

Rust og marmor

Hvordan konservatorer anvender almen kemi til løsning af konserveringsopgaver som afrensning af rustpletter fra marmor.

Af Sanne Spile¹, Jesper Bendix²
og Kim Pilkjær Simonsen¹

¹ Konservatorskolen, Det Kongelige Danske Kunstakademis
Skoler for Arkitektur, Design og Konservering

² Kemisk Institut, Københavns Universitet

Siden klassisk tid har marmor været et populært arkitektonisk byggemateriale og forskellige typer af marmor omgiver os i dagligdagen. Eksempelvis er piedestalen til Saly's berømte rytterstatue af Frederik V på Amalienborg Slotsplads beklædt med italiensk Carrara marmor, facaderne på Overformynderiet i København og Lyngby Rådhus med grønlandsk marmor, og Marmorkirken i København er delvis bygget af norsk Gjellebæk marmor, figur 1.

Selv om marmor, som hovedsageligt består af calcit (CaCO_3), er et relativt holdbart materiale, når der ses bort fra nedbrydning grundet sur regn, er marmoroverfladen dog tilbøjelig til misfarvning i udendørs miljøer. En af synderne til misfarvningen er jern, som danner brunlige rustpletter, som kan virke skæmmende og uskønt for beskueren. Det er her, at konservatorerne kommer ind i billedet, da en af deres mange opgaver er at afrense overfladen og på den måde bringe bygværket tilbage til arkitektens oprindelige intention.

Rust

Der er flere årsager til dannelse af rustpletter på marmorholdige materialer. Rust kan f.eks. fremkomme ved oxidation af naturlige jernholdige forbindelser i materialet som pyrit (FeS_2) og



Figur 1. Øverst: Marmorkirken i norsk Gjellebæk marmor og Saly's rytterstatue af Frederik V med piedestal beklædt med italiensk Carrara marmor (Fotografier: www.all-free-photos.com). Nederst: Lyngby Rådhus med facade af grønlandsk marmor (Fotograf: Henriette Sjøgreen Kristensen, tilgængelig på arkitekturbilleder.dk).

siderit (FeCO_3), ved kontakt med jernholdigt grundvand som ses på fontæner, eller ved kontakt med metallisk jern, som er brugt til sammenføjning. Her vil der langsomt ske en oxidation af jernet grundet ilt og regnvand, hvilket medfører transport af opløste jernioner til marmoroverfladen med efterfølgende dannelse af rustplamager.

Det generelle navn rust dækker over en blanding af forskellige hydratiserede jern(III)oxider og oxohydroxider såsom ferrihydrit ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), limonit ($\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) og α -, β -, γ - FeOOH (goethit, akaganeit og lepidocrocit). En detaljeret beskrivelse af rust og rustdannelse er yderst kompleks, og dannelsen afhænger både af pH og tilstedeværelsen af forskellige kemiske species som f.eks. chloridioner. Da goethit udgør et termodynamisk minimum blandt de forskellige rustforbindelser, kan rust dog overordnet beskrives som goethit [1-3], eller for enkeltheds skyld også bare som simpelt jern(III)hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Undgå giftige rensningsmidler

Fjernelse af rustpletter på marmor udgør et særligt problem for konservatorer, da oplagte rensningsmidler som oxalsyre og citronsyre, udover at fjerne rusten, også vil ætse og opløse selve marmoren. Et af de midler, som har været effektivt anvendt, er ammoniumsaltet af thioglycolsyre ($(\text{NH}_4)[\text{HSCH}_2\text{COO}]$). Thioglycolat koordinerer stærkt til jern(III) under dannelse af intenst violetfarvede complexer. Et af problemerne med thioglycolsyre er dog, at det både er giftigt og særdeles ildelugtende, og at overfladen på genstanden ofte kan antage et violet skær, som kræver endnu en afrensning. Inden for konserve-

ringsfaget har der derfor været et ønske om at finde en ny, nænsom og sikker metode til fjernelse af rustpletter [1].

