

I en serie på tre artikler vises det, hvordan kemi indgår i en tværfaglig sammenhæng med historie, kunsthistorie og naturhistorie i konservatorens varierede og alsidige virkefelt.

Konservatoren og kemi - III

Behandling af pyritsyge fossiler

Opbevaring af fossiler er en udfordring for de naturhistoriske museer og konservatorer. En af årsagerne er tilstedeværelsen af FeS_2 , jern(II)(disulfid), der udvikler svovlsyre.

Af Kim Pilkjær Simonsen, René Larsen, Mikkøl Scharff, Knud Botfeldt og Elisabeth Kofod-Hansens, Konservatorskolen, Det Kongelige Danske Kunstakademi

Fossiler er en vigtig kilde til information om fortidens liv for de naturhistoriske konservatorer og museer. Mest kendt i offentligheden er sikkert de spektakulære dinosaurfund, som har skabt basis for spændende bøger og film. Selv om dinosaurfund er yderst sjældne i Danmark, og faktisk kun er sket på Bornholm, findes der masser af fossile fund både af mindre dyr som søpindsvin og blæksprutter og af større dyr som bardehvaler fra Gram Lergrav.

Selvom fossilt materiale ligner og føles som en sten, er det en udfordring at opbevare det. Det skyldes bl.a. tilstedeværelsen af

FeS_2 . Umiddelbart kendes FeS_2 som pyrit eller narreguld pga. den messinggule farve. I den geologiske forekomst er mineralet holdbart, og det ligger som pyntemineral i mange hjem, hvor det er købt hos forhandlere af mineraler eller healere, som sælger helbredende sten.

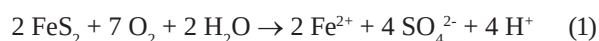
FeS_2 eksisterer ud over som pyrit (distortet NaCl-struktur) i to andre krystallinske modifikationer, nemlig markasit, som har rutilstruktur og som framboidal pyrit.

Framboidalt pyrit dannes under anoxiske forhold i sedimenter indeholdende jernioner og organisk materiale. Anaerobe bakterier får deres energi ved at reducere sulfat til hydrogensulfid gennem en række kemiske processer. De danner framboidalt pyrit, som i fossiliseringsprocessen inkorporeres og bliver en del af selve fossilet. Som navnet antyder, ligner framboidal pyrit hindbærformede vækster. Det består af diverse sammensætninger af jern(II)sulfid og jern(II)disulfid [22-24].

Problematiske pyritsyge

Holdbarheden i forbindelse med oxidation af FeS_2 er meget dårligere i markasit end i pyrit, og framboidalt pyrit er væsentlig mere sårbart end begge disse.

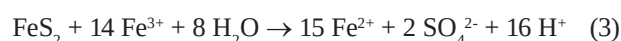
Når det kommer i kontakt med luftens ilt og vand, oxideres framboidalt pyrit under dannelse af svovlsyre [25]. Første trin er oxidation af jern(II)disulfid til sulfat:



De frigjorte jern(II)ioner oxideres af luftens ilt til jern(III):



og de dannede jern(III)-ioner bidrager herefter også til oxidationen af pyrit:



Denne proces kaldes inden for konserveringsfaget for pyritsyge eller svovlpest.

Kampen for at redde Vasa

Problemer med svovlforbindelser, der udvikler svovlsyre, ken-

Kemien i konservering

Konservatoren beskæftiger sig med bevaring af alle håndgribelige levn fra vor fælles kultur- og naturarv, og opgaverne spænder vidt fra naturhistoriske fund over historiske vidnesbyrd om menneskets hverdag til de mest forfinede og dekadente resultater af dets kunstneriske stræben. Inden for dette varierede og alsidige virkefelt er der naturlige ledetråde.

