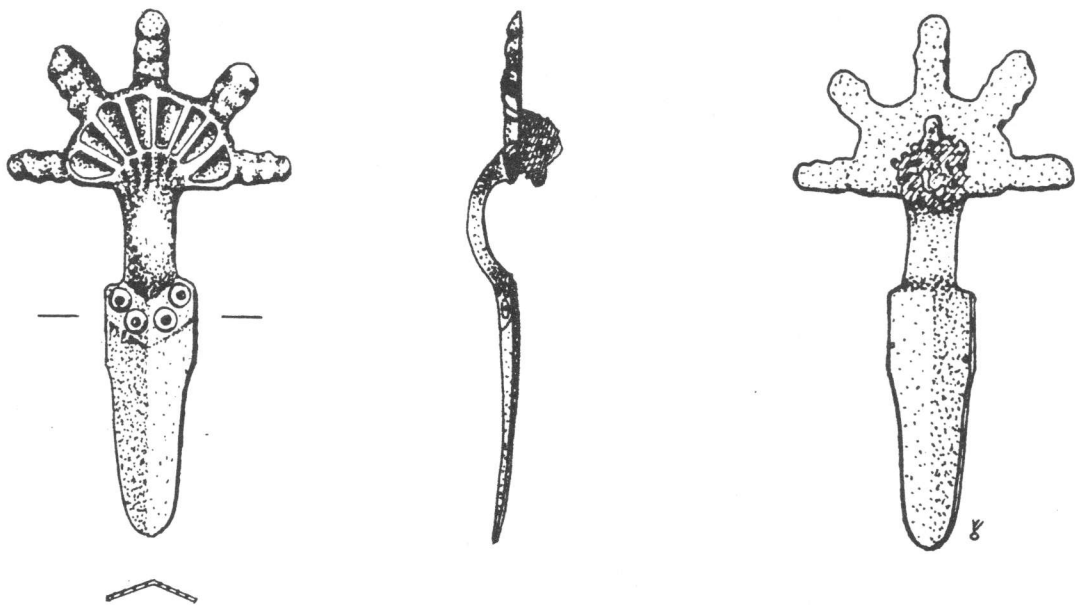


Analys och rengöring av 6
gotiska fibulor från Kertsch

av Helena Forshell



Abstract. This paper deals with problems encountered in cleaning, with EDTA in phosphate buffer, six brooches of Gothic types found in Kertch, Crimea.

Introduction, p. 5-7. Polarographic, EDS and SEM analyses p. 8-9, with tables, p. 30-33 and photos p. 34-36. Drawings of the brooches p. 10-15. Methods used for cleaning p. 16-29, with a special note by Birgit Arrhenius on the phosphate treatment of nr VI. In the general conclusions, p. 30 the importance to use a stable EDTA solution (pH 6-7) when cleaning Sn-bronzes is emphasized.

Förord

Vid arkeologiska forskningslaboratoriet vid Stockholms universitet pågår sedan 1976 analys, rengöring och konservering av arkeologiska metaller. Dessa består dels av nya jordfynd och dels av museiföremål.

Genom tillmötesgående av docent Birgit Arrhenius, chef för laboratoriet, fick jag tillfälle att under hösten 1982 sätta mig in i den rengöringsmetod för metaller som praktiseras på laboratoriet. Som handledare hade jag konservator Margareta Klockhoff.

Materialet för undersökningen ställdes till förfogande genom Historiska museet i Stockholm. För genomläsning av och värdefulla synpunkter på uppsatsen tackar jag docent Birgit Arrhenius och fil.lic. Åke Bresle, Tekniska högskolan, Stockholm.

För utskrivning och illustration tackar jag Rune Johansson samt Fernando Alonso, Arkeologiska forskningslaboratoriet.

Stockholm den 28 november 1984.

Helena Forshell

Introduktion

Hösten 1980 och 1981 utfördes en analys av detta material, vars resultat framlades som C-uppsats i laborativ arkeologi vid Stockholms universitet.

Syftet med undersökningen 1980-1981 var att inplacera föremålen i deras historiska perspektiv samt att utröna typ och omfattning av korrosionsskadorna på föremålen.

Följande analyser utfördes:

1. Mätning och vägning.
2. Mikroskopisk undersökning (10:1) för att bl.a. fastställa
 - tidigare reparationer och konservering,
 - aktuellt behov av konservering.
3. Kemisk polarografisk analys av legeringarna för att erhålla kvalitativ och kvantitativ information.
4. Kontrollanalys, i ett par fall med röntgenspektroskopi, som komplement till den polarografiska analysen.
5. Undersökning i svepelektronmikroskop för att om möjligt utröna korrosionens uppbyggnad.

Resultaten av dessa analyser kommer att presenteras i samband med den nu aktuella diskussionen kring rengöringen.

Syftet med rengöringen

Rengöringen av de sex fibulorna utfördes på Arkeologiska forskningslaboratoriet vid Stockholms universitet hösten 1982. Syftet med rengöringen var att avlägsna skadliga korrosionsprodukter före den egentliga konserveringen.

Presentation av materialet

Den sex analyserade fibulorna *) tillhör en samling av smycken och hästbeslag, som inköptes i Kertsch på Krim sommaren 1894 av den svenske arkeologen F.R. Martin. Hela samlingen donerades 1895 till Historiska museet i Stockholm. Med undantag för ett tiotal föremål, vilka undergått konservering, har materialet legat praktiskt taget orört i museets källare i 85 år.

De flesta föremålen hade blivit funna i eller utanför staden Kertsch. Speciellt rik på gravgods var norra sluttningen av Mithridatesberget, den sista låga utlöparen i öster av bergskedjan Jorila Dag, som följer Krims södra kust. Enligt Martin var hela trakten "så gott som ett enda gravfält med grav vid grav och ofta i flera lager på varandra" (Martin 1896:5). Nedfallande sten och eroderat material hade täckt de gamla gravarna och nya hade grävts ovanpå. Området beskrivs som en ödemark beväxt med taggiga buskar (Repnikov 1903-1907:1-10).

Klimatet är av medelhavstyp. Svarta Havet, vars tillflöden består av Donau samt flera av de stora ryska floderna, avvattnas endast genom Bosporen. Reducering av vattnet sker också genom avdunstning. Salta vattenstänk förs långt in över land, varvid salt tillföres marken. Observationer vid den hydrofysiska stationen vid Svarta Havet visar att den mängd salt, som med vinden förs från havet, utgör cirka 5 mg/minut för varje meter strandlinje (Rozenfeld 1960:94).

Samlingens allmänna tillstånd

Föremålen i Martins kollektion från Kertsch karaktäriseras av stora skillnader i kvalitet. Praktiskt taget alla de cirka 200 i samlingen ingående föremålen behöver behandling för att hejda pågående korrosion. Också det tiotal smycken, som redan konserverats, behöver ny översyn, eftersom korrosionsskador ånyo har uppträtt.

Martin gjorde detaljerade teckningar av en del av föremålen i samlingen. Ofta är det idag inte möjligt att med teckningarnas hjälp identifiera föremål, på grund av den korrosion, som ägt rum. Många dekorativa detaljer är svåra att urskilja, konturlinjer har

*) Ordet fibula kommer från latinets *figere* som betyder fästa, fixera. Fibulan var antikens föregångare till nutidens broscher och säkerhetsnålar och användes främst för att fästa ihop togan eller klädedräkten.

modifierats och knoppar och utskott lossnat och försvunnit.

Tre fibulor saknade museinumner och har benämnts I, II och III. De tre övriga fibulorna med Historiska museets nummer 10038:47, 49 och 51 har benämnts IV, V, VI.

Ett försök gjordes att kartlägga fibulornas makro- och mikromiljöer genom århundradena för att förstå de olika typer av korrosion som de utsatts för. Från tillverkningen till ägarens död, kanske ett halvsekel, fick smyckena sin första oxidhinna, sin patina. Från begravningen till dess kroppen förmultnat befann sig föremålen i en aggressiv miljö, som avsatte sina spår. De följande kanske 1500 åren i relativt torr, syrefattig, salt- och kalkhaltig jord producerade förhållandevis ringa korrosionsskador.

Från 1895 har föremålen legat i Historiska museets förråd, där man också förvarat föremål av trä. Luftfuktigheten i magasinen har tidvis varit så hög som 80%, vilket förvärrade korrosionsangreppen på metallföremålen. Först i början av 1970-talet fick man sin uppmärksamhet fästad på detta förhållande (Arrhenius 1973:181).

Polarografisk analys

Eftersom en legering inte är homogen i sin sammansättning varierar också korrosionsbilden. Det hade därför varit önskvärt att kunna analysera ett stort antal prover på samma föremål. Av kostnads- och bevaringsskäl gjordes dock en begränsning till 14 prover, tagna från både korroderade och okorroderade ytor på såväl broscher som nålar och spiraler. Av illustrationerna på sidorna 10-15 framgår var på fibulorna proverna togs.

De kemiska delanalyserna återfinns tillsammans med diskussionen för varje fibula. En sammanställning av analyserna återges i tabell 1, sid 30. Analysen utfördes av Kjell Slytå på AFL, varvid en polarografisk analysator av typ PAR 374 användes.

Röntgenspektroskopisk analys

För att verifiera den kemiska analysens resultat gjordes hösten 1982 på provtagningsplatsen på fibula VI en kvalitativ analys med röntgenspektroskop av modell Princeton Gamma Technology (diagram sid 31). Vidare analyserades gröna korrosionsprodukter på nålens baksida (diagram sid 32). En kontrollanalys utfördes också på röda korrosionsprodukter på fibula V (diagram sid 33), vilken också har en mässingsliknande färg. (Se också illustrationerna på sidorna 14 och 15 där det framgår var på fibulorna analyserna gjordes.)

Analysresultaten framstår som spektra, vilka förmedlar halvkvantitativa värden. Resultaten kommer att diskuteras i samband med problem vid rengöringen.

Observationer gjorda vid analys med svepelektronmikroskop,
SEM, av märket Princeton Gamma Technology

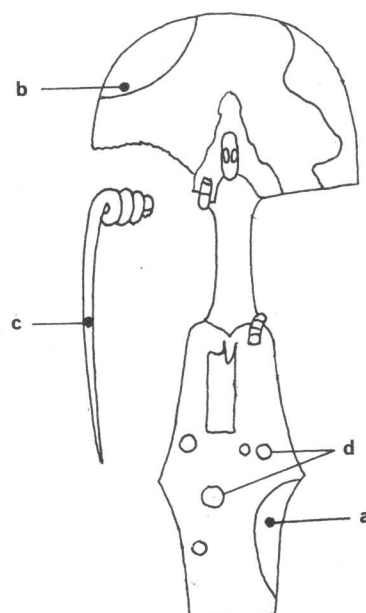
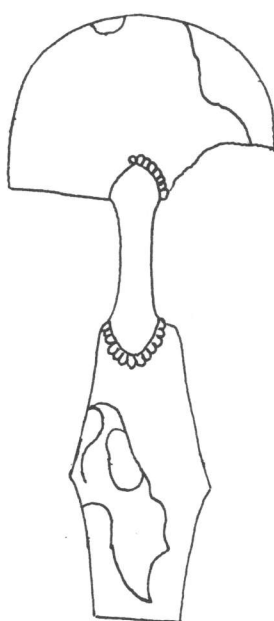
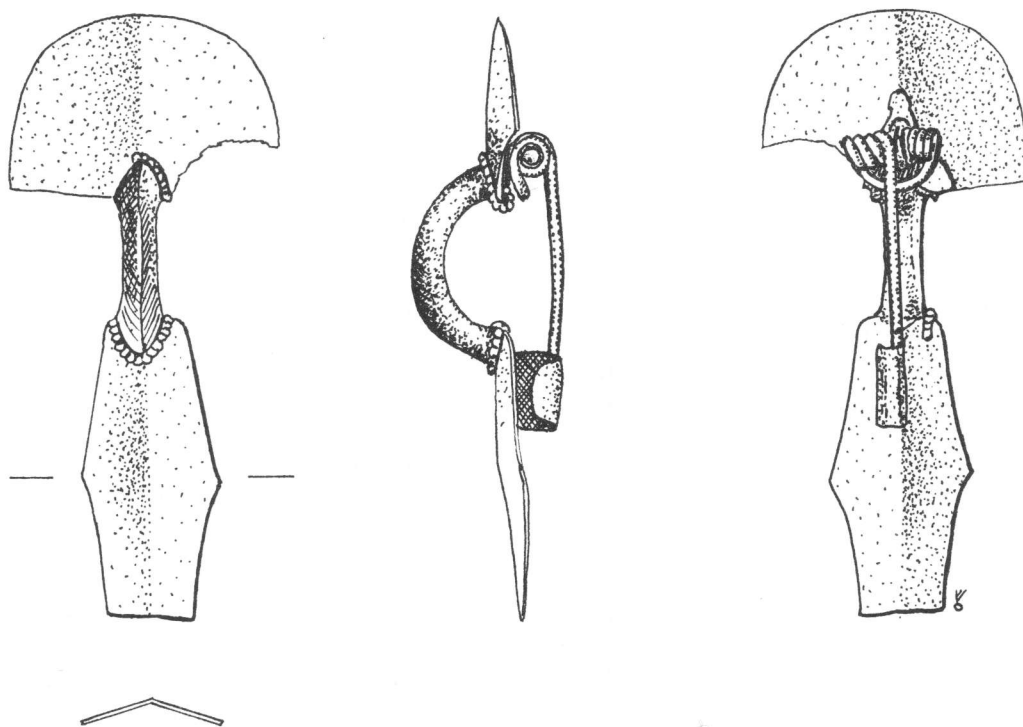
Arbetet har begränsats till att försöka klarlägga som det förefaller typiska egenskaper vid korrosionsbildning och korrosionens inverkan på den rena metallen.