Kemi og opløsning af rust

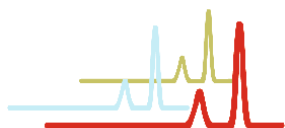
Afrensning af rust på marmor involverer syre-basereaktioner, redoxprocesser og complexdannelse, der normalt rubriceres som almen kemi og koordinationskemi. Den rationelle udvikling af en forbedret afrensningmetode omfatter derfor overvejelser omkring klassiske reaktionsparametre såsom opløselighedsprodukter (K_{sp}), syrestyrkekonstanter (K_a), standardreduktionspotentialer (e°) og bruttocomplexitetskonstanter (β_n). Liganderne, der har relevans, skal have høj affinitet for jern(II) og jern(III), og lav affinitet over for calcium- og magnesiumioner.

Species	K_{sp}	Metalion	citrat	oxalat	edta	tpen	tga	cys
MgCO_3	10^{-5}	Mg(II)	3.4	4.2	8.8	1.7	-	2.7
CaCO_3	10^{-8}	Ca(II)	3.5	2.7	10.6	4.3	-	2.5
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	10^{-14}	Fe(II)	4.4	5.2	14.3	14.6	10.9	11.8
FeOOH	10^{-41}	Fe(III)	11.5	18.5	25.0	11	32.0	32.7

Fe(II) og Fe(III)-cys refererer til bis-complexerne, β_2 . For andre n-værdier og anvendte tabelværdier, se [1].

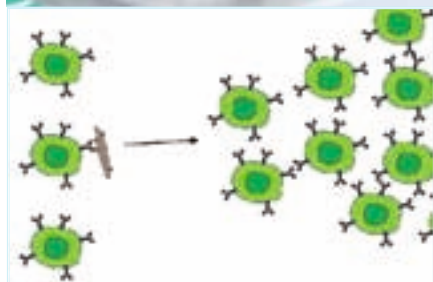
Tabel 1. Opløselighedsprodukter, K_{sp} og bruttocomplexitetskonstanter, $\log \beta_n$.

I tabel 1 ses K_{sp} -værdier relevant for marmor og rust og β_n -værdier for udvalgte ligander. Som det kan ses, er den meget anvendte edta ligand ikke egnet som metalion-binder i den specifikke sammenhæng, da affiniteten overfor de metalioner, ►



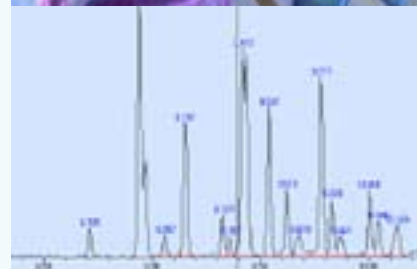
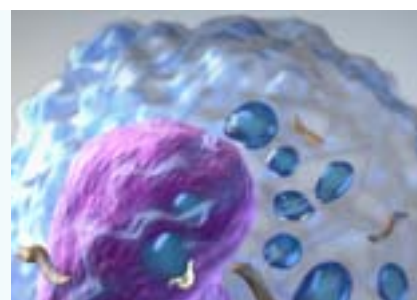
Totalløsninger til laboratoriet

