragen aan het aantal vondsten, maar verklaart niet de conditie van het materiaal. Op het terrein zijn helaas geen metingen verricht naar waterhuishouding, redoxpotential en zuurgraad. Het is ook de vraag of de gegevens uit die metingen representatief zouden zijn voor inzicht in het ongestoorde bodemmilieu, omdat de locatie kort voor de opgraving al diepgaand was verstoord door grootschalig grondverzet in voorbereiding op bouwactiviteiten.

Fig. 25.1a. Kwalificatiemodel voor het beschrijven van de conserveringstoestand van voorwerpen van ijzer uit zuurstofrijke bodems (bewerking naar Cronyn 1990, 182, 220; Madsen 1994, 34; Watkinson 1972, 33–37, 39; tek. G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

<i>Smeedijzer (doorsnede)</i>	<i>Kwalificatie</i>
	<i>1. Uitstekende conservatie (FE 1)</i> Metaal (lichtgrijs) >90% bewaard gebleven; bedekt met een aangeslagen oppervlak of een dun patina van ijzeroxiden (middengrijs); de originele vorm is vrijwel intact.
	<i>2. Goede conservatie (FE 2)</i> Metaal (lichtgrijs) 50–90% bewaard gebleven; buitenste schil metaal omgezet in corrosieproducten van hogere dichtheid (donkergrijs) met behoud van originele vorm; het geheel is bedekt onder één of meer dunne lagen van corrosieproducten en/of aanroest van verschillende dichtheid (middengrijs).
	<i>3. Redelijke conservatie (FE 3)</i> Metaal (lichtgrijs) <50% bewaard gebleven; buitenste schil metaal omgezet in corrosieproducten met hogere dichtheid (donkergrijs); het originele oppervlak is (sterk) verstoord en bedekt onder één of meer onregelmatig gevormde lagen van corrosieproducten en/of aanroest van zeer variërende dichtheid (middengrijs).
	<i>4. Slechte conservatie (FE 4)</i> Metaal (nauwelijks tot) niet bewaard gebleven en omgezet in dikke lagen corrosieproducten met hogere dichtheid (donkergrijs); de kern is hol (wit); het originele oppervlak is (sterk) verstoord en resten daarvan zijn vaak uitsluitend te onderscheiden door verschil in dichtheid van corrosieproducten; het geheel is bedekt onder één of meer zeer onregelmatig gevormde lagen van corrosieproducten en/of aanroest van sterk variërende dichtheid (middengrijs).

Vanwege het ontbreken van gegevens uit verkennend bodemonderzoek zal in deze bijdrage aan de hand van de conserveringsconditie van het opgegraven ijzer en koper een verklaring worden gezocht voor het relatief hoge aantal goed geconserveerde metaalvondsten. Niet alleen het aantal vondsten van beide metalen, maar ook hun ruimtelijke spreiding over het grootste deel van het opgegraven areaal maakt het materiaal hiervoor geschikt.¹¹

Ijzer en koper: de principes van corrosie

Met behulp van energie (vuur) en gereedschap kunnen metalen voorwerpen worden vervaardigd uit ertsen. De meest stabiele verschijningsvormen van metalen zijn juist die ertsen. De gemaakte voorwerpen worden als gevolg van de toegevoegde energie

elektrochemisch instabiel en zullen bij geschikte omstandigheden terugkeren naar een stabiele(re) vorm. Dit proces is de essentie van ‘droge’ corrosie en vindt gewoonlijk plaats in droge omstandigheden. Een voorbeeld hiervan is het ontstaan van een donkerbruin patina op koperen muntgeld.

In bodems bevinden zich vrijwel altijd vochtige of waterige oplossingen van zouten, zuren of basen. Dergelijke oplossingen zijn geleidend. Het proces van aantasten van metalen waarin ze een rol vervullen, wordt elektrolyse of ‘natte’ corrosie genoemd. In het bodemmilieu vormen metalen door middel van elektrochemische reacties uiteenlopende verbindingen in aanwezigheid van bijvoorbeeld zuurstof, chloriden of fosfaten. Soms zijn deze verbindingen stabiel, maar meestal vormen ze een stap in een reactieketen die uiteindelijk leidt tot een stabiele samenstelling. Het enige werkelijk stabiele archeologische metaal is

Fig. 25.1b. Kwalificatiemodel voor het beschrijven van de conserveringstoestand van voorwerpen van koperlegeringen uit zuurstofrijke bodems (bewerking naar Cronyn 1990, 182, 220; Madsen 1994, 34; Watkinson 1972, 33–37, 39; tek. G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

<i>Koperlegeringen (doorsnede detail)</i>	<i>Kwalificatie</i>
	1. <i>Uitstekende conservatie (CU 1)</i> Metaal (lichtgrijs) >90% bewaard gebleven; bedekt met een aangeslagen oppervlak of een dun patina van groen Malachiet en/of rood Cupriet (lichtste grijs); originele vorm intact.
	2. <i>Goede conservatie (CU 2)</i> Metaal (lichtgrijs) 50–90% bewaard gebleven; de buitenste schil van metaal is omgezet in corrosieproducten met hogere dichtheid (lichtste grijs en middengrijs); het originele oppervlak heeft een patina en is bedekt onder één of meer dunne lagen van corrosieproducten en/of aankoetsel van lagere dichtheid (niet weergegeven); mogelijk 'wratten' in het patina en door de Cuprietlaag (lichtste grijs) heen tot op het metaal als gevolg van chloriden-gerelateerde corrosie (donkergrijs). Bij afwezigheid van chloriden kan de originele vorm volledig zijn behouden in corrosieproducten op het niveau van de patina.
	3. <i>Redelijke conservatie (CU 3)</i> Metaal (lichtgrijs) <50% bewaard gebleven; metaal grotendeels omgezet in corrosieproducten met hogere dichtheid (lichtste grijs en middengrijs); het originele oppervlak heeft mogelijk een sterk verstoorde patina met 'wratten'/gaten als gevolg van chloriden-gerelateerde corrosie (donkergrijs) en is meestal bedekt onder één of meer lagen van corrosieproducten en/of aankoetsel van variërende dichtheid (niet weergegeven). Bij afwezigheid van chloriden kan de originele vorm volledig zijn behouden in corrosieproducten op het niveau van de patina.
	4. <i>Slechte conservatie (CU 4)</i> Metaal (lichtgrijs) nauwelijks tot niet bewaard gebleven en omgezet in corrosieproducten met hogere dichtheid (lichtste grijs en middengrijs); het originele oppervlak heeft mogelijk een sterk verstoorde patina met 'wratten'/gaten als gevolg van chloriden-gerelateerde corrosie (donkergrijs) en is bedekt onder één of meer lagen van corrosieproducten en/of aankoetsel van variërende dichtheid (niet weergegeven). Bij afwezigheid van chloriden kan de originele vorm volledig zijn behouden in 100% corrosieproducten op het niveau van de patina.

goud. In het verleden echter werd goud vaak gelegerd met zilver en/of koper, waardoor archeologisch goud dikwijls de corrosiesporen van die twee metalen laat zien en door corrosie verzwakt of vervormd zal zijn.

Voorwerpen kunnen dus uit één of meer soorten metaal bestaan. IJzer bijvoorbeeld kent weliswaar vele technische varianten, zoals gietijzer, gesmeed ijzer en verstaald ijzer gelegerd met koolstof, maar het wordt gewoonlijk niet vermengd met andere metalen. Koper daarentegen is vaak juist vermengd met andere metalen om een geschikter materiaal of een andere uitstraling te verkrijgen. Zo kennen we naast brons (een legering van koper, tin en eventueel lood) ook messing (een legering van koper en zink).

Metalen corroderen niet allemaal even sterk of in hetzelfde tempo. Soorten die gevoeliger lijken voor corrosie worden onedel genoemd, terwijl de minst

gevoelige als edel worden aangeduid. Van onedel naar edel kunnen metalen op de volgende wijze worden geordend: zink, ijzer, tin, lood, koper, zilver en tenslotte goud.¹² Een metaalsoort of legering leidt in combinatie met het bodemmilieu aldus tot meer of minder sterke corrosie. Het is om die reden mogelijk dat de ene metaalsoort in een bepaald milieu volledig corrodeert tot nauwelijks meer dan een vlek in de grond, terwijl een andere metaalsoort in datzelfde milieu zijn vorm en een deel van het oorspronkelijke metaal behoudt.

Teneinde een reconstructie van bodemomstandigheden van De Bloemert mogelijk te maken aan de hand van de conserveringsconditie van de opgegraven ijzeren en koperen voorwerpen zijn twee schema's gemaakt waarin verschillende stadia van behoud zijn beschreven (figs. 25.1a–b).¹³ De schema's beschrijven

Tabel 25.2. Kwalificatie van ijzer- en kopervondsten uit de opgraving van De Bloemert. (*: weggelaten zijn vijf vondstnummers (128, 512, 513, 679 en 2679), op basis van stijlkenmerken in de Romeinse tijd te plaatsen, maar afkomstig uit een verstoorde of recente context.)

	<i>koper</i>	<i>koper (alleen bewoningsfasen)</i>	<i>ijzer</i>	<i>ijzer (alleen bewoningsfasen)</i>
kwalificatie 1 (uitstekend)	10	0	2	1
kwalificatie 2 (goed)	23	1	58	28
kwalificatie 3 (redelijk)	39	18*	44	15
kwalificatie 4 (slecht)	23	6	161	69
totaal	95	25	265	113

in het bijzonder de relatie tussen metaalcorrosie en zuurstofrijke bodemomstandigheden, zoals verondersteld voor de Drentse zandgronden. De omschrijving van de conditie van het metaal correspondeert met het tijdstip vlak na opgraving. De bijbehorende tekeningen geven schematisch weer hoeveel van het originele metaal van het voorwerp nog aanwezig is.

Kwalificatie van de conserveringsconditie van ijzeren en koperen voorwerpen uit de opgraving van De Bloemert

Aan de hand van beide kwalificatieschema's zijn alle relevante ijzer- en kopervondsten ingedeeld.¹⁴ Tabel 25.2 geeft hiervan een getalsmatig overzicht. Per metaalsoort geeft de linker kolom het totale aantal vondsten weer. De rechter kolom bevat alleen vondsten die gerelateerd kunnen worden aan de verschillende bewoningsfasen van de locatie tot het midden van de 11e eeuw.¹⁵ Na 1050 n.Chr. is de locatie als woonplaats verlaten.

Zoals gezegd, zijn zandgronden gemiddeld zuurstofrijk en zullen metalen als ijzer en koper in een dergelijke context geleidelijk degraderen. Vanaf de ijzertijd (ca. 500–0 v.Chr.) zijn de eerste voorwerpen in de grond terecht gekomen. De meeste daarvan hebben dan een conditie die hoort bij de kwalificaties 1 en 2. Naarmate de tijd verstrijkt zal het totale aantal voorwerpen door nieuwe deposities toenemen, maar tegelijkertijd zullen ook de meeste van de eerder gedeponeerde objecten vervallen tot kwalificatie 3 of 4. Als de locatie in de 11e eeuw wordt verlaten, neemt het aantal nieuwe deposities sterk af. Het aantal voorwerpen met kwalificatie 1 en 2 zal hierdoor afnemen, en dat van 3 en 4 toenemen. Verder in de tijd neemt vervolgens het totale aantal voorwerpen af, omdat na fase 4 materiaal verloren zal gaan. Als de depositie lang genoeg duurt, zullen alleen nog objecten uit de laatste categorie worden aangetroffen. 'Lang genoeg' is in dit verband gerelateerd aan de mate waarin de bodemcondities verval versnellen of stabiliseren. Op

de overwegend zuurstofrijke zandgronden zullen naar verwachting maar weinig voorwerpen in evenwicht komen met de directe omgeving. Werkelijke stilstand van verval zal dan ook alleen in zuurstofvrije, waterverzadigde omstandigheden optreden, zoals bijvoorbeeld in een waterput.