Då bilden på skärmen endast ger vit till svart färgskala, kan de olika nyanserna ställvis bättre uppfattas genom sin form. Bilden återger ytan topografiskt och man kan konstatera att de olika korrosionsprodukterna inom de olika områdena ligger ordnade i oavbrutet upprepade likadana mönster ner till de allra minsta detaljerna (foto V:f+g, sid 36). När mönstret förändras beror det på att korrosionsprodukternas sammansättning ändrats, vilket i sin tur beror på variationer hos den omgivande miljön och/eller legeringens sammansättning.

Samma bilder visar ett område där metallen på grund av kemisk korrosion angripits runt det aggressiva föremålet (i detta fall möjligen en svavelhaltig fiber från hushållspapper). Den mörka runda fläcken under fibern består av en mångfald små hål, som avtar i antal ju närmare fläckens periferi de ligger. Mellan de svarta hålen ligger högar av mörka korrosionsprodukter. Genom hålen äger jontransporten rum och likaså forslas korrosionsprodukterna som i kopparens fall har 1,7 ggr den rena metallens volym (Condamin 1964:101), ut där. Ytan under är porös och har blivit fattigare på både koppar, de mörka korrosionsprodukterna och silver, som belagt fibern. Då silver har den större atomvikten reflekteras elektronstrålens energi med en starkare effekt och gör den med silversulfid överdragna fibern starkt lysande (Goodhew 1975:122-133).

SEM-analys samt kombinationen SEM-röntgenspektroskopi kan kartlägga legeringsmetallerna om ett tillräckligt stort antal punktanalyser utföres eller om "elemental distribution maps" framställs. Dessa resultat kan dock idag föga inverka på valet av rengöringsmetod eller konservering. Man kan dock förtydliga delar av korrosionsbilden. Redan genom den kemiska analysen blev legeringens sammansättning känd och behandlingsmetod kunde väljas.

De illustrationer av fibulorna som följer på sid 10-15 är utförda i naturlig storlek.

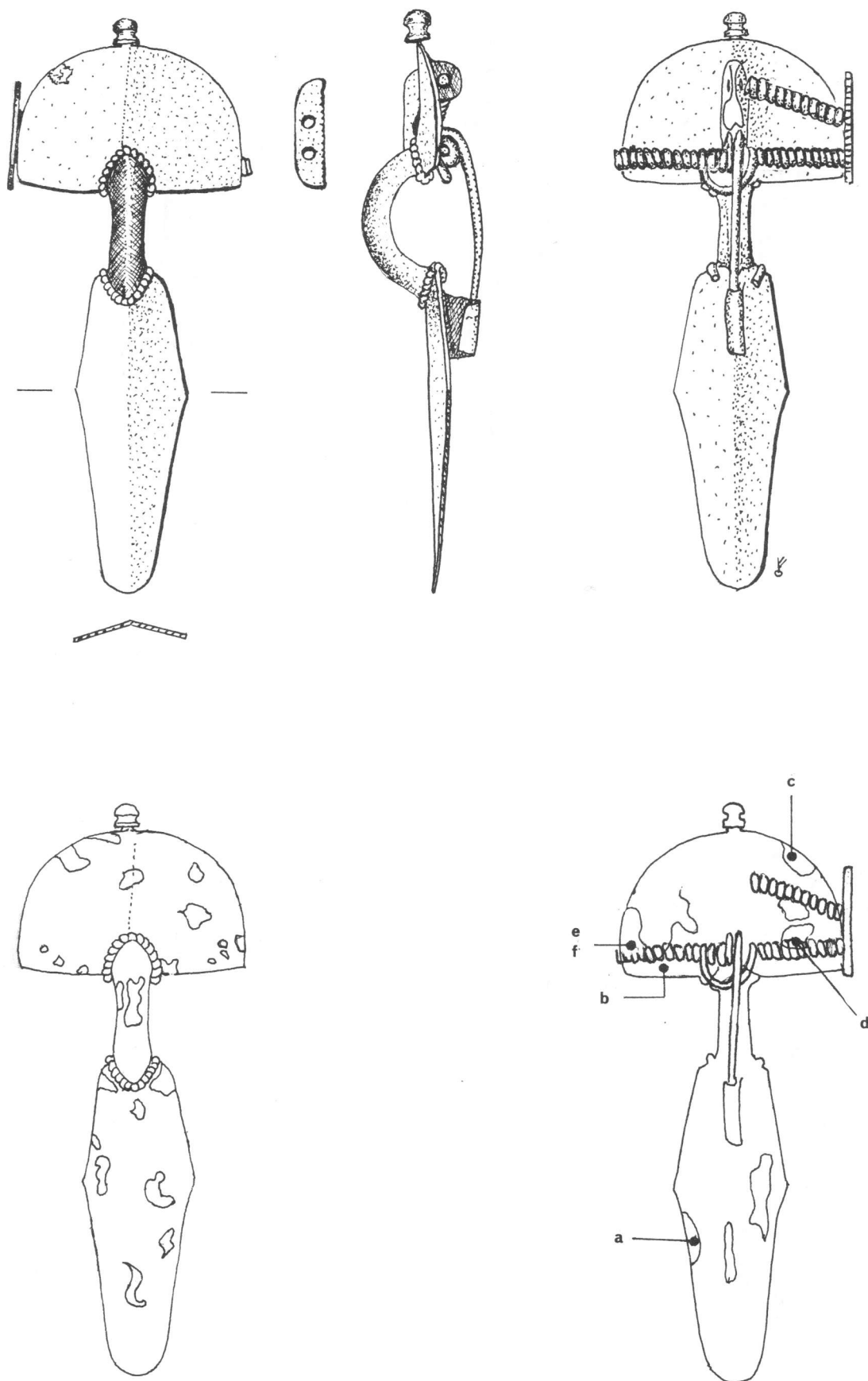


Figur 1 Fibula I, silver, Kertsch.

Ovan: Ritning av fibulan framifrån, från sidan och bakifrån.

Nedan: Provpunkter och övriga observationer.

a, b, och c: Provpunkter för kemisk analys. d: Kopparfärgade fläckar.

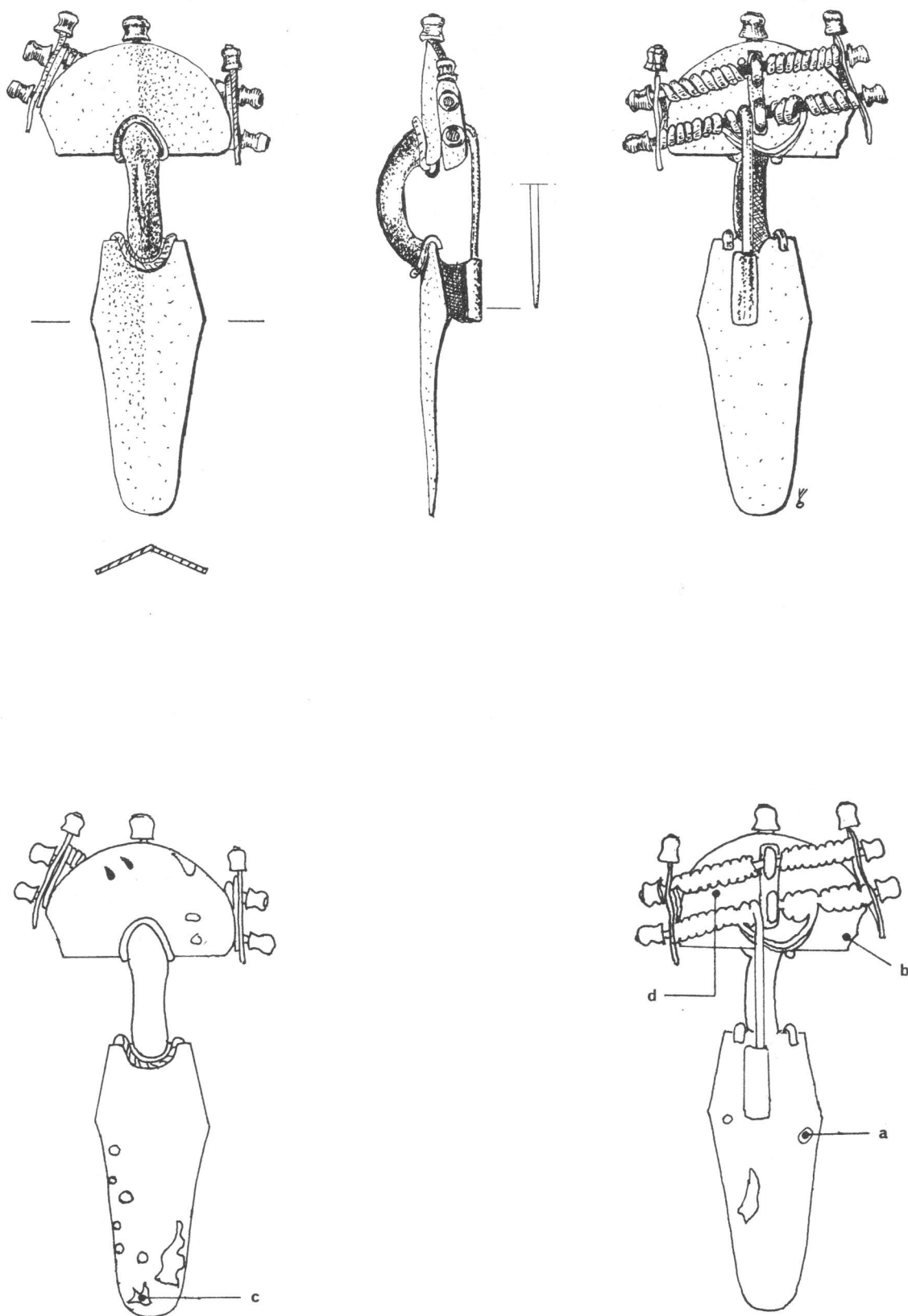


Figur 2 Fibula II, silver, Kertsch.

Ovan: Ritning av fibulan framifrån, från sidan och bakifrån.

Nedan: Provpunkter och övriga observationer.

a, b, c och d: Provpunkter för kemisk analys. e: Kopparfärgade fläckar (foto 70x, SEM, sid 34). f: Kopparfärgade fläckar (foto 1000x, SEM, sid 34).

