

Sammanfattning till workshop VII med nätverket *Arkeologiskt trä och kemi*

Omkonservering – när, hur, varför?

Bilaga: Beräkningar för löslighet för Fe-DTPA-komplex från Magnus Sandström bifogas.

Inledning

Efter förmiddagskaffet inleddes dagen med en kort presentation av pågående aktiviteter inom nätverket *Arkeologiskt trä och kemi*, en sammanfattning av tidigare workshoppar och möten samt syftet med dagens sammankomst.

Omkonservering med alunbehandlat trä som exempel

Tom Sandström presenterade olika aspekter som man behöver ta hänsyn till inför en omkonservering med exempel och erfarenhet från Riksantikvarieämbetets alunprojekt. Bland annat bör man tydliggöra varför och vad man vill uppnå med en omkonservering, samt utvärdera vilka alternativ som finns. Föremålets tillstånd och behov behöver utvärderas och kriterier för värdering och urval kan vara aktuellt. För att kunna formulera beslut och etablera ett tillvägagångsätt behövs också forskning och metodutveckling. Omkonservering är oftast en lång och kostsam process och kräver att det finns etablerade rutiner och resurser för att fullfölja, utvärdera, och även följa upp resultatet och föremålets tillstånd i ett fortsatt längre perspektiv.

För att kunna bedöma ett föremåls tillstånd både före och efter omkonservering är det av fördel om man kan hitta relativt enkla och kostnadseffektiva metoder.

Olika "spot tests" kan vara aktuella men kan behöva anpassas för specifika ändamål.

Riksantikvarieämbetets alunprojekt inkluderade en undersökning av hur alunmetoden modifierats och använts, en inventering och tillståndsbedömning av behandlade föremål, undersökning av alunsaltets hygroskopisitet, samt ett omkonserveringsförsök enligt den metod som använts i bl.a. Danmark.

[\(http://www.raa.se/kulturarvet/foremal-och-samlingar/arkeologiska-samlingar/alunbehandlat-arkeologiskt-tra/\)](http://www.raa.se/kulturarvet/foremal-och-samlingar/arkeologiska-samlingar/alunbehandlat-arkeologiskt-tra/)

Projektet är formellt avslutat och innefattade inte någon kemisk analys av föremålen efter omkonservering för att identifiera i vilken form alunsaltet fanns i träet före omkonservering och vad som eventuellt finns kvar i trästrukturen efter. Forskning pågår dock i Norge med föremål från Osebergskeppet.

Problemen omfattas inte endast av saltsprängning då alun främst sitter vid ytan av träet. Det finns även indikationer på sur hydrolys eller kollaps längre in i träföremålen där träet pulveriseras. Svavelsyra kan mobiliseras vid hög värme. Vid alunbehandling upphettas föremålen upp till 90° C.

Många frågor återstår, varav flera skulle kunna lämpa sig som studentuppsatsämnen. Ett närmare samarbete med deltagarna inom Osebergprojektet vore intressant.

- Vilka salter bildas i alunbehandlat trä och vilka finns kvar efter behandling? Detta skulle kunna utredas genom analyser med bl.a. XRD (röntgendiffraktion) och elektronmikroskopi.
- Vad består den stora viktförlusten av: trä, salt..?
- Inventering och bedömning av tillståndet för ett utökat antal alunbehandlade föremål vore önskvärt.

- Vad består träpulvret inuti föremålen av? Är det främst ligninbaserat eller finns det kolhydrater kvar. Kolhydraanalyser av pulvret skulle vara värdefullt.
- Går det att spåra biologiska angrepp i nedbrutet (alunbehandlat) trä?

Järnextraktion med DTPA

Konservatorn Åke Henrik-Klemens presenterade sin kandidatuppsats *Optimering av järnextraktion med DTPA: koncentrationens påverkan på extraktionstakten.*

Det är främst ett Fe(III)komplex som bildas med DTPA och lakas ur med metoden, medan Fe(II) lakas ur redan i vatten. Det mesta av lakningen sker ur under de första två veckorna av behandlingen. Omkring 20-30% av järnet stannar kvar i träet, och består troligtvis främst av en något mer svårlöslig järnförening. De svårlösliga järnföreningar som tidigare analyserats i lakat trä har visat sig bestå av främst inaktiva järnföreningar och som därför troligtvis utgör ett betydligt mindre problem för träet. Det är således kanske inte alltid nödvändigt att få ut allt järn ur träet.