Op basis van de hierboven geschetste veronderstelling voor zandgronden, is het aannemelijk dat ten tijde van de opgraving op De Bloemert verhoudingsgewijs de minste vondsten onder kwalificatie 1 en de meeste onder kwalificatie 4 zullen vallen. Dit beeld komt echter niet naar voren uit tabel 25.2. Voor koper is een piek zichtbaar onder kwalificatie 3. Bij weglating van vondsten jonger dan de 11e eeuw wordt het relatieve zwaartepunt in deze kwalificatie versterkt, zelfs wanneer vijf vondsten uit de Romeinse tijd (ca. 0–400 n.Chr.), afkomstig uit stort, bouwvoor en een recente sloot, worden weggelaten. Voor ijzer is een opmerkelijke piek zichtbaar onder kwalificatie 2, die eveneens versterkt wordt wanneer uitsluitend de ijzeren voorwerpen uit de bewoningsfasen wordt bekeken. Opvallend is dat bijna de helft van het opgegraven ijzer uit de bewoningsfasen stamt. De pieken in beide tabellen suggereren dat de lokale bodemomstandigheden een gunstig effect hadden op het behoud van koper en met name van ijzer. Een verklaring hiervoor kan mogelijk worden gevonden door meer in detail te kijken naar:

- 1. De relatie tussen de conditie van het metaal en de hoogteligging van de vondsten.
- 2. De relatie tussen de conditie van het metaal en de specifieke vondstcontext, zoals een paalkuil of een waterput.

Bestudering van deze relaties kan mogelijk ook een antwoord geven op de vraag waarom kopervondsten minder goed bewaard zijn gebleven dan ijzervondsten, terwijl juist ijzer gevoeliger is voor corrosie. Omdat het archeologische onderzoek zich primair richt op de periode van bewoning, zal vanaf hier alleen

het metaal uit de periode tot het midden van de 11e eeuw worden besproken.

*Conditie van de metaalvondsten versus hoogteligging:
koper en ijzer*

De meeste kopervondsten met kwalificatie 3 (CU 3) zijn rond het centrum en in het zuidwestelijke deel van het opgravingsterrein gevonden (zie fig. 18.14). Bij CU 4 is het aantal te gering om een patroon in de verspreiding te zien, maar de locaties sluiten aan bij die van CU 3. Uit een vergelijking met de hoogtekaart van De Bloemert (fig. 2.7) blijkt dat de CU 3- en 4-vondsten vooral zijn aangetroffen op de hoger gelegen delen van het opgravingsareaal.

Het verband tussen de locatie van ijzervondsten en de hoogte van de vindplaats is minder uitgesproken. Ijzervondsten met kwalificatie 2 (FE 2) concentreren zich rond het centrale deel van het terrein, met een zwaartepunt in het noordwesten. Enkele verspreide vondsten zijn afkomstig uit het noordelijke en westelijke deel. Het meeste FE 2-gekwalficeerde ijzer bevond zich noch op de allerhoogste noch op de laagste delen van het opgravingsareaal.

FE 3-objecten vertonen grotendeels dezelfde spreiding als FE 2-vondsten, maar door het geringere aantal ten opzichte van FE 2 ontbreekt een duidelijk beeld. FE 3-vondsten zijn enerzijds aangetroffen op dezelfde NAP-hoogtes als FE 2, en anderzijds op de hoogstgelegen delen op 3 m +NAP.

FE 4-vondsten zijn aangetroffen in het merendeel van de werkputten, waarbij een accent zichtbaar is rond het centrum van het opgravingsterrein en ten westen daarvan. De meeste van de FE 4-vondsten zijn afkomstig van de hogere tot hoogste delen van de opgravingslocatie. Alleen enkele verspreide vondsten in het noordelijke deel komen uit een duidelijk lager gelegen gebied.

Als we de vondstlocatie en de hoogteligging van alle ijzer- en kopervondsten uit de bewoningsfasen tot 1050 n.Chr. overzien, valt op dat de meeste objecten zijn aangetroffen op de hogere en hoogste delen van het opgravingsareaal. Sterker nog, ook de meeste van de relatief goed bewaard gebleven objecten zijn juist hier aangetroffen. Een verklaring voor dit patroon is mogelijk te vinden in relatief natte bodemcondities tijdens en na bewoning van de Bloemert, of in een algemene vernatting van de locatie nadat deze werd verlaten.¹⁶

De opgraving heeft slechts vijf ijzeren voorwerpen opgeleverd met Vivianiet-corrosie. Daarnaast zijn maar enkele objecten van ijzer met een omhulling

van zwart ijzer(II)sulfide aangetroffen. Beide corrosievormen zijn kenmerkend voor waterverzadigde, zuurstofarme omstandigheden.¹⁷ Op basis hiervan is te veronderstellen dat De Bloemert voor zandgronden behoorlijk nat moet zijn geweest, maar geen permanent waterverzadigde en zuurstofarme bodemcondities heeft gekend.

Aangezien de meeste metaalvondsten corrosievormen laten zien die horen bij beluchte omstandigheden, wordt aannemelijk dat de objecten in de bodem aanvankelijk hebben blootgestaan aan enigszins beluchte omstandigheden, waarna een vernatting van de locatie het verval sterk heeft vertraagd.

*Conditie van de metaalvondsten versus de vondstcontext:
ijzer*

De ijzervondsten met kwalificatie 2 zijn bijzonder goed geconserveerd vanuit het perspectief van een langdurig verblijf in de bodem. Als de hoogteligging van de meeste goed bewaarde ijzervondsten in tegenpraak lijkt met het verwachte beeld, kan een vergelijking met de specifieke vondstcontext misschien meer duidelijkheid geven. Tabel 25.3 geeft een overzicht van de archeologische context van de in tabel 25.2 genoemde FE 2-vondsten uit de bewoningsfasen.

Van de 28 FE 2-vondsten komen er 5 uit een aanwijsbaar waterverzadigd milieu, namelijk een waterput. Opmerkelijk genoeg vertoont geen daarvan corrosieproducten die verwacht kunnen worden in een dergelijke omgeving, zoals het genoemde Vivianiet of het ijzer(II)sulfide. Daarentegen zijn twee van de drie FE 2-vondsten met Vivianiet-corrosie afkomstig uit niet-waterverzadigde kuilen op een hoogte van 1,8 tot 2 m +NAP.¹⁸

Contexten als kuilen, hutkommen en paalkuilen zijn te beschouwen als overwegend vochtig en daarmee als oxiderend.¹⁹ Hetzelfde geldt voor de natuurlijke laagte op De Bloemert; deze ligt tussen 1,5 en 2 m +NAP, en bevindt zich pal naast de hoogste delen van het terrein (zie fig. 8.11, laagte nr. 2). Twee FE 2-objecten zijn aangetroffen in waterkuilen met een diepte van meer dan 1 m en worden om die reden beschouwd als afkomstig uit een waterverzadigde context.²⁰ Bij een geringere diepte van dergelijke kuilen is het niet aannemelijk dat deze permanent met water gevuld zijn geweest, tenzij er sprake was van bovengemiddeld natte bodemomstandigheden.²¹ De relatief goede conditie van 21 FE 2-vondsten kan in ieder geval niet direct worden verklaard op basis van een waterverzadigde context.

Tabel 25.3. Archeologische context van FE 2-gekwalficeerde vondsten uit de bewoningsfasen.

<i>FE 2</i>	<i>aantal</i>
greppel	–
kuil	10
hutkom	2
waterkuil	4
paalkuil	6
natuurlijke laagte	1
vlakvondst	–
waterput	5
totaal	28

Tabel 25.4. Verband tussen archeologische context en contextdatering van FE 2-vondsten uit de bewoningsfasen. In contexten met een datering van de 9e tot de 11e eeuw zijn geen vondsten aangetroffen.

<i>FE 2 contextdatering</i> <i>n. Chr.</i>	<i>context waterput en</i> <i>waterkuil dieper dan 1 m</i>	<i>overige</i> <i>contexten</i>
0–100		2
100–150	1	2
100–250	1	
100–300		
200–300		1
250–350		1
300–350	1	6
300–550	2	1
500–800	2	
totaal	7	13
(FE 2-vondsten zonder contextdatering: 8)		

Niet alleen de relatie tussen elke FE 2-vondst en zijn archeologische context is bekeken. Ook is een vergelijking gemaakt van alle FE 2-vondsten en hun contextdatering. Deze vergelijking is weergegeven in tabel 25.4, en geeft als resultaat dat er in aantallen voor de periode 0–800 n.Chr. bijna tweemaal zoveel vondsten uit vermoedelijk oxiderende condities goed bewaard zijn gebleven ten opzichte van vondsten uit een waterverzadigde context.²² Dit vormt een ondersteuning voor de veronderstelling van relatief natte bodemcondities.

Wanneer de contextgedateerde FE 2-vondsten in een overzicht worden geplaatst (fig. 25.2), dan valt op dat naar verhouding de meeste opgegraven objecten niet uit het laatste, maar uit het eerste deel van de bewoningsperiode stammen.²³ Dit beeld wordt bevestigd in een overzicht van alle contextgedateerde FE-vondsten (fig. 25.2).²⁴ Een sterke piek is zichtbaar

Tabel 25.5. Archeologische context van CU 3-gekwalficeerde vondsten uit de bewoningsfasen.

<i>CU 3</i>	<i>aantal</i>
greppel	1
kuil	11
hutkom	–
waterkuil	–
paalkuil	2
natuurlijke laagte	–
vlakvondst	3
waterput	1
totaal	18

Tabel 25.6. Verband tussen archeologische context en contextdatering van CU 3-vondsten uit de bewoningsfasen. In contexten met een datering van de 9e tot de 11e eeuw zijn geen vondsten aangetroffen.

<i>CU 3 contextdatering</i> <i>n. Chr.</i>	<i>context waterput en</i> <i>waterkuil dieper dan 1 m</i>	<i>overige</i> <i>contexten</i>
0–100		
100–150		
100–250		3
100–300		
200–300		
250–350		1
300–350		3
300–550		4
500–800	1	1
totaal	1	12
(CU 3-vondsten zonder contextdatering: 5)		

bij 300–350 n.Chr. Deze piek komt voor in bijna alle kwalificaties met een behoorlijk aantal vondsten, te weten CU 3, FE 2 en FE 4 (zie tabel 25.2). FE 3 wijkt iets af en vertoont een piek bij 100–150 n.Chr. gevolgd door een kleinere piek bij 300–350 n.Chr. Het accent in aantallen in de Romeinse tijd vormt opnieuw een aanwijzing dat de bodemomstandigheden gunstig zijn geweest voor behoud van metalen. De pieken zelf kunnen mogelijk worden gerelateerd aan metaalbewerking die heeft plaatsgevonden op De Bloemert in de midden- en laat-Romeinse tijd.²⁵

*Conditie van de metaalvondsten
versus vondstcontext: koper*

Tabel 25.2 toont dat ijzer een piek heeft bij de kwalificatie 2, terwijl koper een piek vertoont bij kwa-

lificatie 3. Dit is opvallend, omdat koper een edeler metaal is dan ijzer. De corrosieproducten van vrijwel alle kopervondsten van De Bloemert zijn groenblauw van kleur, wat wijst op gemiddeld beluchte bodemomstandigheden.