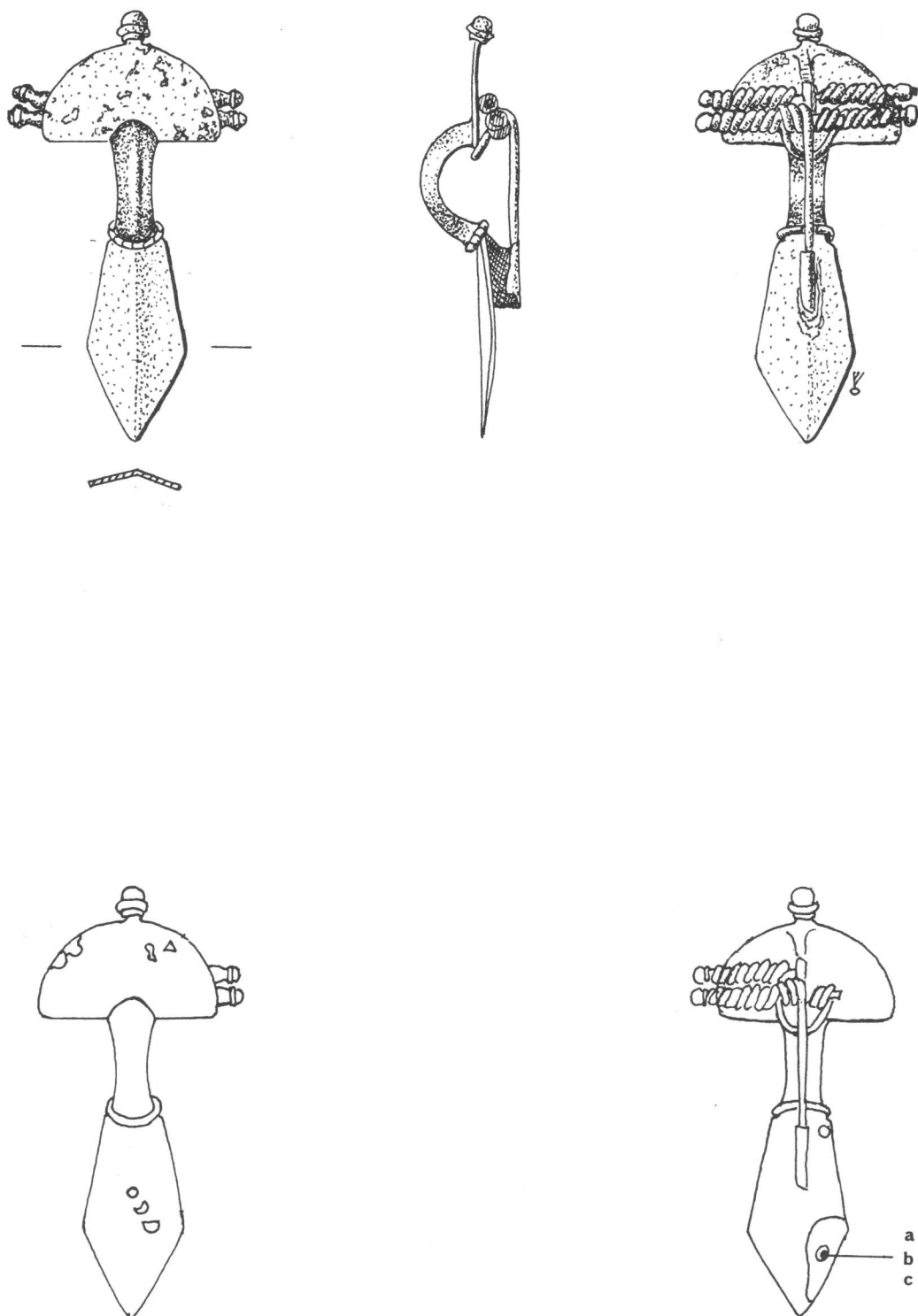


Figur 3 Fibula III, silver, Kertsch.

Ovan: Ritning av fibulan framifrån, från sidan och bakifrån.

Nedan: Provpunkter och övriga observationer.

a, b, c och d: Provpunkter för kemisk analys.

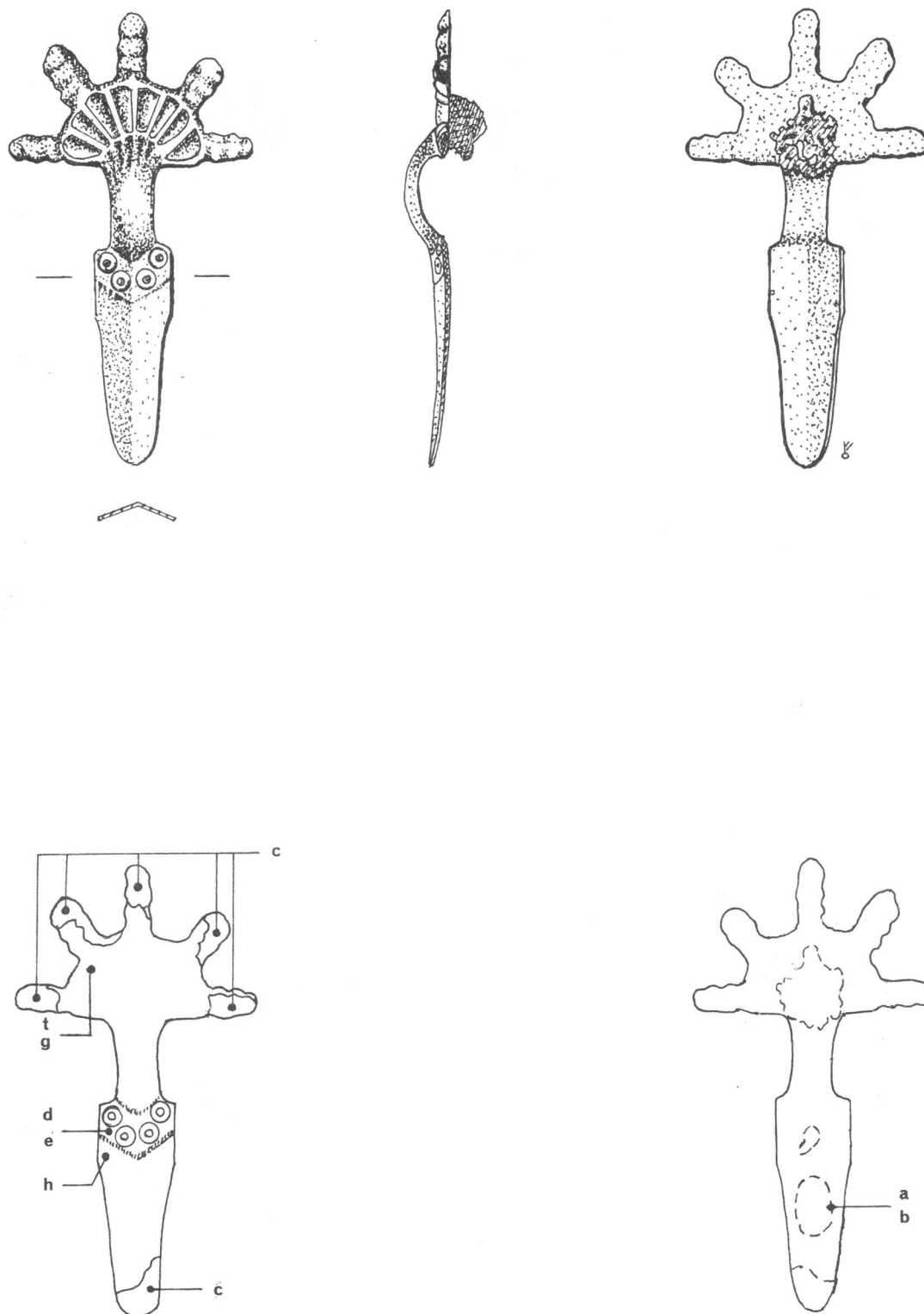


Figur 4 Fibula IV, silver, Kertsch, SHM 10038:47.

Ovan: Ritning av fibulan framifrån, från sidan och bakifrån.

Nedan: Provpunkter och övriga observationer.

a: Provpunkt för kemisk analys. b: Ny korrosion vid plats för tidigare provtagning (foto 70x, SEM, sid 34). c: Ny korrosion vid plats för tidigare provtagning (foto 1000x, SEM, sid 34).

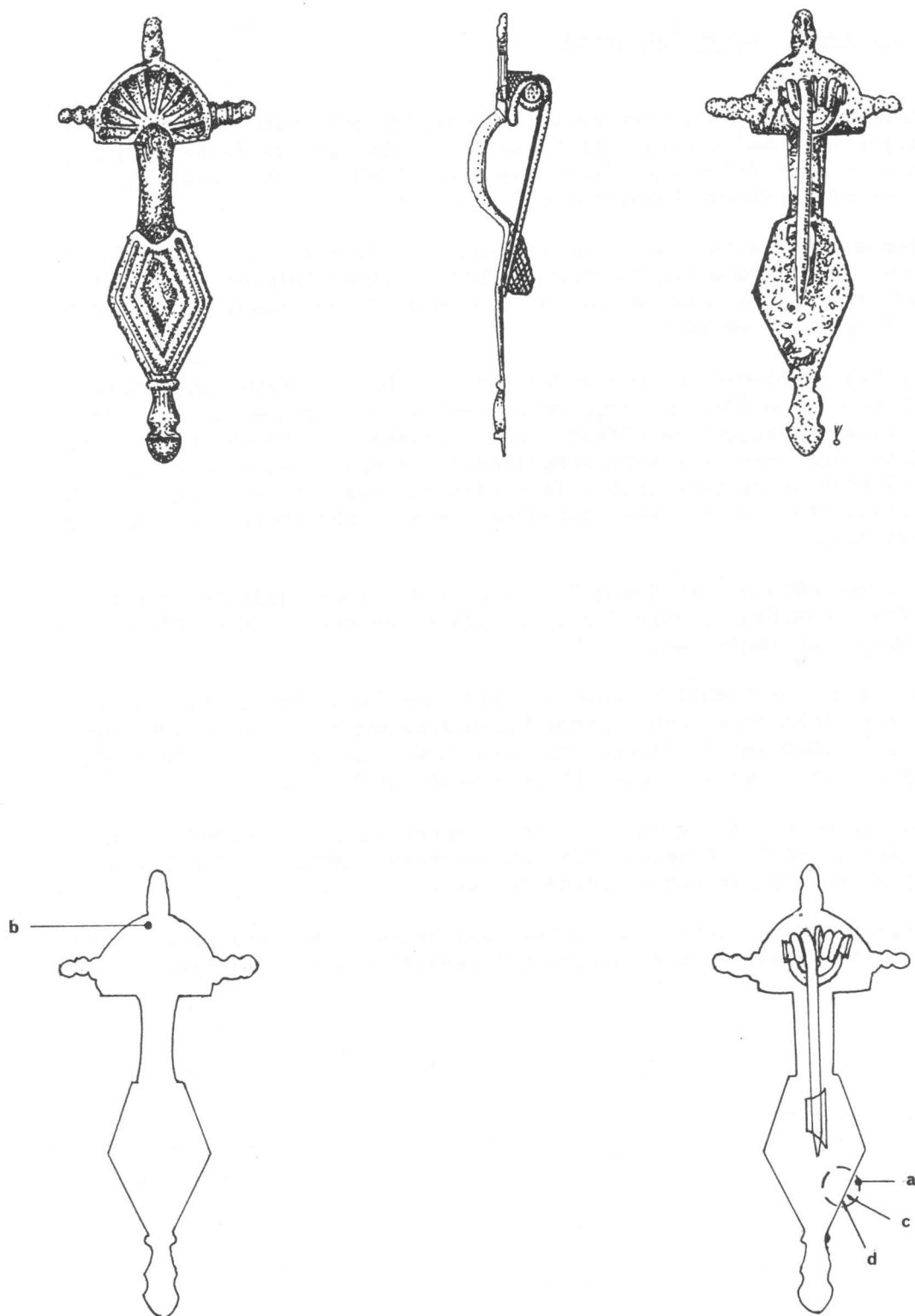


Figur 5 Fibula V, Kertsch, SHM 10038:49.

Ovan: Ritning av fibulan framifrån, från sidan och bakifrån.

Nedan: Provpunkter och övriga observationer.

a: Provpunkt för kemisk analys. b: Korrosion vid plats för tidigare provtagning (foto 70x, SEM, sid 35). c: Mörkröda korrosionsprodukter d: Gräns mellan punsad ring och röd korrosion (foto 70x, SEM, sid 35). e: Gräns mellan punsad ring och röd korrosion (foto 500x, SEM, sid 35). f: Korrosion runt tråd (foto 70x, SEM, sid 36). g: Korrosion runt tråd (foto 1000x, SEM, sid 36). h: Röntgenspektroskopiskt diagram, röd korrosion (sid 33, text sid 23).



Figur 6 Fibula VI, brons, Kertsch, SHM 10038:51.

Ovan: Ritning av fibulan framifrån, från sidan och bakifrån.

Nedan: Provpunkter och övriga observationer.

a: Provpunkt för kemisk analys. b: Olikfärgade korrosionsprodukter (foto 300x, SEM, sid 36) c: Röntgenspektroskopiskt diagram, ren metall (sid 31., text sid 26). d: Röntgenspektroskopiskt diagram, gröna korrosionsprodukter (sid 31, text sid 28).

Metod för rengöring av fibulorna

Före provtagningen 1981 togs resterande skyddslack från tidigare behandlingar bort med aceton, varvid samtliga påklistrade delar föll av. De sex fibulorna förvarades från sommaren 1980 i ett plåtskåp på Arkeologiska forskningslaboratoriet i Frescati.

I september 1982 påbörjades rengöringen. För de fyra silverfibulorna användes en 3-procentig lösning av EDTA, etylendiamintetraättiksyra, buffrad till ett pH-värde av cirka 6,8 med di-natriumhydrogenfosfat med en temperatur av 40 C.

EDTA är väl etablerad som ett medel att ta bort korrosionsprodukter varvid den i en lösning reagerar med metalljoner genom att omge dem. Detta kallas en kelerande effekt. Då stabiliteten varierar hos olika metaller, kan det dock vara komplicerat att söka "skraddarsy" en metod. Då EDTA är en fyrbasisk komplexbildare kan en ändring av pH genom tillsats av en bas förändra dess reaktionsmönster (Richey 1975:229-232).

Fördelen med EDTA är att den är en effektiv komplexbildare också i pH-områden omkring 7, varvid dess inverkan kan kontrolleras när föremålen behandlas individuellt.