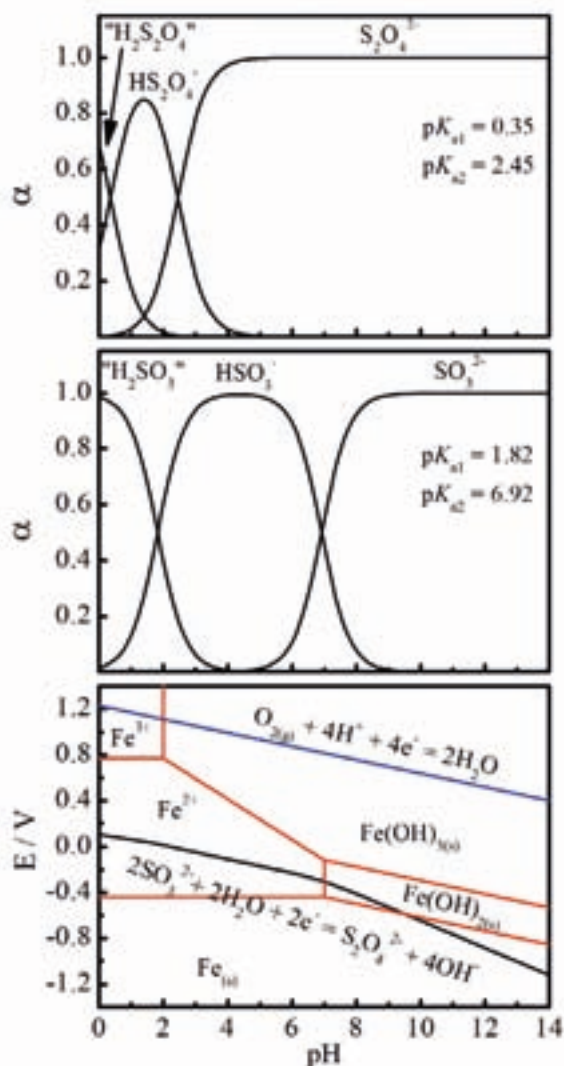
Vi er med hele vejen



- ✓ Kurser - Chromatografi - Biotek
- ✓ Analyser
- ✓ Instrumentsalg
- ✓ Service og support
- ✓ Forbrugsartikler
- ✓ Applikationer

MSC/MSCi





Figur 2. Fordelingsdiagram for hhv. dithionit og sulfit, og forenklet Pourbaix-diagram for jern med reduktionspotential for dithionit (sort linje) og for dioxygen (blå linje). Det skal bemærkes, at potential for dithionit ikke er lineært i modsætning til dioxygen. Til beregning af Pourbaix-diagrammet er følgende værdier anvendt: $e^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$, $e^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0) = -0,44\text{V}$, $K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-14}\text{M}^3$, $K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-36}\text{M}^4$ og $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M}$.

der udgør selve marmoren (Ca^{2+} , Mg^{2+}) er for høj. Liganden tpen (N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylendiamin) udviser derimod høj affinitet overfor jern(II) og relativ lav overfor både Mg^{2+} og Ca^{2+} . Forsøg med tpen sammen med en fotoaktiv polythiophen som reduktionsmiddel har da også med succes været anvendt til fjernelse af rustpletter fra en marmorfontæne [4]. Prisen på både tpen og det anvendte polythiophen gør dog metoden uanvendelig til generel brug.

Cystein og natriumdithionit

Ser man på den svovlholdige aminosyre cystein ($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, cys), så udviser den ikke overraskende samme affinitet som thioglycolat (tga) overfor jern. For at forhindre oxidation af cysteinat til cystin, som er tungt opløselig i vand og ydermere koordinerer dårligere til jern, kan et reduktionsmiddel inkluderes. Derudover kan reduktionsmidlet også fungere som reduktionsmiddel overfor jern(III), således at det tungtopløselige rust samtidigt omdannes til det mere opløselige $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Et effektivt reduktionsmiddel er natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) med $e^\circ = -1,12\text{V}$ i basisk opløsning ($[\text{OH}^-] = 1$) [5]. Dette gør dithionit til et af de bedste reduktionsmidler blandt billige kommercielle reagenser, og dithionit anvendes da også til opløsning af goethit i forbindelse med jordbundsundersøgelser [6].



Som det fremgår af reaktionsligningen er reduktionspotential pH-afhængigt, og da fjernelse af rust ønskes udført ved neutral pH for at undgå ætsning af marmoroverfladen, er det relevant at kvantificere betydningen af pH.

Fordelingsdiagrammer

Til kvantificeringen benyttes fordelingsdiagrammet for hhv. sulfit og dithionit. Diagrammet visualiserer, hvilke ioner der dominerer ved en given pH, og fremstilles ud fra molbrøkerne som anskueliggjort nedenfor for de mulige sulfit-species:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH}-\text{pK}_{a1})} + 10^{(2\text{pH}-\text{pK}_{a1}-\text{pK}_{a2})}}$$

$$\alpha_{\text{HSO}_3^-} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_{a1}-\text{pH})} + 10^{(\text{pH}-\text{pK}_{a2})}}$$

$$\alpha_{\text{SO}_3^{2-}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_{a2}-\text{pH})} + 10^{(\text{pK}_{a1}+\text{pK}_{a2}-2\text{pH})}}$$

I figur 2 ses fordelingsdiagrammerne for hhv. sulfit og dithionit sammen med de anvendte pK_a -værdier [5]. Som det kan ses, er dithionit praktisk talt udelukkende tilstede som $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ved $\text{pH} = 7$, hvorimod fordelingen af sulfit og hydrogensulfit er ca. 1:1.