Skal et maleri renses for gammel fernis, kræver det forståelse af de fysisk-kemiske egenskaber af organiske solventer, såsom Hansen-opløselighedsparametre (HSP), δ_D , δ_P og δ_H , Hildebrand-opløselighedsparametre og Teas-parametre (fraktionelle opløselighedsparametre) og -diagrammer [1]. Retouchering af farvelag forudsætter identifikation af de pigmenter, som kunstneren anvendte. De kan oftest foretages med uorganisk kvalitativ analyse, spottest [2], FTIR- eller Ramanspektroskopiske analyser. Afrensning af fossiler og murværk kræver kendskab til koordinationskemi, da ligander anvendes til at kompleks-binde genstridige metalsalte af kobber og jern.

Datering og bekræftelse af kunst- og kulturarvsgenstandes autenticitet er et andet aspekt af konservatorens arbejde, hvor kemi indgår i en tværfaglig sammenhæng med historie, samfunds- og kunsthistorie, arkæologi, biologi og palæontologi.



International Year of
CHEMISTRY
2011

Læs artiklen i sin
helhed på
www.kemi2011.dk

Uranocetus gramensis er en 10 millioner år gammel, nu uddød, bardehval. Hvalkraniet måler 1,35 m i længden. Det pyritholdige fossil blev fundet i april 1979 og udgravet af Flemming Roth, derefter konserveret af Frank Osbæk og Trine Sørensen.

Foto: Martin Abrahamsson, Museum Sønderjylland Naturhistorie og Palæontologi.



YARA PRAXAIR

Gas-teknologier med kant

Yara Praxair A/S introducerer nye, spændende teknologier for anvendelse af nitrogen og ilt til farmaceutiske og biofarmaceutiske industrier. Teknologierne, der ofte kan eftermonteres bestående udstyr, medfører: større kontrol over processerne, mindre omkostninger, større kapacitet og et mere ensartet slutprodukt.

Fermentering

»Direkte Oxygen Injection« (DOI) giver en betydelig højere kapacitetsudnyttelse af ilt i aerobiske processer og er 1,5 til 2 gange mere effektiv end »Simple Oxygen Injection« (SOI).

Frysetørring

Med *ControlLyo™ Nucleation on Demand* introducerer Praxair en ny og unik teknologi til frysetørring, der forbedrer slutproduktets ensartethed og optimerer procestiden med op til 40%.

Se det med dine egne øjne!
Bestil Praxair's informative video om *ControlLyo™* (se nedenfor).

Reaktor køling

Tre forskellige teknologier der tilbyder, at du kan opnå meget lave temperaturer uden isdannelse.

Genvinding af opløsningsmidler

Unikke løsninger, der sikrer dig meget lave driftomkostninger, høj driftsikkerhed og samtidig en særdeles høj renhed i genvinding. Herudover er der mulighed for separering af sammenblandede opløsningsmidler, således at de kan genvindes.

Yara Praxair A/S er en del af Praxair Inc, en af verdens største gasproducenter, og er totalleverandør af diverse gasser, herunder special- og medicinske gasser, industrielle gasser samt tøris.

Du kan få yderligere oplysninger, herunder *ControlLyo™* -videoen hos:
Ole Jensen: Dir. Tlf. +45 4033 2927
Email: ole.jensen@yarapraxair.com

ControlLyo™
- et Praxair registreret varemærke

Yara Praxair A/S
Røde Banke 120
7000 Fredericia
Tlf. 7620 8800
www.yarapraxair.com

Typiske tegn på pyritsyge på fossiler

- Gråhvid til gulbrun pudderagtig opblomstring, som ligner udblomstrende salte.
- Tilstedeværelse af svovlsyre (H_2SO_4) som giver en sur lugt, og borttætning/misfarvning af papir (indpakningspapir og oplysningsseddel).
- En dråbe $\text{NH}_3(\text{aq})$ på det angrebne sted giver en rødbrun plet.
- Hvide friske krystaller viser, at det er et aktivt angreb.
- Gråblå askeagtige krystaller viser, at oxidationen af pyrit er stoppet.