EDTA har med goda resultat använts vid Tekniska institutionen vid Riksantikvarieämbetet och Statens historiska museer i Stockholm sedan slutet av 1960-talet (Arrhenius 1968:289, 1970A:9-10, 1970B:42, 1970C:8-9, 1974:234) samt vid AFL (Klockhoff 1979:7-13).

Då det icke är avsikten att ett arkeologiskt föremål efter behandlingen skall framstå som nytillverkat lämnas ofta hårdlösta, till synes stabila korrosionsprodukter kvar.

I fortsättningen kommer de olika metoderna och resultaten att redovisas i den mån de har samband med rengöringen av föremålen.

Fibula I

Längd 84 mm, vikt 14,8 g. Illustration sid 10

Resultat av kemisk polarografisk analys:

Prov nr	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Bi
a.	85,11	8,61	2,42	1,10	0,95	-	0,11
b.	89,01	7,41	1,93	0,74	0,18	-	0,09
c.	38,51	52,10	3,98	4,50	0,38	0,39	0,05

Huvud och fot består av ett tunt troligen hamrat material och binds samman med en båge av liknande metall. Bågens konkava baksida synes inuti vara förstärkt med ett mörkt kornigt material och tillsluten med en metallförstärkning som går upp i en snibb på huvudet och en på foten. På dessa snibbar var hållaren för nålen och nålhuset fästade med lödning. Fjädringen åstadkoms genom en liten funktionell spiral, böjd i ett med nålen. Övre och nedre delen av bågen är dekorerade med en pärllist av silver, som ursprungligen också kan ha haft en sammanhållande funktion.

Ett hörn av huvudet saknas liksom fotens nedersta del, vilken brutits av. Denna fibula har, i likhet med II och III, tidigare rengjorts från korrosionsprodukter och därefter överdragits med ett skyddande lack. Vissa stabila korrosionsprodukter tilläts möjligen vara kvar. Sålunda kan de tunna, hårt fastsittande, ojämna kopparfärgade fläckarna på ytan av de tre fibulorna ha funnits mycket länge liksom de gråblå skiftningar som syns under ytan. Detsamma är antagligen förhållandet med de svartbruna korrosionsprodukter som nål, spiral, nålhus och båge är täckta av.

Huvud och fot är fläckvis gulaktiga på ytan. En lätt skrapning med skalpell avslöjar att den gula färgen finns också under ytan. Andra fläckar består av en slät gråaktig korrosion, som möjligen är ny.

Fibulan nedsänktes i EDTA-lösningen under cirka tio minuter, varvid lösningen kraftigt blåfärgades. Beläggningarna borstades med pensel. Därefter lades fibulan i destillerat vatten och behandlades med ultraljud. Partiklar löstes och skakades loss. De jordliknande produkterna längs baksidans axial löstes lätt. Hårdare partier ruggades upp med skalpell under mikroskop, varefter de löstes lättare i ett förnyat bad. Bågen visade sig innehålla en porös silverfärgad massa.

De gulaktiga fläckarna förändrades inte. Då legeringssammansättningen starkt varierar mellan huvud och fot på de fyra silverfibulorna, kan godset i de gula fläckarna ha en högre kopparhalt än godset i resten av fibulan.

De blågrå fläckarna under ytskiktet förändrades inte heller. Dessa beror sannolikt på att det syre som silvret vid en temperatur över 960 C upptar förmedlas in i godset och möjliggör att kopparen i legeringen oxideras. Vid särskilt silverrika silver/kopparlegeringar märks den inre oxidationen tydligt. Dessa oxidskikt bildar svaga sköra zoner i metallen och går ej att avlägsna med glödning (Brepohl 1969:174-6).

På fibula I, II och III finns tjocka ojämna kopparfärgade beläggningar som förekommer både över och under ytan. Analysen av prov II:c och III:c visar en hög kopparhalt, 75,00% och 73,80%, medan silvret ligger på 23,14% respektive 22,15%. Detta är i stort sett omvända proportioner mot värdlegeringens.

Fläckarna är hårt bundna till metallens yta och svåra att skrapa bort varför större delen av dem lämnats kvar (foto II:e+f, sid 31 + ill. sid 19).

Dessa fläckar kan härröra från den förut beskrivna inre kopparoxidationen. Kopparen har då diffunderat ut och fixerats på utsidan som kopparkarbonat (Plenderleith 1965:220-240, Organ 1977:114). Då koppar kan förekomma i flera oxidationsstadier bildas flera skikt med korrosionsprodukter, varvid den metallrikaste oxiden är närmast metallen och den syrerikaste närmast luften (Mattsson 1970:69).

Under de borttagna fläckarna fanns alltid en gråaktig zon som ej kunde borstas bort, liknande de förut nämnda gråblå fläckarna. En annan förklaring till de kopparfärgade beläggningarna kan vara att fibulorna vid den tidigare konserveringen antagits bestå av rent silver. Man har då försökt omvandla silvrets korrosionsprodukter till metalliskt silver genom att sänka ned smycket i en elektrolyt som innehåller exempelvis Rochelle-salt. Men då har främst koppar-korrosionsprodukterna reducerats varvid fibulan överdragits med ett tunt skikt av metallisk koppar. Tjockare kopparlager har därvid bildats på de ställen där koppar oxiderats internt vid silvrets syreupptagning i smältan (Plenderleith 1979:251, Macleod 1979:167). Det tunna skiktet koppar kan senare ha avlägsnats med syra. De mer solida hårt fastsittande kopparfläckarna blev kvar.

En förklaring till de betydande variationerna i legeringssammansättningen i fibulorna I - IV kan eventuellt vara att man som utgångsmaterial har använt sig av silvermynt (Riederer 1981:24-25).

Nål, spiral, nålhus och båge är täckta av gryniga svartbruna korrosionsprodukter. Nålen, som före rengöring var svart/grön och enligt analys I:c innehöll 38,51% silver, 52,10% koppar, 3,98% zink och 4,50% bly, blev kopparröd med en skrovlig yta, bestående av en mångfald likadana fördjupningar. Möjligen beror detta utseende på att bly vid solidifiering inte bildar blandkristaller med koppar utan lägger sig som små droppar, en emulsion, runt kopparkristallerna. Vid korrosion av bly bildas produkter som missfärgas av den korroderande kopparen och den omgivande miljön. Dessa blykorrosionsprodukter löses upp av vatten och sköljes bort. Ytan formas då i ett mönster som följer de bortkorroderade blydropparna (Riederer 1972:52-55).

Efter tre bad i EDTA-lösningar med sköljning i destillerat vatten och ultraljudsbehandling sköljdes fibulan hastigt i aceton, som undantränger på ytan kvarvarande vatten. Efter ett dygn i exsiccator fick fibulan ligga framme för observation en månad. Ingen ny korrosion kunde upptäckas.

Fibula II

Längd 100 mm, vikt 20,7 g. Illustration sid 11.

Resultat av kemisk polarografisk analys:

Prov nr	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Bi
a.	85,10	10,99	1,67	1,46	0,61	-	0,07
b.	81,43	14,64	1,61	1,23	0,55	-	0,01
c.	23,14	75,00	0,66	0,54	-	0,07	0,13
d.	23,06	73,20	1,40	1,66	0,19	-	0,12

Huvud och fot består av ett tunt troligen hamrat material och binds samman av en båge i liknande metall. Bågen har på baksidan en förstärkning av mörkoxiderad metall, som fortsätter upp mot toppen av huvudet som en stabiliserande slå. Slån avslutas med en liten fasthållande knopp, som sitter utanför det halvmånformade huvudet. I slån är instuckna tre spiraler samt nålen, vilka alla är rörliga i förhållande till varandra. Två av spiralerna är i ytterkanten hopfästade med en liten avlång platta, troligen en förstärkning. På andra sidan slån saknas en spiral. Antagligen har spiralerna legat runt tunna stavar av koppar, som nu korroderat bort: Nålhuset, som nu saknas, var fastlött på bågen just vid övergången till foten.

Även här finns pärlor kring bågens över och nedre del.

Spiralen, prov II:d, består av 73,20% koppar och 23,06% silver, bly och zink är mindre än 2%.

Korrosionsbilden är mycket lik den på fibula I, men här saknas gulaktiga fläckar. Samma typ av behandling utfördes på denna fibula.

Fibula III

Längd 85 mm, vikt 26,5 g. Illustration sid 12.

Resultat av kemisk polarografisk analys:

Prov nr	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Bi
a.	75,09	18,36	2,60	1,68	0,61	1,13	0,05
b.	83,85	12,36	1,68	1,54	0,26	-	0,10
c.	22,15	73,80	0,71	0,33	1,70	0,93	0,15
d.	47,05	45,24	4,08	0,30	2,97	-	0,13

Huvud och fot består även här av ett tunt troligen hamrat material och binds samman av en båge i liknande metall. Bågen är på baksidan förstärkt med ett bleck av mörkoxiderad metall. Fjädringen utgöres av fyra stora spiraler, som går tvärs över hela huvudets baksida. Spiralerna är lindade runt mörkt brunkorroderade (koppar-)stavar, fästade på huvudets sida med smala plattor. Den mellersta av dessa, fastlödd mitt på huvudet, fäster även nålfjädringen. Denna förefaller att fungera helt oberoende av de övriga spiralerna. På de yttre fästplattorna finns pålödda knoppar, som här knappast torde fylla någon annan uppgift än en rent traditionell. De tre knopparna på plattornas och huvudets överkant tycks också vara utan teknisk funktion. Möjligen stabiliseras det tunna huvudet.

Även här finns pärllister av silver kring bågens övre och nedre del.

Ett hörn av huvudet är avbrutet men ditklistrat. Vid brottytan förekommer ljusgröna mjöliga korrosionsprodukter.

Även i ändarna på de fyra stavarna finns ljusgrön mjölig korrosion. Sådan avlägsnades med skrapning hösten 1981.

Kopparfärgade fläckar förekommer, liksom på fibulorna I och II.

På fotens översida finns millimeterstora bubblor i ytskiktet. En del av dessa är brustna. Om fibulan tillverkats genom gjutning, kan bubblorna ha bildats när gaser avgick ur godset vid stelning, främst på grund av silvrets benägenhet att upptaga syre i ansevärd mängd vid en temperatur över 960 C (Brepohl 1969:59-60). Koppar smälter vid 1085 C. Om fibulan däremot tillverkats genom uthamring av exempelvis ett kopparhaltigt silvermynt, kan kopparens korrosionsprodukter genom sin större volym ha utövat ett så kraftigt tryck på det tunna yttre silverskiktet att bubblor uppstått. Dessa har i några fall spruckit. Inne i sprickan finns olika korrosionsprodukter.

Staven, prov III:d, har en kopparhalt av drygt 45% och en något högre silverhalt, 47%. Vidare ingår 4% zink och 3% järn. Korrosionsprodukterna är mörkt brunsvarta. Stavarna visade hösten 1982 en ny ljusgrön mjölig korrosion i ändarna. Resten av fibulan visade dock

inga förändringar.

Korrosionsbilden var mycket lik den på fibulorna I och II och samma typ av behandling utfördes.

Fibula IV

Längd 68 mm, vikt 12,8 g, Illustration sid 13.

Resultat av kemisk polarografisk analys:

Prov nr	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Bi
a.	86,15	9,62	1,60	1,30	0,46	-	0,05

Huvud och fot består av ett tunt troligen hamrat material och binds samman med en båge av liknande metall. På grund av tjocka lager av korrosionsprodukter kan man inte se föremålets metalliska yta och inte heller huruvida bågen är förstärkt på undersidan. En bit textil, troligen från klädedräkten, sitter fast i nålen och spiralerna. De två ringarna runt bågens nedre del var mörkt korroderade och föreföll att bestå av ett annat material.

Fjädringen utgöres av två långa spiraler, som sticker utanför huvudets kanter. Nålhuset saknas. Högst uppe på huvudet är en knopp till synes pålödd.

Hela fibulan var täckt med tjocka lager av bruna, gröna och gråaktigt gröna korrosionsprodukter, delvis släta, delvis korniga och tjocka. Ljust grön mjölig korrosion förekom fläckvis över hela ytan.

Denna fibula, liksom V och VI, hade inte behandlats tidigare.

Hösten 1982 hade de ljusgröna mjöliga fläckarna brett ut sig över större områden än som var fallet ett år tidigare.

På skrapat område för tidigare provtagning fanns nya korrosionsangrepp varav ett liknade en krater med en diameter av 2 mm (foto IV:b, sid 34). Resten av det för blotta ögat blanka, skrapade området visade vid förstoring också nya korrosionsangrepp (foto IV:c, sid 34). Upprepade bad med åtföljande borstning och skrapning samt sköljning i destillerat vatten med ultraljudsbehandling behövdes för att lösa upp de ytterst hårda korrosionsprodukterna, särskilt på fibulans framsida.

Då textilfragmentet ansågs ha ett visst analysvärde skulle det få ligga kvar. Den korrosion som fanns under textilen ansågs kunna stabiliseras med EDTA-behandlingen. Efter det att fibulan lakats ur i flera vatten och sköljts i aceton, lades den i exsiccator över natten.