Reduktionspotential som funktion af pH

Ved at anvende Nernst's ligning og udtrykke koncentrationen af hhv. dithionit og sulfit ud fra molbrøkerne kan reduktionspotential for dithionit som funktion af pH beregnes som:

$$e = -1,12 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}][\text{OH}^-]^4}{[\text{SO}_3^{2-}]^2}$$

$$e = -1,12 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{(\alpha_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}}) \times K_w^4}{(\alpha_{\text{SO}_3^{2-}})^2 [\text{H}^+]^4}$$

Redoxkemien af et grundstof og dennes pH-afhængighed sammenfattes ofte i såkaldte Pourbaix-diagrammer. Reduktionspotential som funktion af pH for dithionit (sort linje) ses indsat i et forenklet Pourbaix-diagram for jern i figur 2. Det skal bemærkes, at ændringen af potential for dithionit som funktion af pH ikke er lineær, som det kendes fra det velkendte potential for dioxygen (blå linje). Dette skyldes, at koncentration af sulfit begynder at falde markant omkring $\text{pH} = 8$ og for dithionit omkring $\text{pH} = 3$. De to fald i koncentrationen af hhv. sulfit og dithionit introducerer begge en ændring af lineariteten af potentialkurven, og de to "knæk" ses omkring de to pK_a -værdier.

Velkommen til fremtiden

13.-15. november 2018



Hele fødevareindustrien mødes på FoodTech, og du er inviteret.

Kom og vær sammen med tusindvis af kolleger når flere end 300 danske og internationale udstillere giver dig et blik ind i fremtidens fødevareindustri. Oplev blandt andet International Food Contest, hvor 1.500 fødevarer bliver bedømt og udstillet. Vær med til at sætte fokus på bæredygtighed på IFC World Congress eller deltag i duellen mellem topstuderende og eksperter på FoodTech Challenge & InnovateFood.dk.

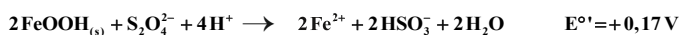
Læs mere og hent din fribillet på foodtech.dk

FOODTECH
PROCESSING & PACKAGING | 13 - 15 NOVEMBER 2018

Pourbaix-diagram for jern

Et Pourbaix-diagram, også kaldet et potential-pH diagram, er et tilstandsdiagram for et metal i kontakt med en vandig opløsning af metallens ioner. Det viser ligevægtene mellem de dominerende species som funktion af pH og af redoxbetingelserne (røde linjer). De lodrette linjer fremkommer, når der ikke er elektroner involveret mellem to species, som f.eks. Fe^{3+} og $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Anvendes f.eks. $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$ og $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-36} \text{ M}^4$, fås $[\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ M}$ svarende til $\text{pH} = 2$. De horisontale linjer fremkommer, når der involveres elektroner, men ikke protoner, dvs. når reaktionen er pH-uafhængig som f.eks. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$. De skrå linjer fremkommer, når både elektroner og H^+ indgår i reaktionen og potentialet derfor er pH-afhængigt, som f.eks. mellem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ og Fe^{2+} . De lodrette grænser, her $\text{pH} = 2$ og $\text{pH} = 7$, findes ud fra opløselighedsprodukterne for $\text{Fe}(\text{OH})_3$ og $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Herefter benyttes Nernst's ligning for $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ potentialet med passende forlængelse af reaktionsbrøken med $[\text{H}^+]$ og $[\text{OH}^-]$, samt anvendelse af K_w og K_{sp} for $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Det ses af Pourbaix-diagrammet i figur 2, side 10, at dithionit er i stand til at reducere $\text{Fe}(\text{OH})_3$ til jern(II), og i stærk basisk opløsning endda til metallisk jern. Ved $\text{pH} = 7$ er potentialet for dithionit og syntetisk goethit hhv. $e^{\circ} = -0,31 \text{ V}$ og $e^{\circ} = -0,14 \text{ V}$ [7]. Den overordnede reaktion for reduktion af rust med dithionit vil derfor forløbe spontant som vist nedenfor og omskrevet



til hydrogensulfid.