Vergelijking van de tabellen 25.3 met 25.5, en 25.4 met 25.6 maakt het verschil zichtbaar tussen ijzer en koper in aantallen vondsten uit waterverzadigde contexten: ijzer is met in totaal 19 objecten vertegenwoordigd (bijna 17%), waarvan 7 onder FE 2 vallen, en bij koper is het totaal slechts 2 (8%).²⁶ Een van deze twee kopervondsten valt onder CU 3 (tabel 25.6), de andere onder CU 4. Beide kopervondsten uit waterverzadigde context tonen corrosieproducten die horen bij beluchte omstandigheden. Dat ijzer ten opzichte van koper verhoudingsgewijs beter bewaard lijkt te zijn gebleven, moet in belangrijke mate worden toegeschreven aan het aantal ijzervondsten uit waterputten en waterkuilen dieper dan 1 m.

In figuur 25.1b is aangegeven hoe koper bij aanwezigheid van chloriden kan worden aangetast, met verlies van patina en oorspronkelijke vorm als gevolg. In het geval van De Bloemert tonen 11 van de 25 kopervondsten uit de bewoningsfasen 'bronspest'; vijf daarvan vallen binnen CU 3, de overige zes binnen CU 4. Op basis hiervan wordt aannemelijk dat chlo-

riden op een relevante schaal kunnen hebben bijgedragen aan het verval van koper.²⁷ Mogelijk heeft dit zelfs geleid tot het volledig in de bodem oplossen van een percentage van de vondsten.

De bodemcondities van De Bloemert

Een dichtbebost landschap kent een relatief hoge verdampingsgraad en lage grondwaterstand. Ontbossing ten behoeve van landbouw en veeteelt leidde vanaf het neolithicum (ca. 4900–2000 v.Chr.) tot een steeds meer open landschap met minder verdamping en een hogere grondwaterstand. Het is een ontwikkeling die ook voor het Drents Plateau algemeen geldig is, met inachtneming van lokale variaties.²⁸ In hun reconstructie van de vegetatie van het Hunzedal tonen Woldring en Boekema aan dat het percentage boompollen vanaf het einde van het Atlanticum (vijfde millennium v.Chr.) tot aan de vroege middeleeuwen daalt van ca. 85% tot ca. 40%.²⁹ Uit het Hunzedal zelf zijn geen jongere afzettingen bekend. Echter, in twee ongepubliceerde pollendiagrammen (afkomstig van het oostelijk deel van de opgraving op De Bloemert en van een onverveende pingoruïne bij Noordlaren) zijn de late middeleeuwen wel vertegenwoordigd. In

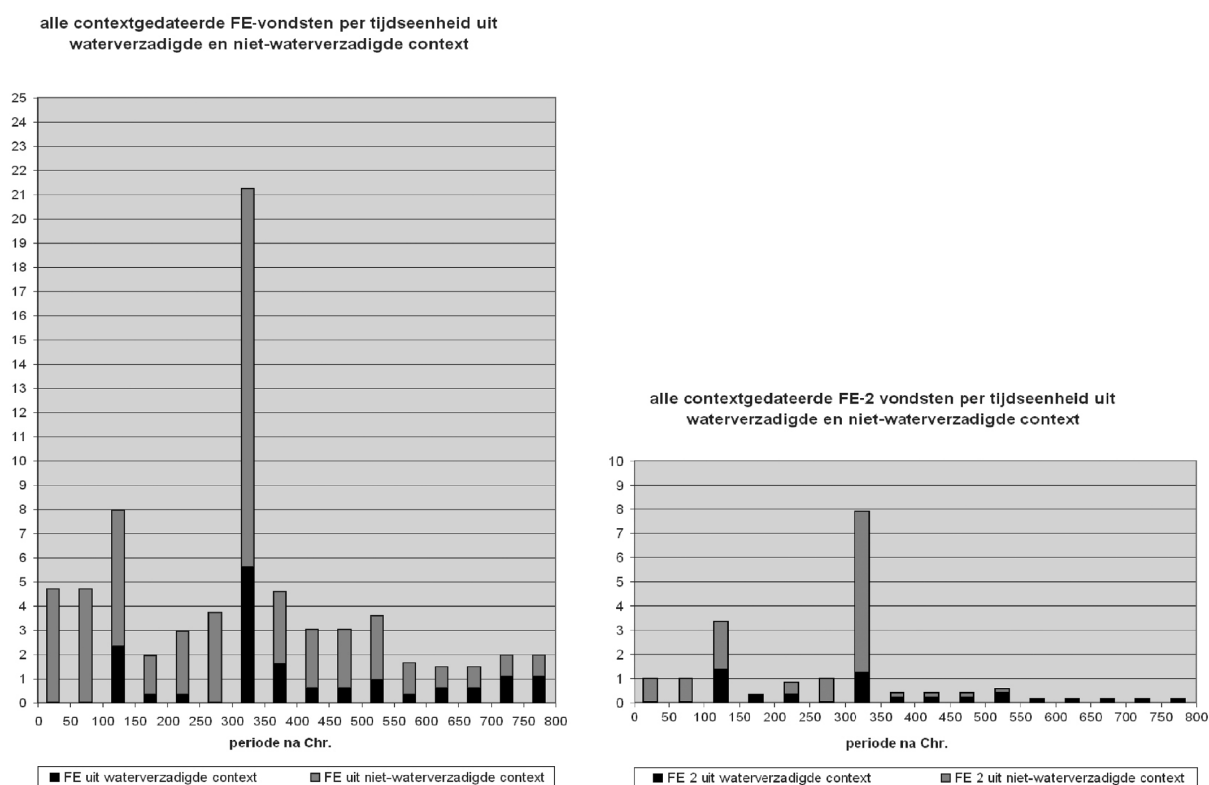


Fig. 25.2. De contextgedateerde FE- en FE 2-vondsten per tijdseenheid uit waterverzadigde en niet-waterverzadigde context. Zie ook noot 23.

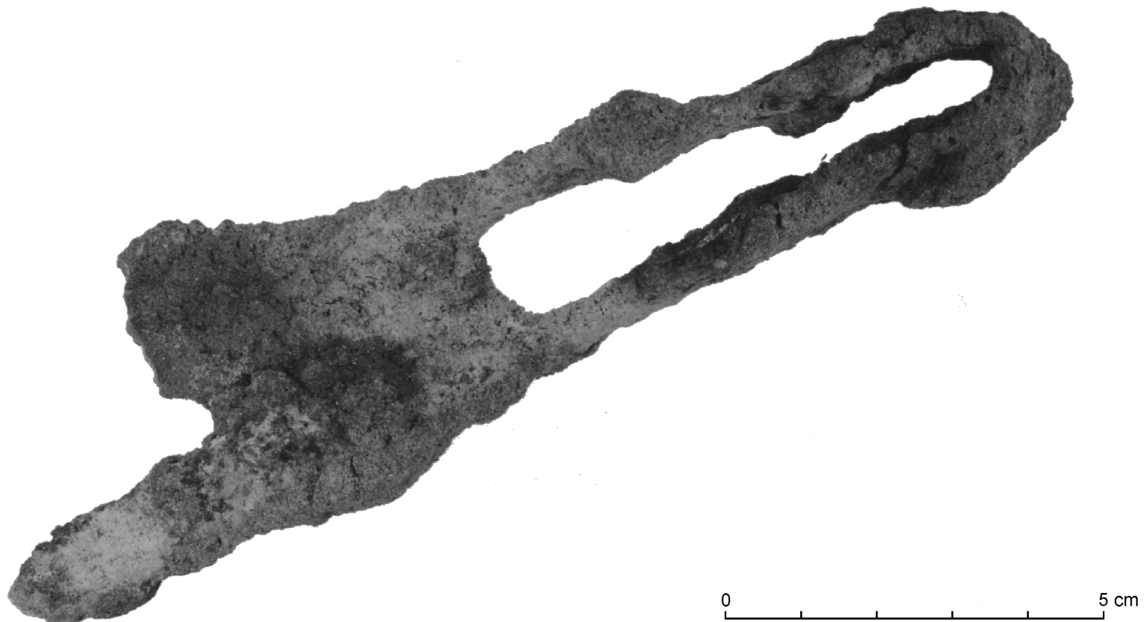


Fig. 25.3. IJzeren schaar uit de Romeinse tijd met de kenmerken van corrosie uit gemiddeld zuurstofrijke bodemomstandigheden (voor behandeling). De schaar (vondstnr. 690, LCM 00886) is afkomstig uit een waterkuil. Kwalificatie FE 2 (foto G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

deze tijd is het percentage boompollen verder gedaald tot beneden 20%, waarmee vèrgaande, bijna volledige ontbossing zichtbaar wordt.³⁰ De daarmee samenhangende vernatting zou kunnen verklaren waarom de locatie in de 11e eeuw is verlaten.

Op grond van de inventarisatie van de bodemconservering van ijzer en koper, het pollenbeeld en de ervaring dat met name anaërobe, waterverzadigde omstandigheden gunstig zijn voor het behoud van metalen, mag worden geconcludeerd dat de bodemcondities van De Bloemert gedurende lange perioden eerder nat dan vochtig zijn geweest. Dit was mogelijk al tijdens, maar met name na de bewoningsfase het geval. Fluctuaties in de grondwaterstand, seizoensinvloeden en andere factoren zullen echter hebben bijgedragen aan (periodieke) toevoer van zuurstof. Als geheel moet een voor de zandgronden toch wel bijzondere, enigszins conserverende bodem aanwezig zijn geweest, waarbij ook metalen voorwerpen op de hogere delen van het terrein relatief goed bewaard zijn gebleven.

Aan de hand van de opgegraven ijzeren en koperen voorwerpen kon niet met zekerheid worden gereconstrueerd of de bodem zuur, neutraal of alkalisch is geweest. Tabel 25.1 geeft aan dat koper onder vochtige omstandigheden in een zuur milieu niet overleeft en ijzer alleen in een neutraal milieu kans heeft behouden te blijven. Aan de hand van de koper- en

ijzervondsten van De Bloemert en uitgaande van gemiddeld natte, maar niet volledig zuurstofarme en/of waterverzadigde bodemomstandigheden, kan worden aangenomen dat het milieu gemiddeld neutraal tot licht alkalisch is geweest. In dat verband is het interessant om ook het botmateriaal van De Bloemert kort te belichten.

Van onverbrand bot is, evenals van ijzer en koper, een voor de Drentse zandgronden relatief groot aantal vondsten bewaard gebleven in de bodem van De Bloemert.³¹ Hoewel bot in zowel droge als natte bodemomstandigheden behouden kan blijven, zijn er, afhankelijk van de zuurgraad, toch grote verschillen mogelijk in de feitelijke conditie. De oorzaak hiervan is gelegen in de samenstelling: botmateriaal is opgebouwd uit twee componenten, waarvan de ene – hydroxyapatiet – bewaard blijft in een neutraal/alkalisch milieu en de andere – collageen – in zure omstandigheden.³² In haar analyse van het botmateriaal merkt Prummel op dat vrijwel al het onverbrande bot afkomstig is uit diepere lagen, zoals onderkanten van kuilen en waterputten.³³ De conservering van dit materiaal in de bodem is redelijk, maar voor zandgronden bovengemiddeld. Het meeste materiaal wekt de indruk in beide componenten te zijn aangetast: niet slap en buigzaam (kenmerkend voor een uitgesproken zuur milieu), en ook niet kalig hard (kenmerkend voor een uitgesproken alkalische omgeving).