De båda ringarna runt bågens nedre del hade ljusnat till grå silvrig färg. De bestod av ett yttre till en början hårt men efter ett par bad så småningom vaxliknande skikt. Silver i salthaltig jord transformeras till silverklorid, som är stabil i rumsmiljö (Plenderleith 1956:216). I fuktig miljö fortsätter det underliggande silvret att korrodera och reagerar också med kopparen i legeringen, som löses på grund av galvanisk korrosion. Om endast den vaxliknande silverkloriden hade funnits kvar och ingen kärna av rent silver, kunde ringarna inte mineraliseras mer. I detta fall fanns en solid kärna av silver kvar, varför silverkloriden borstades bort.

Även de mycket hårda bruna korrosionsprodukterna närmast ytan löstes så småningom upp. Mekanisk bearbetning bedömdes som vanskelig, då blecket var mycket tunt. De hårda avlagringarna motstod skalpellen, varvid stålet sprätte till och repor lätt kunde uppstå. Även dessa korrosionsprodukter är oxiderad koppar i olika stadier. De var dock mindre röda än på fibula I, II och III.

Det mesta av korrosionsprodukterna under tygfragmentet hade lösts upp och kunde borstas bort. Då man inte kan kontrollera tillståndet under tyget, kan det finnas kvar korrosionsprodukter innehållande klorider, som kan bli anledning till nya reaktioner vid för hög luftfuktighet.

Natten i exsiccatorn blev lugn; inga tecken på gröna möjliga korrosionsangrepp. Fibulan polerades med nylonborste, vilket dock inte gav något märkbart resultat. Ytan under de tidigare bruna fläckarna var vid kontroll i mikroskop ojämn med öppna porer. Polering med gummitrissa visade sig vara mer effektiv, varvid porerna stängdes och ytan blev jämn och därmed mindre benägen att reagera med omgivningen eller absorbera fukt, som senare skulle kunna orsaka nya korrosionsangrepp.

Fibula V

Längd 74 mm, vikt 12,9 g. Illustration sid 14.

Resultat av kemisk polarografisk analys:

Prov nr	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Bi
a.	35,74	58,16	5,14	0,22	-	-	0,07

Huvud och fot är här gjutna tillsammans med bågen. Huvudet är tjockt med konvex översida och plan undersida. Foten är något tunnare med konvex översida men konkav undersida. Bågen är massiv och stadig. Ett palmett mönster pryder det halvcirkelformade huvudet. Detta mönster har anbragts via gjutformen, under att de fyra ringarna på fotens övre del troligen är punsade efter gjutningen. Runt huvudets runda kant finns fem gjutna knoppar, troligen reminiscenser av knoppar med en fasthållande funktion på tidigare fibulor. Här har knopparna en uteslutande traditionell, dekorativ funktion.

Nål och nålhus saknas. Vid nålhållarens fäste finns en tjock klump av bruna korrosionsprodukter som möjligen också innehåller textilfragment.

Fibulan har en gulbrun ton, som oputsad mässing, över större delen av ytan. De fem knopparna samt en del fläckar på huvud och fot är täckta med hårda, mörkt röda beläggningar. På platsen för nålhuset finns ljust gröna mjöliga korrosionsprodukter. Analysprovet togs från fotens baksida (V:a), där gammal korrosion skrapades bort för att man skulle nå till och under den rena metallens yta. Denna är ljust gulglänsande. Provet visar en kopparlegering med 58,16% koppar, 35,74% silver, 5,14% zink och 0,22% bly. Inget tenn påvisades.

Fibulan verkar vara i god kondition. Den tycks inte ha blivit behandlad sedan den grävdes upp, att döma av den orörda klumpen med korrosionsprodukter och tygfragment på baksidan.

Före rengöringen i september 1982 syntes inga förändringar i korrosionsbilden. Området där prov togs 1980 var lika glänsande 1982, även om SEM-analysen avslöjade en tunn hinna vid 70x (foto V:b, vänster halva, sid 35).

De röda beläggningarna finns företrädesvis på yttre spetsiga delar av föremålet, såsom knoppar och fotände. Tanken framkastades att fibulan dekorerats med något pålagt ämne, som vid upphettning skulle ge en dekorativ polykrom effekt (V:c).

Möjligen skulle fibulans spetsar ha förgyllts, varvid cinnoberfärgad kvicksilveroxid skulle ha stannat kvar. Dock förekommer de röda beläggningarna mycket oregelbundet på spetsarna. Två av ringarna på fotens överdel saknar sådan beläggning. En del beläggning förekommer även mellan två ringar (foto V:d+e sid 35).

Även korrosionsprodukterna i textilierna löstes upp. Vävtekniken, som var tuskaft, framträdde tydligt. Textilresterna sparades.

Behandlingen i destillerat vatten med ultraljud löste upp en mängd partiklar. De röda korrosionsbeläggningarna borstades med pensel för att lösas. De bearbetades även med skalpell. Under den röda beläggningen fanns ofta ljusgröna mjöliga korrosionsprodukter. När fibulan lyftes ur EDTA-lösningen för sköljning i destillerat vatten påbörjades en reaktion, varvid de ljusgröna mjöliga korrosionsprodukterna omvandlades till hårda mörkgröna beläggningar. För att om möjligt hindra detta korrosionsförlopp skrapades samtliga tjocka röda beläggningar bort för att frilägga underliggande gropar med gröna korrosionsprodukter. Även dessa skrapades bort. Tunna släta områden med röd beläggning polerades ner ytterligare med gummitrissa. En del tunna, små röda beläggningar behölls dock som "arkeologiskt vittnesbörd".

Risken för att nya korrosionsangrepp kommer att uppstå under fläckarna får anses vara liten, så länge luftfuktigheten är låg.

Fibulan testades också för klorider (Plenderleith 1956:199). Den lades först i destillerat vatten i 24 timmar för att lösa ut klorider.

Denna lösning utan fibula kokades sedan ihop till en mindre volym och surgjordes med salpetersyra till pH 3. Därefter droppades en droppe silvernitrat i lösningen, varvid ljusa slöjformationer så småningom framträdde - ett tecken på kvarvarande klorider.

Fibulan urlakades ytterligare ett par dygn, varefter den förvarades i exsiccator en vecka. Efter tre veckor i vanlig rumsmiljö märktes inga förändringar i korrosionsbilden. Detta var heller inte väntat med tanke på fibulans tidigare stabila tillstånd.

Att röd beläggning förekommer mellan två ringar, kan möjligen bero på att de punsade ringarna blivit elastiskt deformerade och därför har en mera kompakt yta än den omgivande gjutna metallen. Korngränserna är hoptryckta och ytan slät, varför fukt absorberas mindre lätt.

Efter en sådan deformation strävar atomlagren att återta sin ursprungliga form, därför att den energi som finns i ett hoptryckt föremål vill frigöra sig. Här tycks energin frigöra sig på kanterna mellan två av de punsade ringarna, där den rödfärgade beläggningen ställvis har blivit mycket kraftig.

Kraftiga korrosionsangrepp observeras också i spetsar av föremål, beroende på att energi lättare frigör sig i dessa områden. Detta i sin tur beror på defekter i gittersystemen med tomma platser eller extra atomer i mönstren vid kanterna, som föranleder oparade elektroner i de yttre atomskalen att reagera med ämnen i den omgivande miljön (Tuomi 1979:23-29, Gomer 1982:92-101).

Av röntgenspektrogram (V:h, sid 33) framgår att analys gjord på röd beläggning huvudsakligen visar koppar men också låga men distinkta toppar av Sn, S och Cl. Silver såväl som zink kan knappast skiljas från bakgrundsbruset.

Den höga zinkhalten 5,14% i den kemiska analysen motsvaras inte av en liknande halt i korrosionsprodukterna. Detta beror på att zink har en högre oxidationspotential än koppar och därför har oxiderats främst, varefter dess korrosionsprodukter sköljts bort.

Silver, som är ädlare än koppar, har korroderat mycket obetydligt och kvarstår i legeringen. Däremot har godset i detta området blivit fattigare på koppar. Den polarografiska analysen hade inte registrerat S, Cl, Sn, Fe och Ni, varför man får antaga att dessa ämnen tillförts från den omgivande miljön.

Då koppar är känsligt för såväl svavelföreningar som i fukt upplösta klorider, synes de röda korrosionsprodukterna ha kunnat framkallas av dessa föreningar och det har därvid bildats sulfater och klorider av koppar.

För rengöring av fibulorna V och VI användes 2-procentig EDTA-lösning buffrad till pH 6,8 i 35 C.

Efter ett 5 minuter långt bad i lösningen ljusnade den mässingsgula ytan på fibula V men blev samtidigt mindre glänsande.

Den stora bruna klumpen av lera och organiska rester inmängda med järn- och kopparkorrosionsprodukter, belägen runt nålfästets ögla, blev efter EDTA-behandlingen ännu hårdare. Däremot upplöstes en krokig "ås" med svart beläggning och visade sig innehålla en mjölig gul substans.

Fibula VI

Längd 74 mm, vikt 14 g. Illustration sid 15.

Resultat av kemisk polarografisk analys:

Prov nr	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Bi
a.	83,92	13,79	0,61	0,71	0,65	0,18	0,04

Huvud och fot är gjutna i ett stycke tillsammans med bågen. Undersidan är plan.

Fibulan har en kraftig korrosionsbeläggning, som gör det svårt att urskilja det tekniska tillvägagångssättet vid mönstrets utformande. Det verkar dock sannolikt att hela mönstret, såväl palmetten på huvudet som det rombformade mönstret på foten, åstadkommits genom gjutning. Även de tre knopparna på huvudet, liksom omtag om bågens övre och nedre del, är gjutna i ett med fibulan och har även på denna fibula en uteslutande traditionell, dekorativ funktion.

Nålhus och spiralhållare är pålödda efter gjutningen, nålen med liten fungerande spiral.

Gjutning, dekorativa knoppar gjutna i ett med fibulan samt mönster och den lilla, helt funktionsdugliga spiralen tyder på att nummer VI är yngst av de beskrivna fibulorna.

Den kraftiga korrosionsbeläggningen bestod av mörkt röda och gröna fläckar. Här och var förekom ljus gröna mjöliga fläckar som tydde på pågående korrosion. Det område som 1980 skrapades rent för provtagning visade samma ljusa guldglans som ren metall på fibula V.

Analysen visar 83,92% silver, 13,79% koppar, 0,61% zink och 0,65% bly, vilket är ungefär samma proportioner som i huvudet på fibula III (prov III:b). Men inte ens foten på fibula III, som har nära 10 procentenheter lägre silverhalt, uppvisar en gul färgton. Därför har sannolikt en förväxling skett med något annat prov vid den tidigare analysen. För att kontrollera det kemiska analysvärdet gjordes därför år 1982 en röntgenspektroskopisk analys, vilken visade att fibula VI i själva verket är en tennbrons. Se diagram på sid 31 och 32.

Vid undersökningen sommaren 1980 var den smågryniga röda korrosionsbeläggningen uppblandad med små, för blotta ögat knappt synliga, mörkt gröna och ljusare gröna mjöliga fläckar, vilka bidrog till ett brunaktigt totalintryck (foto VI:b, sid 36). 1981 fanns stora sammanhängande fläckar med ljusgrön korrosion. Baksidan som hade skrapats före provtagning för kemisk analys sommaren 1980, hade redan sommaren 1981 nya korrosionsprodukter över hela ytan. Området

skrapades då ner till ren metall igen för röntgenspektroskopisk analys.

Före rengöringen i september 1982 konstaterades ytterligare korrosionsangrepp. Ytan hade då betydligt större höjdskillnader i korrosionsavlagringarna än tidigare.

Fibulan lades för rengöring i en EDTA-lösning, som blåfärgades kraftigt. Hårda röda korrosionsprodukter i form av högar över gropar löstes och kunde lätt skrapas bort. På den nya förhållandevis släta ytan syntes nu:

- kanten efter de mörkröda högarna som en tunn mörkröd ring. Innanför ringen fanns genomskinliga svagt grå till ofärgade mjuka kristaller. En del av de hårda mörkröda produkterna hade legat i långa åsar över ytan. De innehöll motsvarande formade band med genomskinliga kristaller.
- kanten efter andra högar som skära ringar. Dessa innehöll ljusgröna mjöliga korrosionsprodukter, vilka vid luftens tillträde snabbt ändrade färg och hårdhet. Således förvandlades de till en mörkgrön hård oxid och de ljusröda kanterna blev mörkröda och hårda.

Framsidan skrapades inte ren, eftersom det romboida mönstret på foten företedde liknande komplicerad korrosion, främst längs mönstrets upphöjda kanter.

En del röda och gröna korrosionsprodukter, som före EDTA-behandlingen täckt ytan, hade även dolt områden som senare visade sig ha en svart mycket tunn hinna närmast metallens yta. Denna svarta hinna hade skyddat den underliggande metallen från andra korrosionsangrepp.