Praktisk udformning: Udvikling af et nyt kompres

For at kunne påføre rensningsmidlet, give det tid til at reagere med rustpletterne, og fjerne det hele igen, påføres alle kemikalierne i et såkaldt kompres. Kompresser kan f.eks. være methylcellulose (tapetkister), agar eller lermaterialer som bentonit og attapulgit [1]. Kompresset virker på den måde, at det påsmøres det område, som skal afrensnes. Når kompresset tørrer ud grundet afdampning af vand fra overfladen af kompresset, vil vand og opløste salte fra overfladen af det emne, der afrensnes, vandre ind i kompresset på grund af kapillarkræfterne i kompresset. Kompresset kan herefter fjernes og kasseres.

Som en del af udviklingen af en ny afrensningsmetode blev forskellige typer kompresmateriale undersøgt. Et af kravene var, at kompresset skulle være thixotrop, dvs. at det skulle

kunne påføres lodrette overflader og blive siddende. Et af de nyere materialer på markedet er Laponite RD, som er et syntetisk lermateriale bestående af magnesiumsilikat. Ved suspension i vand danner Laponite en farveløs thixotrop gel, som er nem at påføre lodrette flader.

Laponite suspensionen blev tilsat cellulosefibre (Arbocel BC1000) med dimensionerne $700 \times 20 \mu\text{m}$ for at øge porositeten og de absorberende egenskaber, samt vandretentionen. En mindre mængde af CMC (natriumsalt af carboxymethyl cellulose) blev også tilsat for at forbedre de mekaniske og reologiske egenskaber af kompresset. CMC øgede vedhæftningen til overfladen og gav samtidig en bedre sammenhængskraft af selve kompresset, hvilket gjorde, at kompresset var let at påsmøre, men samtidigt let at fjerne igen i store stykker, uden at det smuldrede. En yderligere fordel ved denne sammensætning af kompresset var krympningsegenskaberne. Når kompresset tørrede ud, skete krympningen praktisk talt kun i tykkelsen, hvilket gjorde, at det afrensede areal forblev intakt med en ensartet rensning fra centrum til kanten af kompresset.

Efter en række forsøg med variation af materialerne og test på kunstigt misfarvet Carrara marmor fremkom en optimeret sammensætning af kompresset med forholdet: Laponite RD/Arbocel BC1000/CMC/ H_2O = 10:10:1:86 og en koncentration af både cys og natriumdithionit på 0,1 M.

Afprøvning af metoden

For afrensning af et areal på ca. 100 cm^2 anvendes følgende forskrift:

5,2 g L-cystein (43 mmol) opløses i 430 mL postevand under omrøring, hvorefter 7,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (43 mmol) blev tilsat. Opløsningen blev derefter under omrøring hældt i et 2 L bægerglas indeholdende en blanding af 50 g Laponite, 50 g Arbocel og 5 g CMC. Før kompresset påføres væggen, afvaskes denne med vand for at fjerne salte og opløseligt snavs (befugtningen af væggen giver samtidig en bedre vedhæftning). Det våde kompres påføres derefter væggen i et lag på ca. 1-1,5 cm, og kompresset dækkes med en plastfilm (f.eks. madfolie). Plastfilmen får lov at sidde i ca. 24 timer (natten over), hvorefter den fjernes. Kompresset får herefter lov til at sidde endnu et døgn tid for at tillade afdampning af vand og indtørring. Dagen efter fjernes det tørre kompres og væggen skylles efter med vand.

I figur 3 til venstre ses forskriften afprøvet på et stykke grønlandsk marmor, som blev nedtaget fra Overformynderiet



Figur 3. Til venstre ses rustbelagt grønlandsk marmor fra Overformynderiet med et afrenset og uafrenset område, samt kompresset der nu indeholder det afrensede rust. I midten ses et område af Marmorkirken før afrensning, og til højre efter afrensning.

i forbindelse med facaderenoveringen i 2015. På billedet ses marmorstykket med et uafrenset område forneden og øverst det rensede område samt kompresset som nu indeholder det fjernede rust.

Metoden blev også afprøvet på et mindre område af Marmorkirken. Marmorkirken er delvist udført i norsk Gjellebækmarmor. Gjellebækmarmor indeholder en del pyrit (FeS_2), som over tid kan oxideres til rust. I figur 3 i midten ses området med oxideret pyrit før afrensning, og til højre efter fjernelse afrensning.

Virker bedst om sommeren

Som altid er der praktiske udfordringer, når løsningerne fra laboratoriet møder virkelighedens verden. I det danske klima fungerer udendørs afrensning med kompresmetoden således klart bedst fra forår til sensommer, hvor der er varme og tørre dage. Begge dele er nødvendige for at give en god reaktion, og en efterfølgende god tørring af kompresset og udtrækning af opløste salte fra overfladen af murværket.