Uit Prummel's inventarisatie komt verder naar



Fig. 25.4. Dwarsdoorsnede van een ijzeren speer- of lanspunt met de kenmerken van corrosie uit gemiddeld zuurstofrijke bodemomstandigheden. Dit voorwerp (vondstnr. 193, LCM 01050) is illustratief voor de kwalificatie FE 4. Er is geen metaal meer aanwezig en de kern is hol (foto G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

voren dat waar bot werd aangetroffen samen met tanden en kiezen, de gebitsdelen verhoudingsgewijs oververtegenwoordigd zijn. De compositie van tand (een kern van dentine ommanteld met een dichte laag glazuur) was in het bodemmilieu van de opgravingslocatie beter bestand tegen verval dan het bot. Tandglazuur bestaat voor het grootste deel uit hydroxyapatiet. Dit lost op in een zuur milieu, maar blijft bewaard in een neutraal tot (licht) alkalische bodem. Samengevat lijkt de conditie van onverbrand bot- en tandmateriaal te wijzen op een neutrale tot misschien licht alkalische bodem. Dit ondersteunt de eerder geuite suggestie over de zuurgraad van de bodem, zoals afgeleid uit de opgravingsconditie van de gevonden koperen en ijzeren voorwerpen.

25.3 TIJDENS DE OPGRAVING: VERSTORING VAN HET NATUUR- LIJKE EVENWICHT, ANTICIPEREN IN THEORIE EN IN DE PRAKTIJK

Opgraven betekent voor veel voorwerpen en materialen in depositie dat een langdurig evenwicht met de omringende bodem wordt verstoord. De opgravende

archeoloog heeft in dit verband de verantwoordelijkheid om de schade die hierdoor kan ontstaan tot een minimum te beperken. In diverse publicaties wordt dit onderwerp belicht. Soms vooral theoretisch, maar meestal met oog voor de complexe praktijk van een opgraving.³⁴ De veldarcheoloog dient te weten wat hij of zij moet doen wanneer de in tabel 25.1 genoemde materialen worden blootgelegd in een waterverzadigde of een vochtige omgeving; al binnen enkele uren kan schade ontstaan, met verlies van wetenschappelijke informatie tot gevolg.

Algemeen geldig is de richtlijn dat voorwerpen uit een waterverzadigde context nat gehouden moeten worden en voorwerpen uit een vochtige omgeving in korte tijd (geforceerd) moeten worden gedroogd.³⁵ Zo snel mogelijk daarna moeten de voorwerpen worden overgedragen aan een bevoegd conservatielaboratorium. In dit verband zullen de corrosieprocessen die bij koper en ijzer optreden kort worden belicht. Aansluitend wordt een praktijkvoorbeeld van een kleine 'opgraving' op macroscopische schaal besproken.

IJzer

Kenmerkend voor de corrosie van ijzer is dat metaalionen van het oppervlak worden opgelost, zich verspreiden in de directe omgeving en eventueel als oxiden of carbonaten worden afgezet.³⁶ Dit proces vindt plaats aan het oppervlak van het (resterende) metaal. De corrosieproducten hebben een aanzienlijk groter volume dan het corresponderende ijzer dat is opgelost. Ijzeren voorwerpen uit een beluchte bodemcontext hebben meestal een volumineuze afzetting van onregelmatig gegroeide corrosieproducten met een overwegend roodbruine kleur. Dikwijls zijn hierin zand en steentjes uit de directe nabijheid opgenomen, waardoor het oorspronkelijke voorwerp vaak niet meer te herkennen is (figs. 25.3–4). Als bovendien het relatieve gewicht van de klomp gering lijkt, dan is het onwaarschijnlijk dat er nog oorspronkelijk metaal rest. Vergevoerde stadia van corrosie als deze zijn dicht bij een stabiele toestand. De overgang tussen depositie en blootlegging zal dan ook weinig meer bijdragen aan verder verval.

Is de corrosie echter bruinzwart, blauw of blauwzwart van kleur, veel minder volumineus, en geeft het voorwerp door zijn relatieve zwaarte de indruk nog (veel) metaal te bevatten, dan is het belangrijk om ijzer uit een waterverzadigde context natblijvend in te pakken. Metaal bevattende voorwerpen uit een vochtige, niet-waterverzadigde grond vragen

een specifieke voorbehandeling: de relatieve luchtvochtigheid (RV) moet zo snel mogelijk – in ieder geval binnen 48 uur – worden verlaagd tot onder het niveau van 20%.³⁷ Aanvankelijk kan dit door middel van drogen aan de lucht of met milde warmte uit een föhn. In een volgend stadium moeten de voorwerpen luchtdicht worden verpakt, met toevoeging van silicagel en een RV-indicatorstrip die door de luchtdichte verpakking heen afleesbaar is.

De silicagel onttrekt vocht aan de lucht die een voorwerp omringt, waardoor het voorwerp het nog aanwezige interne vocht afstaat. Een evenwicht ontstaat wanneer de silicagel is verzadigd of wanneer het voorwerp bijna geen vocht meer bevat. Verzadigde silicagel moet worden vervangen als de RV-waarde op de indicatorstrip hoger blijft dan 20%. In het veld zullen medewerkers en voorzieningen aanwezig moeten zijn om de beschreven droging uit te voeren. De praktijk laat zien dat de mogelijkheden hierin beperkt zijn. Om die reden is het wenselijk dat eventuele nadroging en verdere behandeling bij voorkeur zo snel mogelijk na opgraving worden uitgevoerd in een bevoegd archeologisch conservatielaboratorium.

Ijzer dat niet volgens deze richtlijnen wordt behandeld, heeft een grote kans binnen korte tijd te scheuren en uiteen te vallen. Als gevolg van vervorming kunnen de fragmenten vaak niet meer aan elkaar worden gepast. Onderzoek naar de oorzaak van het splijten heeft nog geen eensluidende verklaring opgeleverd.³⁸ De praktijk laat zien dat splijting vrijwel altijd optreedt bij onvolledig of (te) langzaam drogen van ijzervondsten (RV >20%). De aanwezige waterdamp, zuurstof en de vaak in de bodem voorkomende oplosbare zouten, zoals chloriden, leiden tot vorming van ijzerchloriden. Deze ijzerchloriden zetten zich als feloranje ‘tranen’ of ‘zweet’ af op het oppervlak en worden vervolgens dieper in de corrosielagen omgezet in donker oranje Akageniet (β -FeO•OH). Waarschijnlijk leidt de grote kristalstructuur van Akageniet tot splijting. De aanwezige chloriden worden afgegeven en de corrosiecyclus zal zich herhalen totdat het metaal is verdwenen.

Ook ijzer dat geen chloriden bevat, of goed geconserveerd ijzer met een beschermende laag van sulfaten of fosfaten zal door schommelingen in vocht en temperatuur gaan corroderen wanneer de hierboven geschatte maatregelen niet worden toegepast. De ijzeren voorwerpen van De Bloemert met duidelijke sporen van blauwgrijs Vivianiet (ijzerfosfaat/ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) uit zuurstofarme omstandigheden waren het minst aangetast, maar kunnen door aanwezigheid van chloriden binnen enkele uren toch gaan corroderen wanneer ze niet onder waterverzadigde

condities worden bewaard.

Slechts weinig ijzervondsten met de kwalificaties 2 en 3 vertoonden vlak na de opgraving verontreiniging met chloriden. Schijn bedriegt in dit geval: een deel van het ijzer bevatte wel degelijk sporen van chloriden. Op een paar voorwerpen waarvan de silicagel in de verpakking was uitgewerkt terwijl het gewenste niveau van <20% RV nog niet was bereikt, werden de eerste oranje ‘zweetdruppeltjes’ al na enkele weken zichtbaar. Deze voorwerpen waren wel fysiek schoongemaakt, maar nog niet ontzilt, ofwel ontdaan van chloriden.

Koper

Een belangrijk verschil tussen de metalen ijzer en koper is de wijze waarop corrosieprocessen verlopen. Ijzer corrodeert aan het oppervlak met uitwassing van opgeloste ionen, terwijl koper intergranulair (tussen de afzonderlijke metaalkorrels) corrodeert met afzetting van een deel van de producten tussen het metaal in het voorwerp. Onder andere om die reden zijn corrosielagen van koper zelden volumineus. Over het algemeen zijn koperlegeringen minder gevoelig voor veranderende omgevingsfactoren dan ijzer. De meeste voorwerpen blijven bewaard in de bodem als (gecorrodeerd) metaal met behoud van de oorspronkelijke vorm. Een aansprekend voorbeeld hiervan is de beugel van een koperen bit uit de Romeinse tijd (pl. 18.1). Zelfs volledig gecorrodeerde voorwerpen kunnen hun originele vorm behouden hebben en voor onderzoek nog goed te interpreteren zijn. Waar een kwalificatie CU 4 aldus een leesbaar voorwerp kan opleveren, is een ijzeren voorwerp met kwalificatie FE 4 vrijwel altijd onherkenbaar.

Aanwezigheid van chloriden in de bodem kan het beeld van koper als bijna-edelmetaal drastisch aantasten. Chloride-ionen dringen gemakkelijk door de metaalbeschermende oxidelagen aan het oppervlak. Op het metaal wordt koperchloride (CuCl /Nantokiet) gevormd, dat onder invloed van water langzaam omvormt tot stabiel koperoxide (Cu_2O /Cupriet). Er ontstaat zo een compacte corrosielag.

Echter, bodemomstandigheden zijn al gauw gunstig voor een versnelde, door chloriden gefaciliteerde corrosie. In plaats van compact Cupriet ontstaat dan een bleek felgroen en poederig koperchloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ /Paratacamiet) met als bijproduct zoutzuur. Juist omdat Nantokiet zich direct op het metaal bevindt, leidt de vorming van Paratacamiet tot het uiteendrukken van de lagen erboven. Bij voorwerpen is dit proces zichtbaar in de vorm van fel-

groene ‘puistjes’ op het overigens intacte oppervlak, vaak aangeduid met de term ‘bronspest’ (fig. 25.5, pl. 25.1).

Voor objecten van koper die chloriden bevatten, is blootlegging tijdens een opgraving een precair moment. Abrupte verandering van omgevingscondities kan binnen enkele uren leiden tot een ‘uitbraak’ van Paratacamiet. Opgraving van een reeds aangetast object moet bij de archeoloog leiden tot onmiddellijke actie: luchtdicht verpakken onder toevoeging van silicagel om de RV terug te brengen tot onder de 40%. Deze maatregelen zijn eenvoudig uit te voeren in het veld en voldoende tot de overdracht aan het conservatielaboratorium, binnen 48 uur na opgraving.

Niet alle koperobjecten die chloriden bevatten, laten al tijdens de opgraving sporen van ‘bronspest’ zien. Schade kan alsnog ontstaan bij verpakking in een zip-zakje dat al dan niet gesloten is. Het beste is dan ook om *alle* kopervondsten direct geforceerd te drogen en luchtdicht te verpakken met toevoeging van silicagel, waardoor risico’s op beschadiging door chloride-gedragen corrosie tot een minimum worden beperkt.

Archeologische vondsten van ijzer en koper kunnen tijdens de opgraving door middel van eenvoudige ingrepen worden behoed voor verder verval. De

diversiteit aan invloeden van water, zuurstof en specifieke ionen als chloriden moet worden uitgeschaald. Droogmaken van de vondsten ontnemt water zijn rol als katalysator. Daarmee is ook een bron van waterstof weggehaald die in chemische reacties de zuurgraad en redoxpotentiaal van de verpakte vondst zou kunnen veranderen.