des ikke kun på fossiler, men også på fund som er udgravet efter mange års opbevaring i iltfattige miljøer. Et af de mest kendte eksempler er det svenske kongeskib Vasa, som sank på sin jomfrurejse i 1628. Efter at have ligget begravet i dynd i Stockholms havn i 333 år blev Vasa bjærget i 1961 og konserveret, og i 1990 blev skibet flyttet til sin nuværende placering på Vasamuseet. Efter en meget våd sommer i år 2000 blev der observeret saltudfældning på skroget, og pH-målinger på disse områder viste en pH-værdi på under 2. I dag er mere end 600 områder angrebet, og konservatorer og kemikere kæmper en indædt kamp for at bevare skibet [26,27].

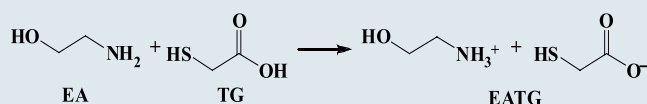
Som det fremgår af (1), kan pyritsyge forhindres ved at fjerne ilt og vand. Førstnævnte er dog ikke hensigtsmæssigt i museumssammenhæng, hvor man ønsker betalende gæster. Opbevaring i iltfrit miljø anvendes kun for særlige kulturarvsgenstande, som f.eks. den amerikanske uafhængighedserklæring fra 1776, som opbevares i mørke i en atmosfære af argon.

Kontrol af vand er derfor den eneste mulighed for at kontrollere pyritsyge. For at undgå dannelse af vandfilm på overfladen af en genstand skal den relative fugtighed, RH, holdes under 55%. Dette tal gælder desværre kun for rene overflader, idet tilstedeværelsen af hygroskopiske salte såsom jern(II)sulfat monohydrat kræver en RH på under 30% for at undgå dannelse af vandfilm. På de fleste museer forsøges der i dag vha. klimaanlæg at holde RH på ca. 50%. Men det kan være svært på dage med mange besøgende, særligt i regnvejr, når de bærer regnvåd tøj – og det sker jo ofte, da regnvejr inviterer til museumsbesøg.

Behandling ved fjernelse af syre

Fossiler eller genstande, som lider af pyritsyge, kan behandles

Reaktionen mellem EA og TG



Behandling af pyritsyge hvor den violette kompleksdannelse kan iagttages. Bemærk syreangrebet på etiketten.



Her ses den fossile ryghvirvel fra en ikke identificeret haj, som levede i Eocæn for 56-34 mio. år siden. Den blev fundet i London-leret. I midten ses en hajtand fra Ø. Kridttid. Tandens er mere end 65 mio. år gammel, og den er fundet i Erfoud i Marokko. Til venstre ses en ammonit (uddød blæksprutte med skal) fra N. Kridttid, dvs. ca. 100 mio. år gammel. Den er fundet på Madagaskar.

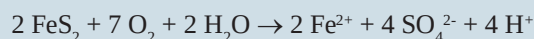
ved at fjerne syren, hvilket bl.a. har været forsøgt med ammoniakopløsning. I dag anvendes der en metode, hvor både svovlsyre og jernsalte fjernes samtidig. Det gøres vha. liganden thioglycolsyre, TG, som binder kraftigt til jernioner, og som samtidig ikke koordinerer i nævneværdig grad til calciumioner. Da TG i sig selv er giftig, blandes TG med ethanolamin, EA, hvorved protonoverførsel finder sted (se boks), og fordampning af TG forhindres [28, 29]. Rent praktisk anvendes en opløsning med ca. 5% (w/w) EATG (ethanol-ammoniumthioglycolat) enten i vand eller i ethanol. Den beregnede pH-værdi i en EATG-opløsning er 6,6, og et lille overskud af EA anvendes oftest.