Klassisk kemi

Som demonstreret her, så giver ret grundlæggende overvejelser inden for klassisk fysisk- og uorganisk kemi de rigtige idéer til løsning af mange af de praktiske udfordringer, som konservatorer kan blive stillet overfor. De overordnede principper og den praktiske metode er ikke begrænset til afrensning af rustmisfarvninger. Kompresset er også blevet testet til fjernelse af kobbersalte, som de grønne plamager, der findes på marmorsokler med rytterstatuer og lignende i bronze. Da Cu^{2+} danner

stabile complexer med ethylendiamin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), kan plamagerne let fjernes ved at anvende en opløsning af 0,1 M ethylendiamin i stedet for cys og natriumdithionit, og ellers benytte samme fremgangsmetode [8].

E-mail:

Sanne Spile: sanne.spile@gmail.com

Jesper Bendix: bendix@kiku.dk

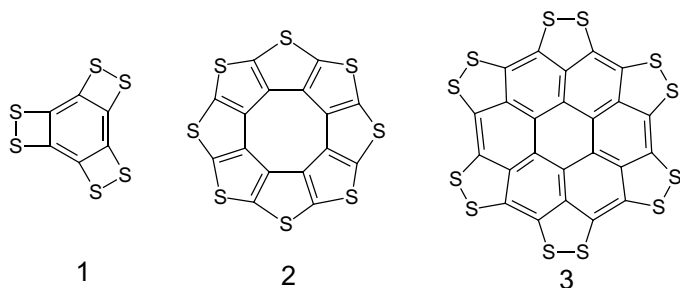
Kim Pilkjær Simonsen: kps@kadm.dk

Referencer

1. Spile S., Suzuki T., Bendix J., Simonsen K.P. **Effective cleaning of rust stained marble**. Herit Sci. 2016; 4:12.
2. Hoerl S., Mazaudier F., Dillmann P., Santarini G. **Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles**. Corros Sci. 2004; 46:1431-1465.
3. Majzlan J., Navrotsky A., Schwertmann U. **Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$** . Geochim Cosmochim Acta. 2004; 68:1049-1059.
4. Cushman M., Wolbers R. **A new approach to cleaning iron stained marble surfaces**. WAAC Newsletter. 2007; 29:23-28.
5. Housecroft C.E., Sharpe A.G. **Inorganic chemistry**. 3 ed.: Essex, UK: Pearson Education Ltd.; 2008.
6. Rueda E.H., Ballesteros M.J., Grassi R.L. **Dithionite as a dissolving reagent for goethite in the presence of EDTA and citrate. Application to soil analysis**. Clays Clay Miner. 1992; 40:575-585.
7. Roden E.E. **Fe(III) oxide reactivity toward biological versus chemical reduction**. Environ Sci Technol. 2003; 37:1319-1324.
8. Spile S., Suzuki T., Bendix J., Simonsen K.P. **Effective cleaning of copper stained calcareous stone**. Herit Sci. 2016; 4:29.

Nyt om ...

... "Sulflower" - en kemisk solsikkeblomst



Kemikere har altid været tiltrukket af smukke molekylformer. Sulflower, en sammentrækning af Sulfur - flower på grund af ligheden med solsikkens blomst, er en gruppe carbonsulfider, hvis struktur minder om solsikkens blomst. Den første (1) blev påvist som en ion i 1989 ved massespektrometrisk fragmentering, men er aldrig isoleret i substans i modsætning til (2), som blev isoleret i 2006. Det er nu lykkedes at syntetisere og karakterisere (3) ud fra coronen. Det er et rødt pulver, som er uopløseligt i alle opløsningsmidler, hvorfor det ikke er lykkedes at lave krystaller til røntgenstrukturanalyse.

Carl Th.

Persulfurated Coronene: A New Generation of "Sulflower". *Journal of the American Chemical Society* 2027, 139, side 2168. DOI: 10.1021/jacs.6b12630.



Retzsch
Solutions in Milling & Sieving

The revolution in ultra-fine grinding:
The new Emax achieves finer and faster grinding results than any other ball mill!

SKANLAB
NEW!

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retscht.dk