Chloriden daarentegen kunnen uitsluitend versnelde corrosie ondersteunen in aanwezigheid van zowel water als zuurstof. Ijzer en koper uit waterverzadigde contexten moeten daarom juist in water worden verpakt. Dit leidt tot de uitschakeling van zuurstof als corrosiekatalysator. De eventueel in het water opgeloste chloriden kunnen dan niet als gevolg van uitdroging reageren tot schadelijke verbindingen.

Een ‘opgraving’ binnen een opgraving

De praktijk is minder overzichtelijk dan hierboven geschetst. Aan de hand van een praktijkvoorbeeld wordt kort belicht welke tegenstrijdige belangen kunnen optreden als verschillende materialen bij elkaar worden gevonden.

Tijdens één van de laatste weken van de opgravingcampagne werd een aantal rechthoekige sporen

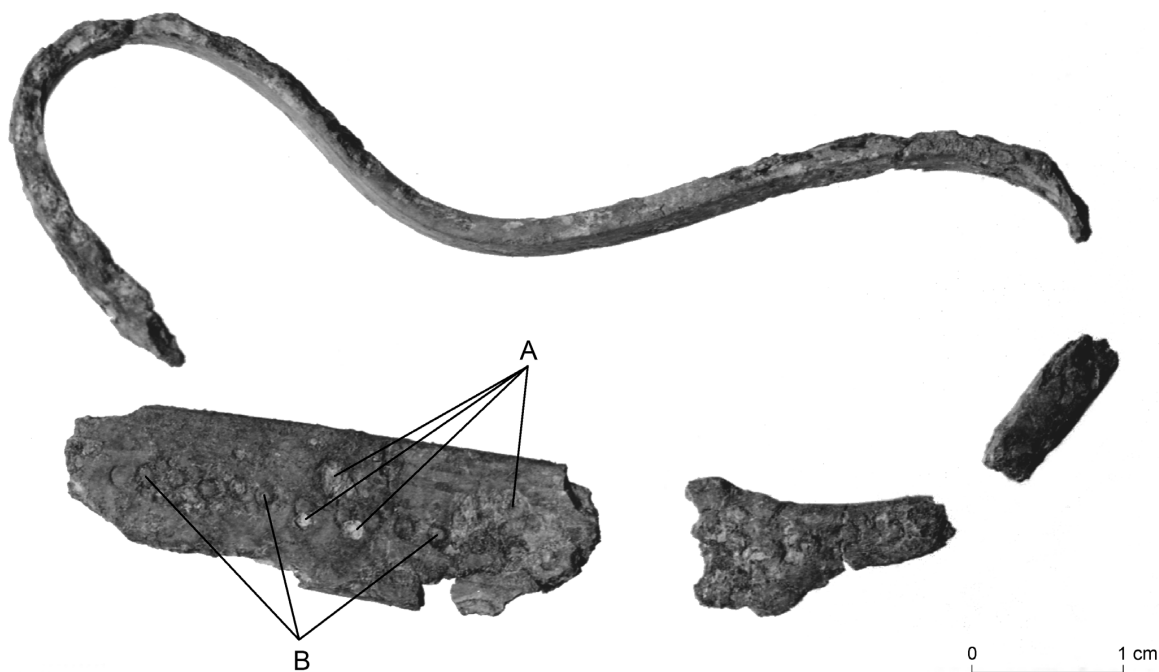


Fig. 25.5. Koper met de kenmerken van corrosie uit gemiddeld zuurstofrijke bodemomstandigheden met lokaal ‘bronspest’, onder andere op het gedecoreerde, afgeplatte deel (voor behandeling). A: depressies met resten van Paratacamiet en Nantokiet, B: geponste decoratie. Deze vroeg- of midden-Romeinse armband (vondstnr. 4079, LCM 00978) heeft kwalificatie CU 4 (foto G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).



Fig. 25.6a. Twee gereconstrueerde fragmenten van de koperen armring uit graf 3 als voorbeeld van corrosievorming tot stabiele producten met behoud van origineel oppervlak (foto G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

in het noordelijk deel van werkput 113 onderzocht. De opgravers troffen in een rechthoekige kuil (spoor 21) een aantal gekleurde, glazen kraaltjes aan. Al snel volgden, naast meer kralen van glas, ook kralen van barnsteen, sporen van kopercorrosie en leer; hier was duidelijk sprake van grafgiften. De vondst werd te complex bevonden om in het veld te worden uitgeprepareerd. Dit had niet alleen te maken met de beschikbare tijd, maar ook met de fragiele conditie van de verschillende onderdelen en materialen.

‘Interessante vondsten worden altijd gedaan aan het eind van de campagne’ is een regelmatig gehoorde verzuchting onder archeologen. Zo gesteld, lijkt er sprake van een probleem. Echter, je kunt het ook anders zien: voor het vormen van een genuanceerd beeld van het verleden kunnen juist deze vondsten een meerwaarde leveren, ook al zijn de omstandigheden in het veld niet ideaal om de uitwerking goed te laten verlopen. Mede daarom beschikt het Groninger Instituut voor Archeologie (GIA) over een goed ingericht laboratorium, het Laboratorium voor Conservatie en Materiaalkennis (LCM). In dit laboratorium kunnen bijzondere of complexe vondsten onder gecontroleerde omstandigheden en in detail worden gedocumenteerd, onderzocht en uitgeprepareerd.

Genoemde grafvondsten zijn als blok van circa 40 × 40 × 40 cm met omringende grond gelicht, voorzien van een ondersteunende gipsbandage, verpakt tegen uitdroging en vervoerd naar het LCM om daar verder te worden behandeld. Deze vondst is uiteraard interessant vanuit een archeologische vraagstelling, maar ook hier zullen we het materiaal alleen bekijken

vanuit het perspectief van conservering.³⁹

Eenmaal blootgelegd, moeten de verschillende materialen worden behoed voor verder verval. Het koper uit de grafvondsten zou volgens de uitgangspunten voor behoud zo snel mogelijk moeten worden gedroogd. Het aanwezige leer daarentegen kan beter zeer langzaam en onder voortdurende controle worden gedroogd. Ook barnsteen en glas kunnen beter vochtig gehouden worden, totdat in het laboratorium, onder gecontroleerde omstandigheden, de conditie kan worden vastgesteld. Bij glas dat in zeer slechte staat verkeert, houdt vaak het bodemvocht het glas bij elkaar en wordt de werkelijke conditie door het vocht gemaskeerd. De keuze voor drogen of nat houden wordt bepaald aan de hand van het meest kwetsbare materiaal, in dit geval het leer. Voor de grafgiften die hier centraal staan is een stabiele RV van 50% tijdens de behandeling het beste gemiddelde.

De eerder gesuggereerde bodemcondities van relatief natte zandgronden geven geen eenduidig verwachtingspatroon over behoud of verval van organisch materiaal (tabel 25.1). Op De Bloemert is weinig leer gevonden, dat bovendien uitsluitend uit waterverzadigde contexten komt.⁴⁰ Voor organisch materiaal zijn bodemomstandigheden al snel oxiderend genoeg om te vervallen en onder niet-waterverzadigde omstandigheden gaat leer altijd verloren bij een pH hoger dan 6.4.⁴¹ Het graf is echter juist gevonden op het hogere deel van de opgravingslocatie, bijna 3 m +NAP. Het feit dat in deze macroscopische context leer, en na uitwerking ook een fragment van hout, haar en textiel zijn aangetroffen, is vooral te danken



Fig. 25.6b. Fragment van de koperen armring uit graf 3 als voorbeeld van corrosievorming tot instabiele producten met aantasting van het originele oppervlak (foto G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

aan de nabijheid van koper. Koper en kopercorrosieproducten zijn giftig voor de micro-organismen die gewoonlijk organisch materiaal in de bodem afbreken.⁴²

De koperen ring met een diameter van 8,5 cm, die zich voor de helft direct onder het leer bevond, toonde een uiteenlopende staat van behoud. Eén deel van de ring is vrijwel geheel gecorrodeerd tot stabiele kopercarbonaten ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ /Malachiet), met in de kern vooral rood koperoxide (Cu_2O /Cupriet). Lokaal is nog een dunne kern van koper aanwezig. De vorm en het originele oppervlak zijn behouden. Een

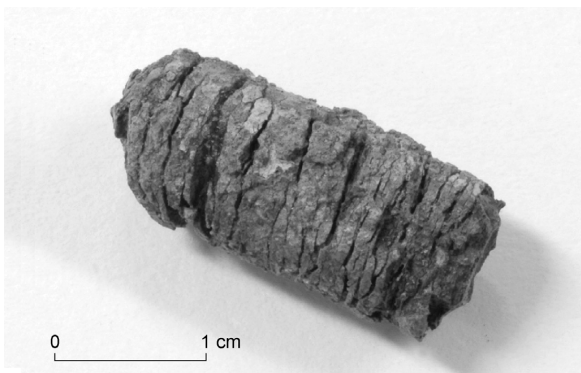


Fig. 25.6c. Klein fragment van de koperen armring uit graf 3 als voorbeeld van corrosievorming tot stabiele producten met behoud van origineel oppervlak, waarna onder invloed van chloriden-gerelateerde corrosie op de nog aanwezige metaalkern telkens een stukje is 'afgestoten' aan de kopse kant. Opvallend zijn de zeer kort op elkaar volgende breukvlakken. De foto toont ca. 10 aan elkaar geplaatste, 'afgestoten' stukjes (foto G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

ander deel had nauwelijks nog origineel oppervlak en was bezaaid met oneffenheden, gevuld met bleek felgroen en poederig koperchloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ /Paratacamiet). Een derde deel van de ring bestaat uit 100% Malachiet, uiteengevallen in schijfjes. De conserveringstoestand van de ring als geheel valt binnen de kwalificatie CU 3 en 4 (tabel 25.1b).

Het meest intacte deel van de ring is langzaam gecorrodeerd tot stabiele corrosieproducten, waarbij eventueel aanwezige chloriden in Cupriet zijn omgezet (fig. 25.6a, pl. 25.2). In het oneffen deel hebben chloriden wel Paratacamiet kunnen vormen en zo de originele vorm ernstig aangetast (fig. 25.6b, pl. 25.2). De derde variant is waarschijnlijk ook het gevolg van Paratacamietvorming, maar nu progressief aan het uiteinde van een breuk op de nog dunne, 'draadvormig' aanwezige kern. Elke corrosiecyclus heeft daar geresulteerd in het 'afstoten' van een stukje van de armband, waardoor de cyclus opnieuw kon plaatsvinden (fig. 25.6c, pl. 25.2). De aangetaste fragmenten bevonden zich onder of in nabijheid van het leer, zodat moet worden aangenomen dat bestanddelen uit het leer zijn gemigreerd en zeer lokaal kopercorrosie hebben versterkt. Dit voorbeeld laat zien dat corrosieprocessen onder invloed van variaties in omstandigheden zelfs op macroscopische schaal kunnen leiden tot verschillende vormen van behoud of verval.