Karin Adriansson, Kalmar läns museum berättade att de inte tillåts släppa ut DTPA i det kommunala avloppet och att de inte har råd att skicka det för destruktion. Hon fick rådet att kontakta det lokala pappersindustriföretaget och ställa frågan om de inte kan få slå ihop sig med deras destruktionstransport. Karin berättar vidare att man efter extraktion med DTPA/EDMA upplever träet som mjukt och "svampigt". Detta är visserligen en förväntad konsekvens men bör tas särskild hänsyn till under den efterföljande konserveringen.

Quantofix

Konservatorer har tidigare efterfrågat billiga, snabba, och lättillgängliga analysmetoder för det vardagliga konserveringsarbetet. Quantofix är mätstickor som kan användas för att mer effektivt kunna följa järnextraktionen genom mätning av järnhalten i lakningsvätskan. Karin Lindahl, Acta konserveringscentrum AB och Ebba Philips, Västsvensk konservatorsateljé har börjat testa Quantofixstickorna. Karin berättade och demonstrerade hur hon går till väga vid användandet. Mätningen genomförs direkt i lakningsvätskan och inte på träet.

Kvaliteten på stickans pappersyta upplevs dock vara något bristfällig. Ett annat problem är att avläsningen av stickan försvåras av att den blir missfärgad i kontakt med lakningsvätskan. Detta kan bero på det guldfärgade Fe-DTPA-komplexet. Detta komplex är väldigt starkt och stickan kan ha svårt att konkurrera med DTPA om järnjonerna. Fe-DTPA-komplex borde kunna brytas genom att sänk/justera pH. Magnus Sandström, professor och tidigare verksam vid Stockholms universitet upplyste om att beräkningar för vid vilka pH komplexet löses kan göras med programmet MEDUSA (se bilaga).

Konservatorerna efterlyste utökad hjälp att analysera järninnehållet i lakningsvätskorna. Hittills har Gunnar Almqvist, SLU utfört analyser med atomabsorptionsspektroskopi (AAS). Anders Reinman, Innventia AB erbjöd sig undersöka möjligheterna att också bistå med analyser.

Konservatorerna fick rådet att kontakta tillverkaren om problemen med Quantofix. Tillverkaren borde intressera sig för frågan eftersom det ger möjlighet tills produktutveckling och öppnar möjligheterna för en ny grupp av konsumenter.

Det finns indikationer på att stickan visar lägre järnvärden än vad analyser med AAS påvisar. Detta måste dock utredas mer ordentligt. Det finns en möjlighet att ta fram en omräkningsfaktor för Quantofix. Det kan man göra ganska enkelt genom en jämförelsestudie där vätskor av känd järnkonzentration mäts med Quantofix och AAS.

Vad händer på Vasamuseet

Efter lunch visade Malin Sahlstedt oss Vasamuseets konserveringslaboratorium och demonstrerade hur de arbetar med utmaningarna kring Vasas bevarande på lång och kort sikt.

Diskussioner

Gällande nedbrytning i alunbehandlat trä, men även arkeologiskt trä generellt, är det viktigt att förstå vad nedbrytningen beror på. Ett samarbete med Osebergprojektet vore intressant.

Hur beror nedbrytningen av träslag eller del av trä från olika delar av trädet? Vad har skett i det växande trädet, och vilken nedbrytning beror på bakterieangrepp och/eller kemiska processer när föremålet låg i vatten/mark?

När det gäller järnurlakning är det kanske inte alltid nödvändigt att laka ur allt järn ur träet. Är det lämpligt att ta fram ett gränsvärde för urlakning av järn ur arkeologiskt trä? Som exempel nämndes 15 mg/L eftersom det är då lakningskurvan ofta planar ut.

Förslag på teman för framtida workshops (utöver uppföljning av tidigare möten)

- Alternativ till PEG
- Tillståndet för det okonserverade träet
- Osebergprojektet.
- Metoder för klimatkontroll
- Uppföljning av föremålens tillstånd över tid
- Hur användbara är studier i artificiell åldring?
- Vad vill man uppnå med konserveringen? Är det värt att omkonservera?