Efter sköljning i destillerat vatten och ultraljudsbehandling, lades fibulan i värmeskåp över natten. Nästa dag visade det sig att områden som tidigare varit täckta med genomskinliga kristaller reagerat och bildat voluminösa ljusgröna mjöliga korrosionsprodukter.

I samråd med docent Birgit Arrhenius bestämdes att EDTA-behandlingen skulle fortsättas och interfolieras med mekanisk bearbetning.

Tre tvåminuters bad i 2-procentig EDTA-lösning åtföljdes av borstning och skrapning. Lösningarna blev alltid kraftigt blåfärgade. Därefter följde sköljning i destillerat vatten och ultraljudsbehandling. När fibulan hade lyfts upp ur lösningen, innan den sänktes ned i destillerat vatten för sköljning, flöt de lösgjorda korrosionsprodukterna snabbt runt i de på fibulan kvarstannade dropparna av EDTA-lösningen. Partiklarna flöt i olika riktningar, även rätt upp om fibulan hölls vertikalt. Efter någon eller några sekunder fastnade partiklarna på olika ställen på ytan och bildade mörkgröna, hårt fastsittande produkter, alltid i anslutning till skrapade ringar eller "åsar". Efter den tredje EDTA-sköljningen observerades under mikroskop att en del av en dendrit i fotens

nedersta spets hade frilagts, varför EDTA-behandlingen avslutades.

Fibulan placerades i en exsiccator under 14 dagar, varvid den förblev stabil. En natt i rumsmiljö resulterade dock i nya korrosionsangrepp.

En röntgenspektrometrisk analys utfördes på tidigare skrapat, senare korroderat och nu ånyo frilagt område (diagram sid 31). Spektrogrammet visar höga toppar av koppar och tenn och små toppar av bly och järn, vilket liksom fibulans färg typer på en tennhalt mellan 12 och 20% (Dies 1967:521) således en tennbrons. Analysen från bredvidliggande korrosionsprodukter (diagram sid 32) visar här en betydligt högre koppartopp, under det att tenntoppen är betydligt lägre än i analysen gjord på ren metall. Pb, Ag och S finns med i bakgrundsbruset.

Att det är mindre tenn i korrosionsprodukterna än i den rena metallen kan under olika betingelser ha skilda orsaker. Antingen har tennet inte angripits lika mycket som kopparen utan i större mängd stannat kvar i legeringen eller också har tennet korroderat preferentiellt och korrosionsprodukterna sedan lösts ut exempelvis vid EDTA-behandlingen.

Fibulan testades därefter för klorider. Före testen löstes rester av Karlssons klister upp från ytan. Klistret hade anbringats för att fästa fibulan vid underlaget före SEM-analysen. Fibulan nedsänktes i aceton. När allt klistret lösts, sköljdes fibulan i destillerat vatten, varvid korrosionsprodukterna blev ljust brunfläckiga. Fibulan fick ligga i destillerat vatten över natten för att eventuella klorider skulle fällas ut. När fibulan lyftes ur vattnet reagerade ytan på så sätt att de ljusbruna fläckar som tidigare bildats över områden med genomskinliga kristaller blev mörkt röda. Andra partier blev gröna.

Silvernitrattesten vid ett pH-värde av 3 framkallade snabbt kraftiga molninformationer i lösningen. Reaktionen för fibula VI var betydligt snabbare och kraftigare till sitt förlopp än för fibula V, vilket tyder på en högre kloridkoncentration.

Korrosionsförloppet i samband med EDTA-behandlingen av fibula VI är likt det som beskrevs för fibula V men går betydligt snabbare. Dessutom bildas på fibula VI genomskinliga kristaller, troligen nantokit (Formigli 1975:52).

Skillnaden i reaktion beror på olikheter i legeringssammansättning och kloridhalt. Fibula V är en koppar/silver/zinklegering (cirka 60/35/5) under det att fibula VI är en koppar/tennlegering (kanske 85/15).

Bidragande faktorer vid alla korrosionsförlopp är även här defekter i gittret samt porositeter i godset, vilket underlättar för de upplösta kloriderna från den omgivande miljön att tränga in i metallen och stimulera korrosionsprocessen (Varoufakis 1971:141-144).

Den frilagda dendriten i fibulans fot har troligen varit tennrik. I fast form kan koppar hålla högst 10% tenn. Dessa blandkristaller bildar en alfa-fas. Om tennhalten är högre, som i fibula VI, bildas också en alfa-delta eutektoid, som har högre tennkoncentration än alfa-fasen. På grund av segringsfenomen vid stelning, befinner sig alfa-delta-fasen i den sist stelnade smältan. Denna tennrika restsmälta sugas vid svalning ut mellan dendriterna till den kallare formytan, där den svalnar. Ibland kan tennet lägga sig mellan formväggen och det stelnade godset och benämnas då tennsvett (Charles 1973:112).

Vid EDTA-behandlingen har även tennets korrosionsprodukter kelerats och transporterats ut i lösningen. Troligen bestod huvuddelen av materialet runt den frilagda dendriten av tennklorider. Men även rent tenn kan ha kelerats.

Då fibula VI var genombemängd av klorider, d.v.s. ytterst litet ren metall eller metalloxid förelåg, kunde en total utlösning av kloridjoner inte ske. I så fall skulle föremålet ha destruerats fullständigt. Behandlingen med EDTA avbröts därför och en passivering av kloriderna skedde genom att ytan fosfaterades. En redogörelse för detta förfarande lämnas nedan av Birgit Arrhenius.

Slutgiltig fosfatering och urlakning av fibula VI

av Birgit Arrhenius

De av Lena Forshell bearbetade föremålen från Kertsch var kloridrikare än vi vanligtvis har påträffat på föremål från svenska jordar. Detta beror självfallet på att Svarta Havet är betydligt saltrikare än Östersjön och att därför jordarna på Krim har en högre kloridhalt. Då det inte var möjligt att genomföra en total urlakning av kloriderna blev det istället av vikt att skapa ett stabilt kloridfritt ytskikt. Detta utfördes på följande sätt:

Fibulan flyttades direkt från en buffrad EDTA-lösning (3%, pH 6,7-6,8) till en fosfatbuffer, Na-fosfat 1%-lösning med pH 9. En mätning av pH ett par timmar senare visade att detta sjunkit till 8,1 och en kloridtitrering visade att kloridjoner urlakats. Denna urlakningsteknik fortsatte med ny fosfatbuffert och kloridmätning under sammanlagt 8 dagar varvid kloridhalten sjönk successivt för att i det sista badet vara 0. Därefter sköljdes fibulan omsorgsfullt i destillerat vatten med ultraljudsbehandling och torkades. En längre exponering i vanlig luft visade att fibulan nu var stabil.

En fortsatt utveckling av denna stabiliserings- och urlakningsmetod pågår för närvarande och kommer att rapporteras i anslutning till en publicering av konservering av vikter från Bandlundviken.

Slutsats

Vid rengöring av kloridrika silver/koppar- eller tenn/kopparföremål med EDTA-lösning måste varje föremål bedömas individuellt, sedan dess legeringssammansättning och kloridhalt fastställts. Annars riskerar man att samtidigt som de yttre lagren av korrosionsprodukternas metalljoner keleras, så acceleras korrosionsangreppen under korrosionslagren invid den rena metallen.

Särskilt vid rengöring av kloridrika tennbronser med en tennhalt överstigande 10% bör man iakttaga försiktighet vid komplexbildning med EDTA, eftersom EDTA vid låga pH-värden kelerar inte bara tennklorider utan troligen också metalliskt tenn.

Det är också av stor vikt att i dylika fall ha en noggrann kontroll av pH-bilden.

Värden erhållna vid kemisk polarografisk analys

Tabell 1 Kemisk polarografisk analys.

Följande tabell anger legeringshalter och vissa spårämnen i de olika proverna.

Prov nr	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Bi
I:a	85,11	8,61	2,42	1,10	0,95	-	0,11
I:b	89,01	7,41	1,93	0,74	0,18	-	0,09
I:c	38,51	52,10	3,98	4,50	0,38	0,39	0,05
II:a	85,10	10,99	1,67	1,46	0,61	-	0,07
II:b	81,43	14,64	1,61	1,23	0,55	-	0,01
II:c	23,14	75,00	0,66	0,54	-	0,07	0,13
II:d	23,06	73,20	1,40	1,66	0,19	-	0,12
III:a	75,09	18,36	2,60	1,68	0,61	1,13	0,05
III:b	83,85	12,36	1,68	1,54	0,26	-	0,10
III:c	22,15	73,80	0,71	0,33	1,70	0,93	0,15
III:d	47,05	45,24	4,08	0,30	2,97	-	0,13
IV:a	86,15	9,62	1,60	1,30	0,46	-	0,05
V:a	35,74	58,16	5,14	0,22	-	-	0,07
VI:a	83,92	13,79	0,61	0,65	0,65	0,18	0,04