Een ander voorbeeld van onderlinge beïnvloeding van materialen is te zien aan enkele opgegraven fragmenten van koperen fibulae, waarvan de veer met een ijzeren pen was vastgezet. De ijzeren pen is steeds geheel opgelost en als volumineuze corrosie afgezet

op en om het koper, terwijl de koperen windingen van de veer telkens behouden bleven en bestaan uit Malachiet/Cupriet met sporadisch nog metaal. Dit verschijnsel wordt voorkeurscorrosie genoemd en treedt op bij elektrochemisch contact tussen verschillende metalen.⁴³

25.4 NA DE OPGRAVING: CONSERVATIE EN RESTAURATIE VAN ARCHEOLOGISCH MATERIAAL

Conservatie ten behoeve van behoud van archeologische voorwerpen en materialen is te onderscheiden in twee gebieden: actieve en passieve conservatie. Actieve conservatie heeft betrekking op alle ingrepen aan het materiaal, waarbij chemische stoffen worden toegevoegd of weggenomen om het behoud te verlengen. Dit begint bij het wassen van bijvoorbeeld aardewerk met water en eindigt bij restauratie van een voorwerp met aanvullingen om intern verband te waarborgen. Passieve conservatie heeft betrekking op alle ingrepen die de bewaaromgeving van het archeologische materiaal beïnvloeden. Een eenvoudig voorbeeld is de toepassing van silicagel om de omgeving te drogen, een complexer voorbeeld een klimaatkamer met beheersing van relatieve vochtigheid en temperatuur.

Vanuit het perspectief van archeologisch onderzoek zijn twee factoren aan te wijzen op basis waarvan conservatie noodzakelijk kan zijn. De eerste factor heeft betrekking op de leesbaarheid van materiaal. Een verzameling scherven bijvoorbeeld geeft meestal geen goed beeld van de oorspronkelijke vorm, en in een klomp ijzercorrosie is het originele voorwerp dikwijls onherkenbaar. Voor de interpretatie van het materiaal en vorming van een beeld van het verleden is actieve conservatie en/of restauratie dan noodzakelijk. De tweede factor ontstaat doordat de archeoloog (mede) verantwoordelijk is voor het behoud van archeologische vondsten en materialen om anderen in heden en toekomst in de gelegenheid te stellen zich een beeld van het verleden te vormen. Hierbij komen actieve conservatie (met name restauratie en reconstructie) en passieve conservatie aan de orde.

De meeste publicaties die het behoud van archeologische objecten bespreken, benadrukken een systematische benadering in de besluitvorming over eventuele conservatie/restauratie en de daaraan gekoppelde middelen en methoden.⁴⁴ Deze benadering veronderstelt de mogelijkheid van standaardisatie, en tot op zekere hoogte is dat in de praktijk haalbaar. Aan de andere kant onderstrepen dezelfde publica-

ties dat een opgravinglocatie zelden eenvormig is in bodemomstandigheden, zowel geografisch als in de tijd. Voor De Bloemert is dit zichtbaar geworden binnen de omvang van de opgravinglocatie, maar ook op zeer kleine schaal, zoals geïllustreerd aan de hand van een grafvondst.

In het LCM worden passieve en actieve conservatietechnieken toegepast vanuit het perspectief van archeologisch onderzoek. De mate van standaardisatie in conservatiemethoden en -technieken is hieraan gerelateerd.

Actieve conservatie van ijzer

Ijzer afkomstig uit zuurstofrijke bodemomstandigheden is over het algemeen vrijwel volledig gecorrodeerd. Dit komt overeen met de kwalificatie FE 4 in tabel 25.1a (fig. 25.4). Kenmerkend is de eerder genoemde volumineuze aangroei van corrosieproducten om het oorspronkelijke voorwerp heen. Van de originele vorm is weinig meer te zien, zoals in het geval van de ijzeren veer van een fibula (fig. 25.7). Het LCM gebruikt een röntgenapparaat om dergelijke vondsten te identificeren. Dit niet-destructieve middel is uitermate geschikt om de conserveringsconditie van ijzer vast te stellen. Bij een juiste 'belichting' kunnen zowel de eventueel aanwezige metaalkern als dichte en poreuze corrosie worden onderscheiden.

Dit is op twee manieren van belang. In het geval er nog een metaalkern aanwezig is en de corrosie van het voorwerp moet worden verwijderd, dan geeft de röntgenopname houvast bij het schoonmaken. Als er geen metaalkern meer rest, dan kan aan de hand van het verschil in dichtheid tussen corrosietypen de originele vorm bij benadering worden vastgesteld (fig. 25.7). Ijzer dat geen metaalkern meer heeft, is meestal stabiel. Omdat het verwijderen van corrosie relatief complex is en niet of nauwelijks bijdraagt aan de informatie uit de röntgenopname, worden dergelijke ijzervondsten in het LCM vrijwel nooit van corrosie ontdaan.

Ijzer waarin een metaalkern aanwezig is, zal als gevolg van eerder beschreven factoren vroeg of laat gaan corroderen en in fragmenten uit elkaar vallen. Voor deze vondsten is actieve conservatie noodzakelijk, waarbij tijdens de behandeling ook passieve conservatie zo goed mogelijk wordt toegepast. Bij het verwijderen van corrosie zijn röntgenopnamen van belang, maar ook de overgang tussen corrosie met en zonder insluitsels van zand kan indicatief zijn. Deze overgang wordt door Cronyn beschouwd als de locatie van het originele oppervlak.⁴⁵ Corrosie die

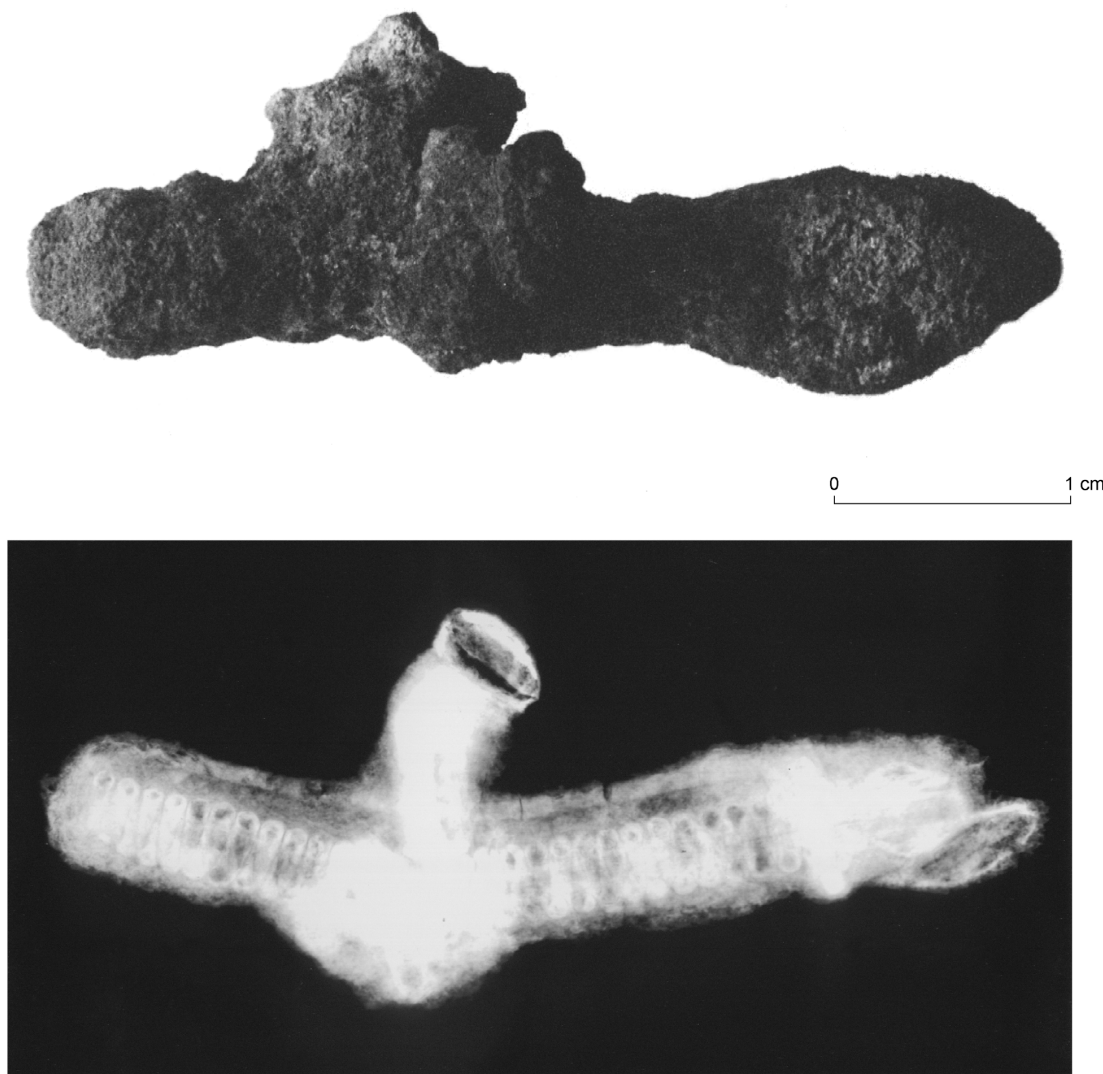


Fig. 25.7. Volledig gecorrodeerde veer en aanzet van de beugel van een ijzeren fibula uit de Romeinse tijd en röntgenopname van hetzelfde object (vondstnr. 3144, LCM 01000). Kwalificatie FE 4 (foto's G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

niet tot de originele vorm behoort, wordt verwijderd met behulp van een slijptol en zandstraalapparatuur. De ontmanteling resulteert in de meest haalbare benadering van de originele vorm en bestaat uit de metaalkern en harde, zeer dichte corrosie.

De volgende stap richt zich op chemische stoffen in het materiaal die de stabiliteit verder kunnen ondermijnen. De eerder besproken chloriden (oplosbare zouten) zijn daarvan het meest bedreigend voor ijzer. In het LCM wordt al het ijzer met een metaalkern ontzilt, omdat chloriden al in kleine hoeveelheden corrosie doen versnellen wanneer de omgeving niet extreem droog is (<20% RV).

In de afgelopen decennia is veel onderzoek verricht naar de stabilisatie van ijzer en de verwijdering van chloriden.⁴⁶ Er is geen methode die als meest geschikte kan worden aangewezen. Zodoende zijn er

verschillende opties, afhankelijk van samenstelling en afmeting van het ijzer, de herkomst en het budget. Vanuit een realistisch perspectief past het LCM methoden toe die het materiaal zo min mogelijk aantasten en een behoud op de lange termijn mogelijk maken.