Fossilerne neddyppes i EATG-opløsningen. Herved dannes

Opgaver til undervisningsbrug

Beregning af svovlsyre i Vasaskibet

Det er estimeret, at der er ca. seks tons svovl til stede i Vasaskibet. Beregn massen af svovlsyre, der dannes ved oxidation af alt svovl ud fra nedenstående reaktionsskema, når det antages, at alt svovl forekommer som pyrit.



Beregning af pH i EATG-opløsning

Vis at pH i en EATG-opløsning kan estimeres til 6,6, når thioglycolsyre har $\text{pK}_a = 3,7$ og ethanolamin har $\text{pK}_b = 4,5$.

der et intensivt violet jern(III)-kompleks. Efter ca. 20 minutter tages fossilet op, og behandlingen gentages, indtil der ikke længere dannes violetfarvede komplekser. Efter endt behandling kommes fossilet i ethanol for at fjerne vand. Pga. den intense violette farve af jern(III)thioglycolatkomplekserne kan EATG-opløsning også benyttes til spottest af jern(III) i f.eks. okker.

E-mail-adresser

Kim Pilkjær Simonsen: kps@kons.dk

René Larsen: rl@kons.dk

Mikkel Scharff: ms@kons.dk

Knud Botfeldt: kbb@kons.dk

Elisabeth Kofod-Hansen: ekh@kons.dk

Referencer

- Burke, J.: *Solubility Parameters: Theory and Application* AIC Book and Paper Group Annual, Volume 3, 1984, (Craig Jensen, Editor), pp. 13-58.
- Feigl, F and Anger, V.: *Spot Tests in Inorganic Analysis* Elsevier Science, 6th edition, 1972.
- Wilkin, R.T. and Barnes, H.L.: *Formation processes of framboidal pyrite* Geo-chim. Cosmochim. Acta **61** (1997) 323-339.
- Folk, R.L.: *Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: Textural evidence* J. Earth Syst. Sci. **114** (2005) 369-374.
- Howie, F.M.P.: *Pyrite and marcasite*. In Howie, F.M.P. (ed.): *The Care and Conservation of Geological Materials* Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992. pp. 70-84.
- de Haan, S.B.: *A review of the rate of pyrite oxidation in aqueous systems at low temperature* Earth-Science Reviews **31** (1991) 1-10.
- Sandström, M. et al.: *Deterioration of the seventeenth-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid* Nature **415** (2002) 893-897.
- Fors, Y. and Sandström, M.: *Sulfur and iron in shipwrecks cause conservation concerns* Chem. Soc. Rev. **35** (2006) 399-415.
- Cornish, L.: *The Treatment of Decaying Pyritiferous Material Using Ethanolamine Thioglycollate. The Conservation of Geological Materials* Geological Curator **4** (1987) 451-454.
- Cornish, L. and Doyle, D.: *Use Of Ethanolamine Thioglycollate In The Conservation Of Pyritized Fossils*. Palaeontology **27** (1984) 421-424.



Faktaboks: Fandens mælkebøtte

Løvetand, *Taraxacum officinale*, leverer de grønne blade i salater, men har også virkning mod fedme. Der er ikke foretaget klinisk afprøvning, men rotter går ned i vægt, når de fodres med udtræk af den tørrede urt. Efter 30 dages fodring med udtræk af 8 g tørret urt/kg blev der registreret et vægttab på 31%. De ansvarlige forbindelser er ukendte og bivirkninger er heller ikke undersøgt.

PicoDrop 200

Introduktions pris: Kr 67.200,-

SPAR Kr 16.800,-

PicoDrop200 kan måle protein og f.eks. DNA direkte i pipettespidser. I UV området 220 nm og til 950 nm.



Tilbudet er gældende
t.o.m. 15. januar 2012



Biolab A/S ·
Sindalsvej 29
DK-8240 Risskov
Telefon 8621 2866
Telefax 8621 2301
E-mail: sales@biolab.dk