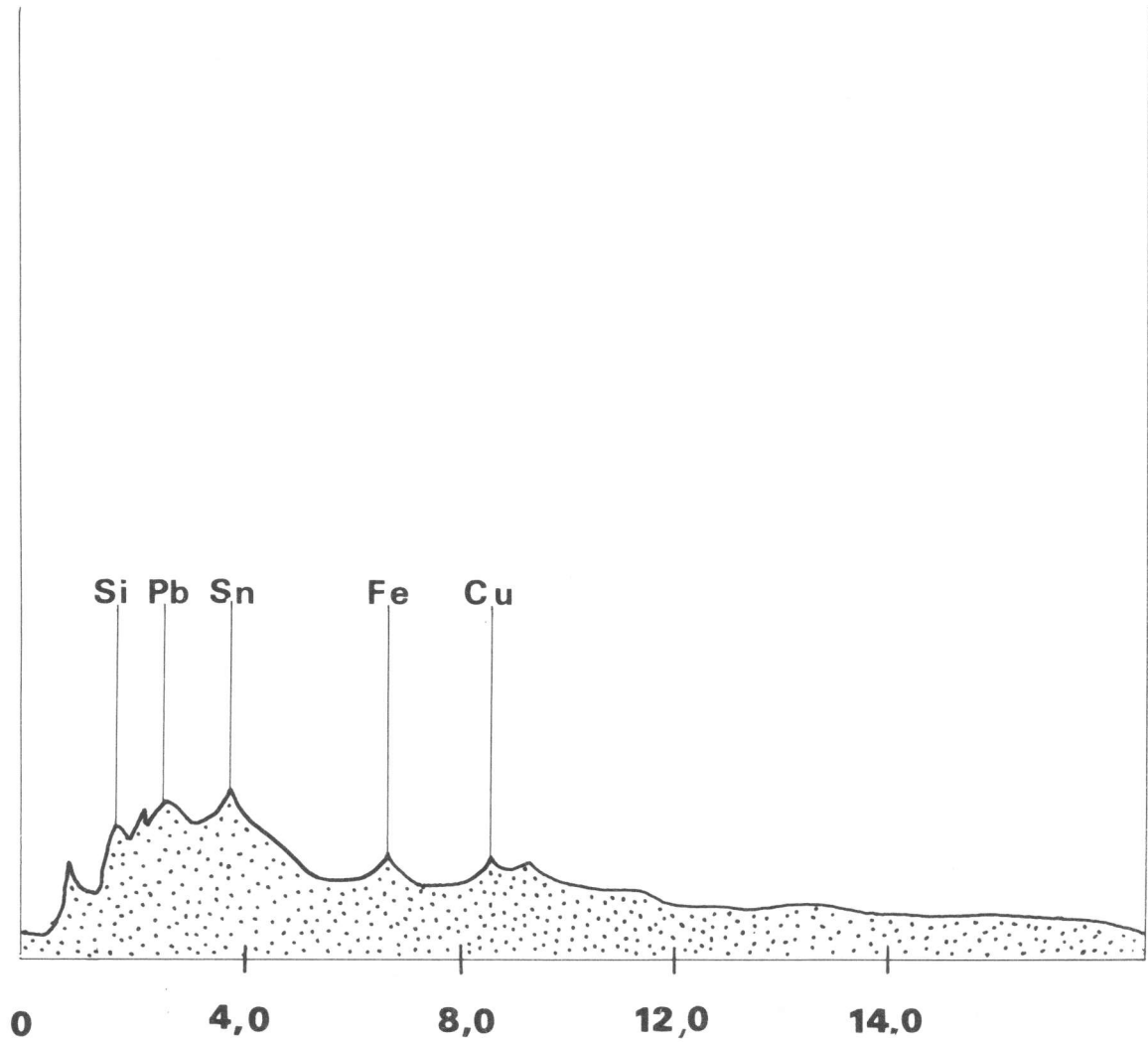


Diagram från röntgenspektroskopisk analys

Fibula VI:c ren metall
baksidan av foten

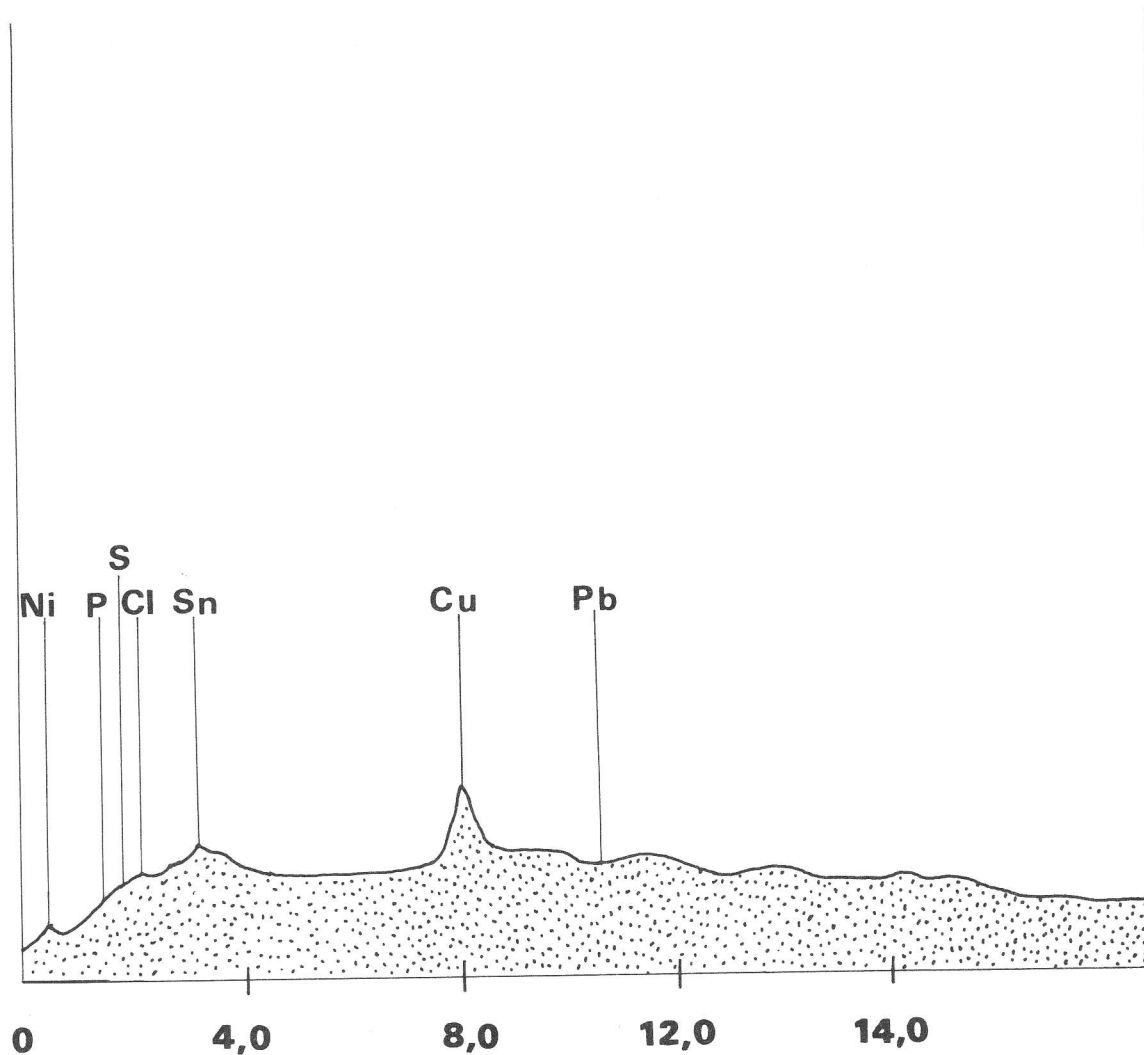


Diagram från röntgenspektroskopisk analys
Fibula VI:d grön korrosion
baksidan av foten

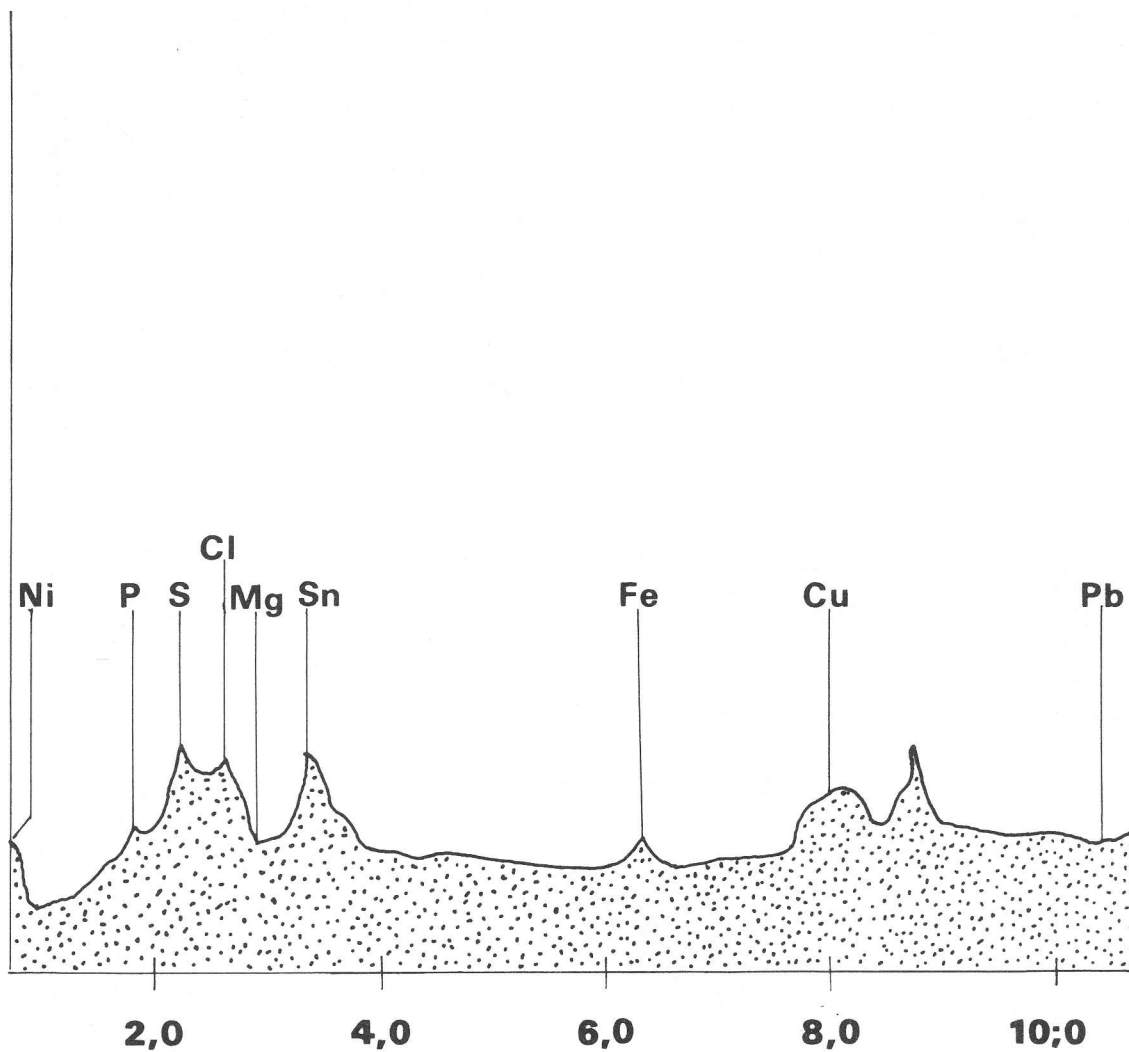
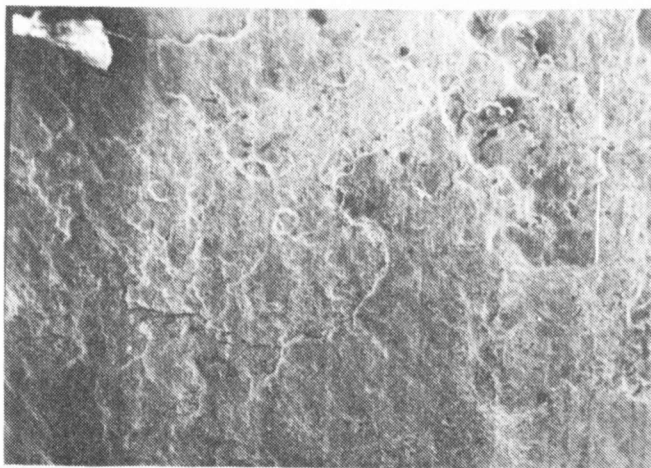


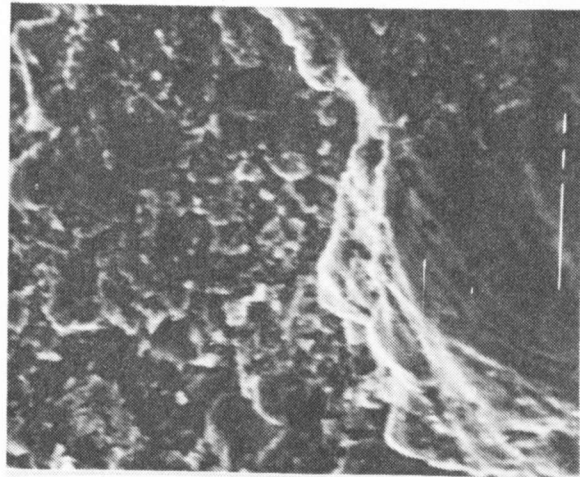
Diagram från röntgenspektroskopisk analys

Fibula V:h röd korrosion
framsidan av foten

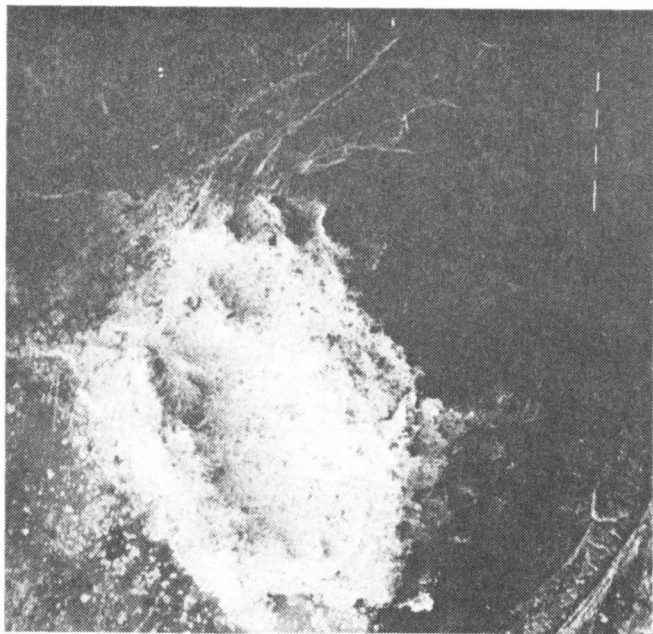
Fotografier tagna med svepelektronmikroskop