De methode die voor ijzer het meest wordt toegepast, is in de jaren '70 van de vorige eeuw ontwikkeld voor ontziltiging van ijzer uit mariene contexten.⁴⁷ De objecten worden daarbij geplaatst in een oplossing van natriumhydroxide (NaOH) en natriumsulfiet (Na_2SO_3) in gedestilleerd water, met zo min mogelijk lucht in een luchtdicht afsluitbare container. De oplossing wordt verwarmd tot 50 °C en voortdurend geroerd met behulp van een magneetroerapparaat. Met regelmatige intervallen wordt van de oplossing het gehalte chloriden gemeten en wordt het mengsel

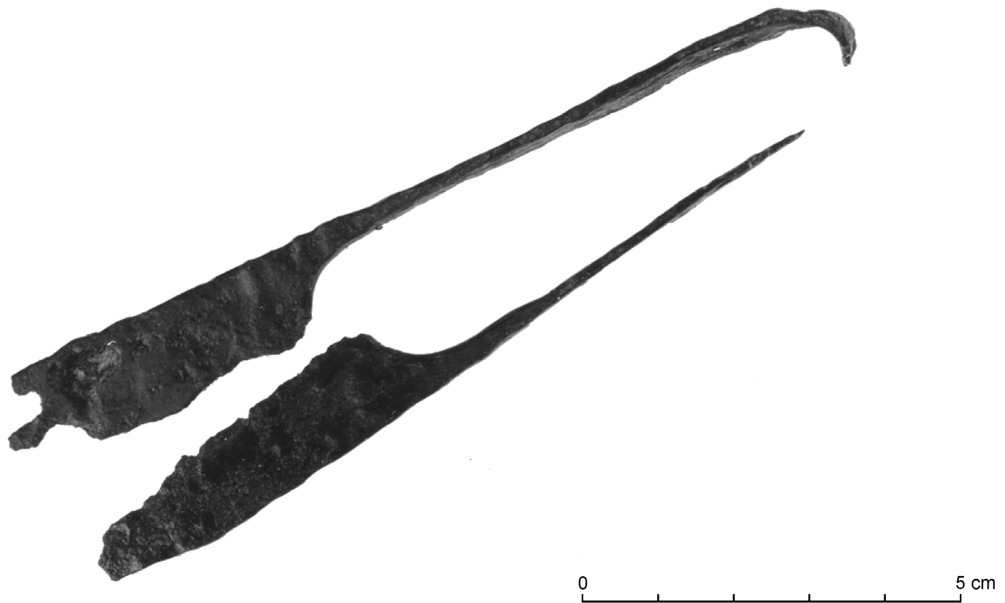


Fig. 25.8. IJzeren schaar uit de Romeinse tijd, zoals ook afgebeeld in figuur 25.3, na afronding van de behandeling (foto G.J.M. van Oortmerssen, LCM/GIA).

ververst. Als na verloop van tijd geen chloriden meer meetbaar zijn, dan wordt de behandeling gestopt.⁴⁸

Deze methode heeft geleid tot discussie, omdat de testresultaten bij toepassing op ijzer uit oxiderende bodemomstandigheden niet eenduidig waren.⁴⁹ Hoewel de behandeling met natriumhydroxide en natriumsulfiet leidt tot het vrijkomen van chloriden-ionen, kon in testreacties niet worden vastgesteld welke chemische reacties hiervoor verantwoordelijk zijn.⁵⁰ Daarnaast is het de vraag of volledige ontziltiging mogelijk is met de momenteel beschikbare methoden.

Een nadeel bij deze wijze van behandelen is de noodzaak de voorwerpen in water onder te dompelen, wat corrosie kan bevorderen.⁵¹ Bij uitsluiting van lucht (zuurstof) in de container is dit echter geen factor van betekenis. Een ander nadeel ontstaat bij behandelingstijden die zich uitstrekken van maanden tot jaren. In dit licht bespreekt de literatuur consequent objecten waarvan de corrosie (nog) niet is verwijderd. Het volume en de soms beperkte porositeit van corrosieproducten beperken echter de doordringbaarheid van het object voor de ontziltingsvloeistof. In het LCM wordt daarom voorafgaand aan de ontziltiging (een groot deel van) de corrosie verwijderd, waardoor voorwerpen in relatief korte tijd kunnen worden ontzilt. De oplossingen worden elke twee weken ververst en gemiddeld zijn drie tot vier baden voldoende om chloriden te verwijderen.⁵²

Na ontziltiging wordt het materiaal gespoeld met

gedestilleerd water, ontwaterd in ethanol en tenslotte gedroogd. Aansluitend wordt het metaal twee- tot driemaal bestreken met een oplossing van tannine in water en ethanol. Elke laag moet 24–48 uur inwerken. Deze lagen zijn bedoeld om schoongemaakt ijzer te voorzien van een chemische buffer tegen verdere corrosie aan de (vochtige) lucht.⁵³

De laatste stap bestaat uit het aanbrengen van een fysieke vochtbuffer. Hiertoe wordt microkristallijne was met een kwast op het voorwerp gestreken. Met behulp van een föhn wordt de was verwarmd, waarna deze in de poriën trekt en na stolling een buffer vormt tegen vocht. De was is reversibel met behulp van organische oplosmiddelen. Het resultaat van de geschetste methode toont de schaar in de figuren 25.3 (voor behandeling) en 25.8 (na behandeling).

Actieve conservatie van koper

Hoewel koper in theorie minder corrosiegevoelig is dan ijzer, leidt de doorgaans lange depositietijd van koperlegeringen meestal tot vergaande omzetting van metaal in corrosieproducten. Zoals genoemd, verloopt corrosie van koper intergranulair, waarbij de corrosieproducten niet op, maar in het metaal worden afgezet. Dit resulteert in vormbehoud met inbegrip van fijne details. De destructieve werking van chloriden in relatie tot koper is eveneens beschreven. Als een voorwerp geen plotseling optredende, poederige

en felgroene uitstulpingen vertoont binnen 48 uur na opgraving, dan is de kans groot dat het voorwerp vrij van chloriden is. Daarna blijft wekelijks controle nodig, totdat het materiaal in klimatologisch stabiele opslag is geplaatst.

Kopercorrosie is goed onderscheidbaar in lagen, maar de hardheid van sommige typen, zoals het rode Cupriet, bemoeilijkt het schoonmaken. Vanwege de duidelijke lagenopbouw en weinig volumineuze afzetting van corrosie is de inzet van röntgenopnames beperkt. Koperlegeringen worden met behulp van mechanische middelen (scalpels en glasvezelborstel) schoongemaakt onder de microscoop. Ethanol kan sommige lagen zachter maken, waardoor ze beter kunnen worden verwijderd. Het LCM gebruikt vanuit ethisch oogpunt geen elektrochemische methoden of elektrolyse, omdat bij deze technieken vaak het originele oppervlak wordt aangetast of verwijderd en het voorwerp zijn vorm en patina verliest.

Volledig gecorrodeerd koper is niet uitzonderlijk en ook in De Bloemert regelmatig aangetroffen, voornamelijk in de vorm van fijne sieraden. Dergelijk materiaal is chemisch stabiel, maar dikwijls fysiek zeer fragiel. Stabilisatie is mogelijk met behulp van – al dan niet verlijmd – externe ondersteuning of door middel van impregnatie met een verdunde lijmplossing. De hiervoor gebruikte lijn, Paraloid B72, is speciaal ontwikkeld voor restauratie en conservatie.⁵⁴ Een sterk verdunde lijmplossing (lage viscositeit) dringt goed door in het object, maar heeft slechts een beperkt vermogen het interne verband te verstevigen. Een hoger viscosische, meer stroperige oplossing dringt niet diep genoeg door in het voorwerp en verstevigt alleen de buitenste schil. Bij het laatstgenoemde ontstaat meestal een glanzende huid en een aanzienlijke verdonkering van het oppervlak. Het LCM past lijmplossingen toe die variëren in percentage van 5–20%, afhankelijk van de conditie van het voorwerp, waarbij gedeeltelijk vacuüm wordt toegepast om de oplossing beter te laten doordringen tot de kern.

Een object dat ‘bronspest’ vertoont, moet bij voorkeur zo snel mogelijk worden behandeld. Ook voor archeologisch koper is veel onderzoek gedaan naar middelen en methoden om chloriden te verwijderen. De meeste technieken hebben als doel de chloriden op te lossen en uit te wassen. Het koperchloride Nantokiet vormt zich echter onder de overige lagen direct op het metaaloppervlak en is bovendien slecht oplosbaar. In de praktijk zijn chloriden mede daardoor moeilijk of zelfs onmogelijk te verwijderen. Dit heeft geleid tot het ontwikkelen van andere technieken.

De meest toegepaste techniek, die ook bij het

LCM gangbaar is, bestaat uit onderdompeling van het voorwerp in een 3% oplossing van Benzotriazol (BTA) in ethanol. BTA bindt zich aan Nantokiet en Cupriet, waardoor chloriden niet verder actief kunnen zijn in de corrosiecyclus.⁵⁵ Deze techniek wordt ‘inhibitie’ of ‘buffering’ genoemd. De behandeling kan al vóór het schoonmaken worden uitgevoerd.

Een nadeel bij de toepassing van het middel is dat BTA mogelijk kankerverwekkend is bij langdurige of herhaalde aanraking met de huid.⁵⁶ Echter, omdat BTA degradeert onder blootstelling aan UV-straling moet elk behandeld voorwerp worden afgelakt met een UV-bufferende laag; dit neemt het grootste risico op aanraking met de BTA al weg.⁵⁷ Daarnaast is het wenselijk bij de bestudering van *alle* archeologische metalen *altijd* handschoenen te dragen om te voorkomen dat zouten uit de menselijke huid (transpiratievocht) zich op het voorwerp kunnen afzetten. Op basis van deze twee maatregelen is huidcontact met BTA vrijwel uitgesloten.

Passieve conservatie van ijzer en koper

Na de conservatiebehandeling wordt het materiaal overgedragen aan de onderzoeker. De geringe stabiliteit van onvolledig gecorrodeerd ijzer maakt passieve conservatie blijvend noodzakelijk, ook als de eerder beschreven methode van actieve conservatie is toegepast. Ijzer wordt standaard verpakt in luchtdicht afsluitbare polyethyleen zakken of dozen, met toevoeging van silicagel en een RV-indicatorstrip. De RV wordt periodiek gecontroleerd en uitgewerkte silicagel moet worden vervangen. Wanneer het onderzoek is afgerond en de objecten voor lange tijd worden opgeslagen bij een provinciaal depot, is de investering in een klimaatkamer met controle over temperatuur en luchtvochtigheid op termijn rendabeler dan een periodieke controle, waarbij de silicagel telkens moet worden vervangen.

De voorwerpen van koper die werden behandeld met BTA en zijn afgelakt, hebben een veel grotere corrosietolerantie bij een variërende RV dan onbehandelde.⁵⁸ Toch is het wenselijk ook behandelde objecten van koper onder geconditioneerde omstandigheden te bewaren en regelmatig te controleren op eventuele nieuwe sporen van ‘bronspest’.

25.5 CONCLUSIE

De opgraving van De Bloemert heeft zichtbaar gemaakt dat verwachtingen over de conservering van

metalen op een zandgrondlocatie niet altijd passen in het beeld van zandgronden als relatief ongeschikte bodems voor het behoud van archeologische materialen. Daarnaast spelen (zeer) lokale variaties in bodemomstandigheden dikwijls een belangrijke rol in behoud of verval, zoals werd geïllustreerd aan de hand van een grafvondst. Vooronderzoek naar grondwaterstand, redoxpotential en zuurgraad zijn van belang om een algemeen beeld van een opgravingslocatie te vormen, maar de potentiële variaties binnen de schaal van een werkput doen een beroep op de vakkennis en scherpzinnigheid van de opgravers om elke werkput met een objectieve blik te beoordelen.

Tijdens een opgraving kunnen archeologen in het veld veel schade aan materiaal voorkomen door structurele toepassing van de richtlijnen voor behoud. Daarnaast kunnen complexe vondsten en fragiele materialen vaak beter in het laboratorium dan in het veld worden uitgerepareerd.

De methoden voor actieve en passieve conservatie die het LCM toepast, zijn gebaseerd op de huidige inzichten, waarbij recent onderzoek – waar mogelijk – wordt vertaald in nieuwe of aangepaste methoden. Hoewel veel voorwerpen dezelfde of sterk vergelijkbare corrosiepatronen en –sporen laten zien, moet elk object als een unieke neerslag van een verzameling fysische en chemische processen worden bestudeerd alvorens tot een eventuele behandeling te besluiten.

EPILOOG

Leveranciers van materialen voor conservatie en restauratie die in hoofdstuk 25 worden genoemd

Boom, Meppel (NL) (www.boomlab.nl)

- natriumhydroxide
- natriumsulfiet
- silicagel korrels

Labshop, Twello (NL) (www.labshop.nl)

- scalpels
- benzotriazol (BTA)
- ethanol
- microkristallijne was
- Paraloid B72
- tannine

Long life for art/C. Waller, Gottenheim (D) (www.cwaller.de)

- RV-indicatorstrips

NOTEN

- 1 The LCM is part of the Groningen Institute of Archaeology (GIA); www.lcm.rug.nl.
- 2 Spek 2004, 112–114.
- 3 Vos & Van der Vliet 2005; Kars & Smit 2003.
- 4 Cronyn 1990, 21.
- 5 Bodems variëren qua zuurgraad meestal tussen pH 4 en 8, waarbij rond 6 als neutraal wordt beschouwd, omdat deze waarde overeenkomt met natuurlijke (niet zure) regen. Zie Locher & De Bakker 1990, 256.
- 6 Cronyn 1990, 21.
- 7 Bewerking van Cronyn 1990, 40–41 en Watkinson 1972, 4. Indeling volgens de classificatie van Cronyn.
- 8 Pers. med. P.C. Vos (TNO Bouw en Ondergrond); zie ook hoofdstuk 2.
- 9 Bodemkaart van Nederland, blad 12. Assen (Stiboka), 1991.
- 10 Zie hoofdstuk 18.
- 11 Goud en tin zijn op De Bloemert niet aangetroffen, zink eenmaal in de vorm van een recente munt, zilver slechts drie maal in context. Lood tenslotte is acht maal gevonden. Dergelijke aantallen zijn te gering om in het kader van deze bijdrage te worden uitgewerkt.
- 12 Cronyn 1990, 171.
- 13 Koper en ijzer zijn kwalitatief verschillende metalen met bijbehorende verschillen in gevoeligheid voor verval. Ijzer met kwalificatie 3 kan dus niet worden vergeleken met koper van kwalificatie 3. Zie ook paragraaf 25.3.
- 14 Hiertoe behoren alle voor vondsten van vóór de 19e eeuw, inclusief stort- en detectorvondsten.
- 15 Zie hoofdstuk 11.
- 16 Pers. med. H. Woldring (GIA).
- 17 Vivianiet ontstaat met name wanneer, naast genoemde bodemomstandigheden, ook organisch materiaal aanwezig is (Cronyn 1990, 180–181; McGowan & Prangnell 2006).
- 18 De overige ijzervondsten met Vivianiet (1× FE 3, 1× FE 4) zijn eveneens afkomstig uit een niet-waterverzadigde kuil op 2 m +NAP.
- 19 Pers. med. J.A.W. Nicolay (GIA). Nicolay omschreef deze contexten als vochtig, maar niet nat of waterverzadigd.
- 20 Voor de waterkuilen, zie hoofdstuk 8.4.
- 21 Pers. med. J.A.W. Nicolay (GIA).
- 22 Geen van de metaalvondsten uit de bewoningsfasen is afkomstig uit sporen met een context-datering van na 800 n.Chr.
- 23 Voor figuur 25.2 is het aantal vondsten uit een pe-

- riode van contextdatering gedeeld door de lengte van deze periode. De kleinste periode is 50 jaar. Als bijvoorbeeld de periode 100–250 n.Chr. vier vondsten telt, dan krijgt in de grafiek elk van de drie tijdsblokken een waarde van 1,33.
- 24 In figuur 25.2 is zichtbaar dat naar het einde van de periode 0–800 n.Chr. het relatieve aantal vondsten uit waterverzadigde context toeneemt. Mogelijk heeft de veronderstelde algehele vernatting van de locatie hieraan bijgedragen. Het totale aantal vondsten is echter te gering om er conclusies aan te mogen verbinden.
- 25 Zie de hoofdstukken 9 en 20.
- 26 FE 1: 1× waterput, FE 2: 5× waterput en 2× waterkuil >1 m, FE 3: 1× waterput, FE 4: 8× waterput en 2× waterkuil >1 m.
- 27 Tijdens de opgraving is de aanwezigheid van chloriden bij ijzer niet of nauwelijks waarneembaar. Echter, een deel van het ijzer dat niet direkt aansluitend op de opgraving werd ontzilt, vertoonde na enkele weken beginnende sporen van chloriden-gerelateerde corrosie. Zie ook paragraaf 25.3.
- 28 Spek 2004, 116–159.
- 29 Zie hoofdstuk 3.
- 30 Pers. med. H. Woldring (GIA); Van der Veen & Woldring, in voorb.
- 31 Zie hoofdstuk 13.
- 32 Cronyn 1990, 277.
- 33 Zie hoofdstuk 13.
- 34 Cronyn 1990; Stambolov 1985; Madsen 1994; Watkinson 1972; Rodgers 2004; Carmiggelt & Schulten 2002.
- 35 Zie bijvoorbeeld Watkinson 1972, 35–37; Cronyn 1990, 194–198.
- 36 Cronyn 1990, 183.
- 37 Beneden 20% RV kan geen vochtgerelateerde corrosie meer plaatsvinden; dit wordt 'passivatie' genoemd (Cronyn 1990, 197).
- 38 Voor literatuur over dit onderwerp, zie Cronyn 1990, 194–195, noten 27–31.
- 39 Deze grafvondst wordt archeologisch uitgewerkt in hoofdstuk 10 (graf 3).
- 40 Zie hoofdstuk 21.
- 41 De veronderstelling van neutrale tot licht alkalische bodemomstandigheden op De Bloemert wordt daarmee niet tegengesproken (Cronyn 1990, 267).
- 42 Cronyn 1990, 244.
- 43 Cronyn 1990, 170.
- 44 Zie onder andere Cronyn 1990; Madsen 1994; Rodgers 2004; Stambolov 1985; Watkinson 1972.
- 45 Cronyn 1990, 184.
- 46 Cronyn 1990, 305 (noten 27–41); Craddock & Lang 2005, 106–119; Brouwer 2002.
- 47 North & Pearson 1975, 1–14; Rinuy & Schweizer 1982, 44–46.
- 48 North 1987, 216, 222–223.
- 49 Gilberg & Seeley 1982, 180–183.
- 50 Eén mogelijkheid is de reductie van zuurstofgebonden chloriden tot het corrosieproduct Magnetiet; een andere is de vertraging van corrosieprocessen door Natriumsulfiet, waarbij chloride-ionen vrijkomen.
- 51 Watkinson 1972, 32.
- 52 In het LCM zijn enkele jaren geleden proeven gedaan aan ijzer dat met behulp van Natriumhydroxide/Natriumsulfiet was ontzilt. Dit ijzer werd gedurende enkele weken blootgesteld aan een RV van 100%. Er trad geen chloriden-gerelateerde corrosie op.
- 53 Een tannine-oplossing vormt samen met ijzer (oxiden) een ijzerII-tannaat dat vervolgens oxideert tot een mechanisch sterke, compacte laag van blauwbruin-zwart ijzerIII-tannaat. De toegepaste oplossing bestaat uit 2,5 gram tannine op 90 ml water en 5 ml ethanol. De zuurgraad hiervan bedraagt rond pH 5. De oplossing moet bij voorkeur echter een pH van 2–3 hebben, liefst van 2.2. De pH kan worden verlaagd door toevoeging van verdund fosforzuur (Knowles & White 1958; Pelikan 1966).
- 54 Koob 1986, 7–14.
- 55 Sease 1978, 76–85.
- 56 Elk voorwerp dat bij het LCM met BTA is behandeld, wordt duidelijk geëtiketteerd. Zie ook Sease 1978, 82.
- 57 Een voorbeeld van een UV-buffer is *Tinuvin*. Deze wordt aan de lak toegevoegd.
- 58 Behandelde objecten tot 70% RV (Cronyn 1990, 229).

LITERATUUR

- Brouwer, E., 2002. *Corrosie en conservatie van ijzer uit de Nederlandse kustwateren*, (= intern rapport LCM/GIA). Groningen.
- Carmiggelt, A. & P.J.W.M. Schulten (eds), 2002. *Veldhandleiding archeologie* (= Archeologie Leidraad 1). Zoetermeer.
- Craddock, P. & J. Lang, 2005. The effects of plasma treatment on the microstructure of metals. *Historical Metallurgy* 39–2, pp. 106–119.
- Cronyn, J.M., 1990. *The elements of archaeological conservation*. Londen.

- Gilberg, M.R. & N.J. Seeley, 1982. The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron: a closer look. In: R.W. Clarke & S.M. Blackshaw (eds), *Conservation of iron*. Londen, pp. 180–183.
- Kars, H. & A. Smit (eds), 2003. *Handleiding fysiek behoud archeologisch erfgoed; degradatiemechanismen in sporen en materialen. Monitoring van het bodemarchief* (= Geoarchaeological and Bioarchaeological Studies 1). Amsterdam, pp. 1–5, 21–30, 73–87.
- Knowles, E. & T. White, 1958. The protection of metals with tannins. *Journal of Oil and Colour* 41, pp. 10–23.
- Koob, S.P., 1986. The use of Paraloid B72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials. *Studies in Conservation* 31, pp. 7–14.
- Locher, W.P & H. de Bakker (eds), 1990 (2e editie). *Bodemkunde van Nederland*. Den Bosch.
- Madsen, H.B., 1994. *Handbook of field conservation*. Copenhagen.
- McGowan, G. & J. Prangnell, 2006. The significance of Vivianite in archaeological settings. *Geoarchaeology: an international journal* 21, no. 1. New York, pp. 93–111.
- Nicolay, J.A.W., 2005. Midlaren –'De Bloemert': een archeologisch paradijs aan de oevers van het Zuidlaardermeer (Dr.). *Paleo-Aktueel* 16, pp. 57–62.
- North, N.A., 1987. Conservation of metals. In: C. Pearson (ed.), *Conservation of marine archaeological objects*. Londen, pp. 207–252.
- North, N.A. & C. Pearson, 1975. Alkaline sulphite reduction treatment of marine iron. In: *Preprints, ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice*. Parijs, pp. 1–14.
- Pelikan, J.B., 1966. Conservation of iron with tannin. *Studies in Conservation* 11, pp. 109–115.
- Rinuy, A. & F. Schweizer, 1982. Application of the alkaline sulphite treatment to archaeological iron: a comparative study of different desalination methods. In: R.W. Clarke & S.M. Blackshaw (eds), *Conservation of iron*. Londen, pp. 44–51.
- Rodgers, B.A., 2004. *The archaeologist's manual for conservation*. New York.
- Sease, C., 1978. Benzotriazole: a review for conservators. *Studies in Conservation* 23, pp. 76–85.
- Spek, T., 2004. *Het Drentse esdorpenlandschap, een historisch-geografische studie* (= dissertatie Wageningen Universiteit). Utrecht.
- Stambolov, T., 1985. *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art*. Amsterdam.
- Veen, J. van der & H. Woldring, in voorb. Vegetatieontwikkeling op de noordelijke Hondsrug: palynologisch onderzoek van de niet-verveende pingoruïne 'De Oorsprong', Noordlaren (voorlopige titel). *Paleo-Aktueel*.
- Vos, A. & J. van der Vliet (eds), 2005. *Natuurlijke processen als verstoorder. Archeologisch erfgoed in situ bedreigd door een verstoorder die niet betaalt*. Amsterdam.
- Watkinson, D., 1972. *First aid for finds*. Londen.

www.lcm.rug.nl: website van het Laboratorium voor Conservatie & Materiaalkennis van het GIA, met voorbeelden van archeologisch materiaalonderzoek en conservatie/restauratie van archeologische vondsten.