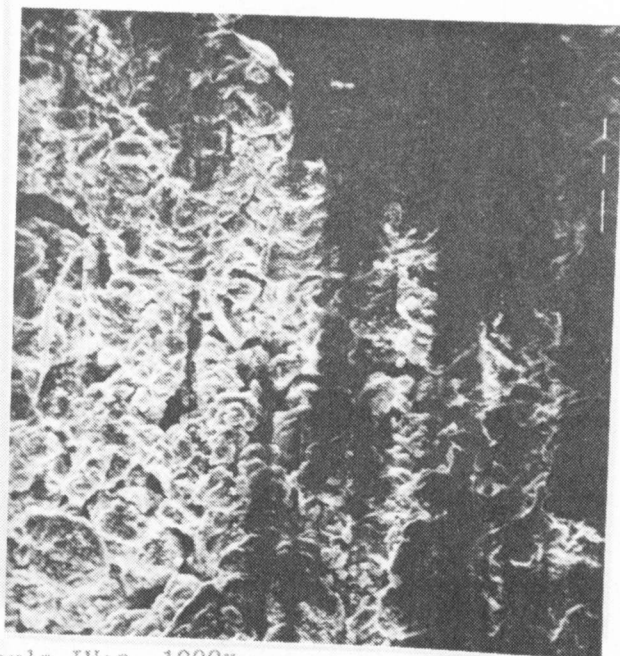
Fibula II:e, 70x



Fibula II:f, 1000x

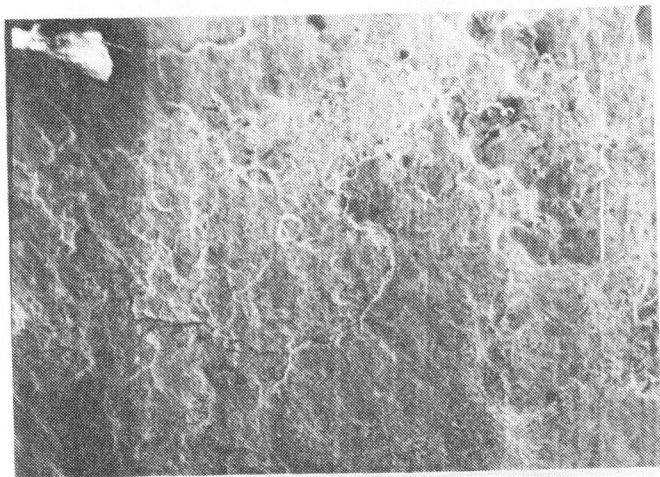


Fibula IV:b, 70x

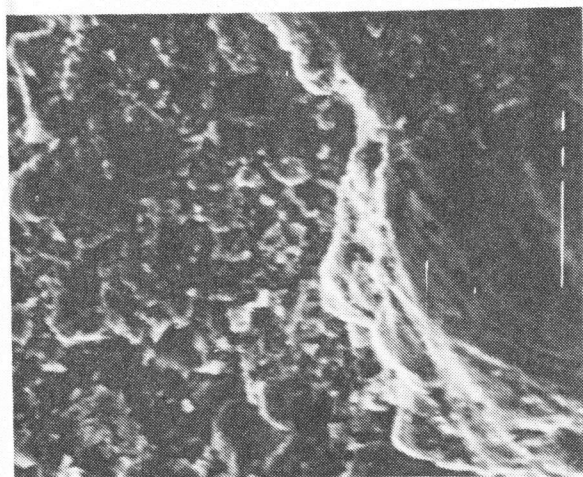


Fibula IV:c, 1000x

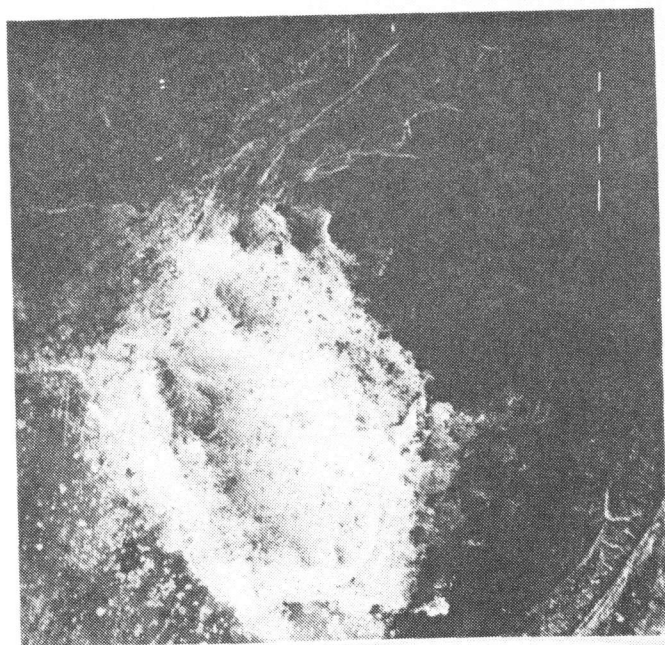
Fotografier tagna med svepelektronmikroskop



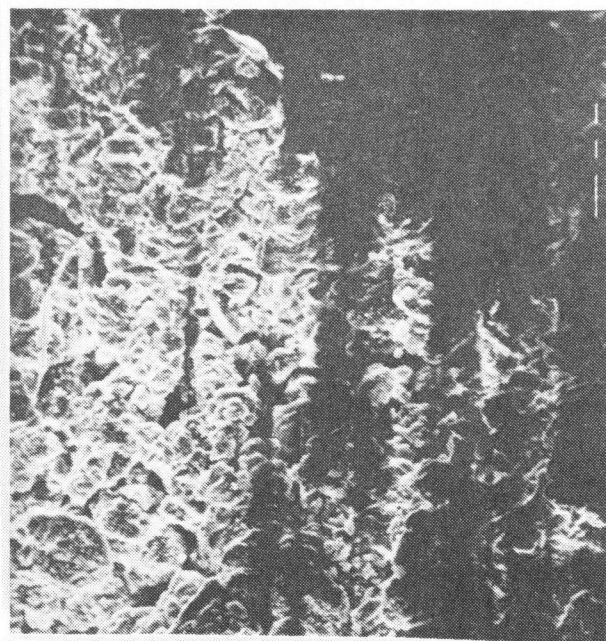
Fibula II:e, 70x



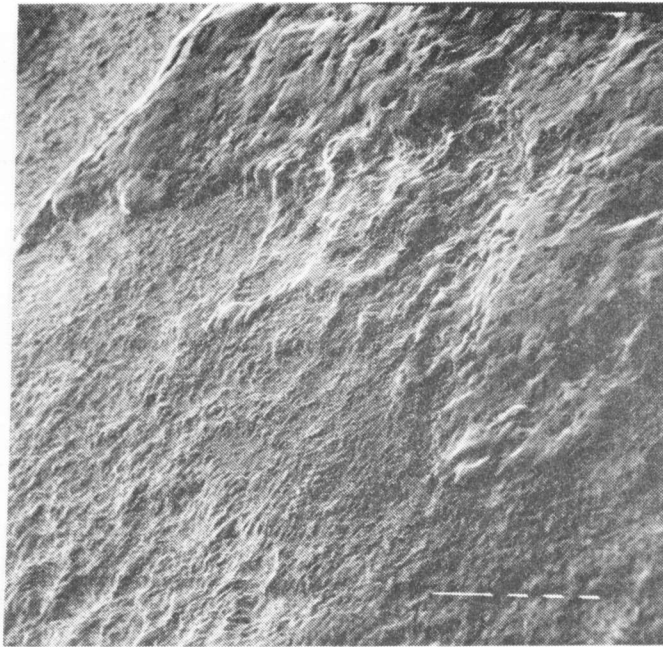
Fibula II:f, 1000x



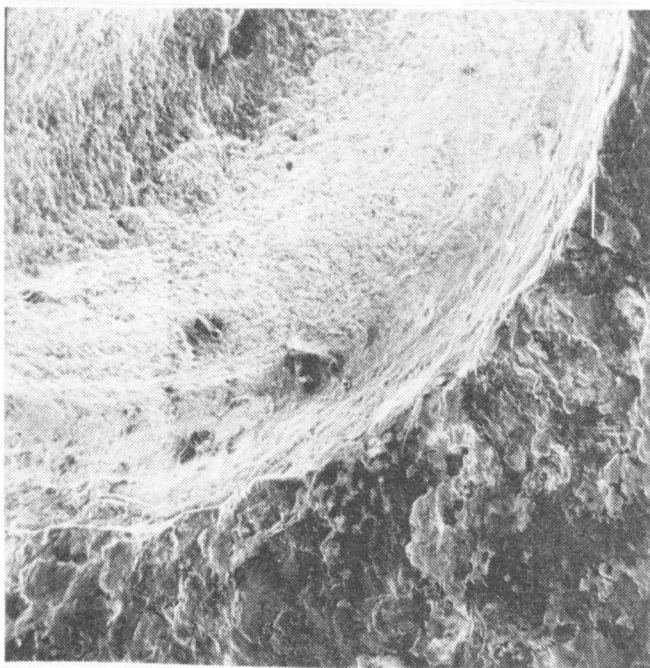
Fibula IV:b, 70x



Fibula IV:c, 1000x



Fibula V:b, 70x



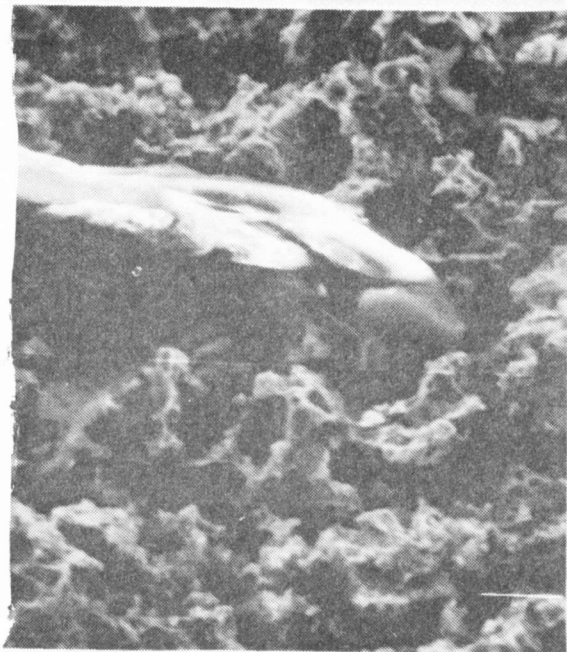
Fibula V:d, 70x



Fibula V:e, 500x



Fibula V:f, 70x



Fibula V:g, 1000x



Fibula VI:b, 300x

Litteraturförteckning

- | | | |
|---------------------------|---------------|---|
| Arrhenius, B. | 1968 | Ett tråddragningsinstrument från Birka. Fornvännen, årgång 63. Stockholm. |
| Arrhenius, B. | 1970 <u>A</u> | "Chelation", en ny metode for preparering av oldsager. Konservering, restaurering, og analyse. Referat fra et nordisk møte for konserveringspersonell. Tromsø, Norge. |
| Arrhenius, B. | 1970 <u>B</u> | Knivar från Helgö och Birka. Fornvännen, årgång 65. Stockholm. |
| Arrhenius, B. | 1970 <u>C</u> | Mål och medel inför 70-talet. Meddelanden från Riksantikvarieämbetet 1970:11. Stockholm. |
| Arrhenius, B. | 1973 | Årsberättelse 1972, Kungl. Vitterhets Historie och Antikvitetsakademiens årsbok. Stockholm. |
| Arrhenius, B. | 1974 | Arkeologi i laboratoriet. Svensk Naturvetenskap. Stockholm. |
| Brepohl, E. | 1969 | Theorie und Praxis des Goldschmieds. Leipzig. |
| Charles, J.A. | 1973 | Heterogeneity in metals. Archaeometry 15:1. |
| Condamin, J., & Picon, M. | 1964 | The influence of Corrosion and Diffusion on the Percentage of Silver in Roman Denarii. Archaeometry 7. |
| Dies, K. | 1967 | Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik. Berlin. |
| Formigli, E. | 1975 | Die Bildung von Schichtpocken auf Antiken Bronzen. Antichita d'Etruria, Arbeitsblätter, Heft 1. Florenz. |
| Gomer, R. | 1982 | Surface Diffusion. Scientific American, August. |
| Goodhew, P.J. | 1975 | Electron Microscopy and Analysis. London. |

- | | | |
|-----------------------------|------|--|
| Klockhoff, M. | 1979 | Laborativ konservering och preparering. Rapport från Stockholms universitets arkeologiska forskningslaboratorium, nr 1. Stockholm. |
| Macleod, J.D. & North, N.A. | 1979 | Conservation of Corroded Silver. Studies in Conservation, November. London. |
| Martin, F.R. | 1896 | Fibulor och söljor från Kertsch. Kungl. Vitterhetsakademiens Månadsblad 1894. Stockholm. |
| Mattsson, E. | 1970 | Elektrokemi och korrosionslära. Korrosionsinstitutet. Stockholm. |
| Organ, R.M. | 1977 | The Current Status of the Treatment of Corroded Metal Artifacts. Corrosion and Metal Artifacts. National Bureau of Standards, Special Publication No. 479. Washington. |
| Plenderleith, H.J. | 1956 | The Conservation of Antiquities and Works of Art. London. |
| Plenderleith, H.J. | 1979 | The Conservation of Antiquities and Works of Art, reviderad utgåva. London. |
| Repnikov, N.J. | | Nogen gravsteder fra det gotiske område på Krim fra 1903-1907. Meddelelser fra den keiserliga Ark. Kommission. Petersburg. (Norsk övers. i maskinskr. häfte i Vitterhetsakademiens bibliotek.) |
| Richey, W.D. | 1975 | Chelating Agents - a Review. Conservation in Archaeology and the Applied Arts. Stockholm Congress. |
| Riederer, J. | 1972 | Korrosionsschäden an Bronzdenkmälern der Munchner Residenz. Deutsche Kunst- und Denkmalpflege, 30. |
| Riederer, J. | 1981 | Kunstwerke chemisch betrachtet. Berlin. |

- | | | |
|-----------------------------------|------|---|
| Rozenfeld, I.L. | 1972 | Atmospheric Corrosion of Metals.
Nace, Houston. |
| Tuomi, D. | 1979 | The Most General Problem of Materials
Science.
Corrosion Chemistry, ACS Symposium
Series, 89. Chicago. |
| Varoufakis, G. &
Stathis, E.C. | 1980 | A Contribution to the Study of the
Corrosion of Ancient Bronzes.
Metallurgia, Vol. 83, No. 499. |
| Vitterhetsakademien | 1973 | Årsbok. Stockholm. |