Flera av de frågeställningar som diskuterades under dagen inklusive de förslag på lösningar som nämndes skulle lämpa sig väl som uppsatsämnen, examensuppgifter eller sommarjobb för studenter både inom konservering och kemi/naturvetenskap. Deltagarna ombads ta med sig detta och upplysa studenter om möjligheterna (särskilt för kulturvårdsintresserade naturvetare). Det finns också möjligheter till närmare studier genom gästkollegiesamarbete med Riksantikvarieämbetet på Gotland.

Att vara gästkollega på Riksantikvarieämbetet är kostnadsfritt och kan handla om både små och stora frågor. Mer information och en enkel ansökningsformulär finns på följande länk:

http://www.raa.se/kulturarvet/konserveringsvetenskap/konceptet_gastkollega/

Dagen avslutades med fika i Vasamuseets restaurang

Riksantikvarieämbetet och Statens maritima museer välkomnar till workshop VII med nätverket *Arkeologiskt trä och kemi*

Omkonservering – när, hur, varför?

Vi kommer att ägna en dag åt att diskutera och reflektera kring behov och villkor för omkonservering av arkeologiskt trä. När bör man omkonservera? Hur bör bedömningen gå till? Vilka åtgärder bör vidtas på kort och lång sikt? Hur får vi fart på metodutvecklingen?

För att skapa dynamik uppmuntras frågor och kommentarer under hela dagen. Alla föredragshållare ombeds att avsätta minst 5 minuter av sin tilldelade tid till frågor från kollegiet. Vi kommer även att få se och höra från Vasamuseets konservatorer om vad som pågår kring skeppet. Avslutningsvis sammanfattas dagen med framåtblickande diskussioner.

Tid: 25 november 2015, kl. 10.00–15.15

Plats: Franzénrummet, Vasamuseet, Stockholm

Workshopen är kostnadsfri. Vasamuseet bjuder på lunch och fika.

Sista anmälningdatum 17 november. Observera att anmälan är bindande!

Anmäl till yvonne.fors@raa.se. Vänligen uppge namn, organisation och eventuella allergier eller kostbehov.

Hitta hit: Ingång via Vasamuseets personalentré som ligger på museibyggnadens vänstra långsida, sett från huvudentrén. Vid sen ankomst vänligen ring: Malin Sahlstedt: 0708-41 89 74 eller Emma Hocker: 0703-99 48 05.

Varmt välkomna!

Yvonne Fors, projektledare för nätverket *Arkeologiskt trä och kemi*, Riksantikvarieämbetet.

Program

09.30–10.00 **Ankomst och kaffe**

10.00–10.20 **Inledning**

Riksantikvarieämbetet inleder och hälsar välkomna
Yvonne Fors, utredare, Riksantikvarieämbetet

Omkonserveringsåtgärder av arkeologiskt trä

10.20–10.50 Omkonservering av alunbehandlade träföremål
Tom Sandström, utredare, Riksantikvarieämbetet

10.50–11.20 Optimering av järnextraktion med DTPA: koncentrationens påverkan på
extraktionstakten
Åke Henrik-Klemens, konservator

11.20–11.30 **Bensträckare**

11.30–12.00 Demonstration av Quantofix-stickor för järnindikation
Ebba Philips, Västsvensk konservatorsateljé
Karin Lindahl, Acta Konserveringscentrum AB

12.10–13.10 **Lunch (Vasamuseets restaurang)**

Vad händer på Vasamuseet?

13.10–14.10 Vasamuseets konservatorer Malin Sahlstedt och Emma Hocker demonstrerar
och berättar om pågående verksamhet och det långsiktiga bevarandearbetet med
regalskeppet Vasa.

14.10–14.30 **Fika (Vasamuseets restaurang)**

14.30–15.15 **Sammanfattande diskussioner (alla)**

Diskussionsunderlag

- Omkonservering: behov, om, hur, varför?
 - Utvärdering av konserveringsinsatser. Hur hållbara och långvariga är konserveringsinsatserna?
 - När ska man omkonservera? Hur bedömer man träets kondition?
 - Metodutveckling. Vad kan göras med befintliga resurser?
 - Hur kan Riksantikvariet bistå konservatorer i vardagen och i ett längre perspektiv?
-

Deltagare

Namn	Organisation	e-mail
Andres Reinman	Innventia AB	Anders.Reimann@innventia.com
Camilla Hällbrink	Konservatorkonsult	camilla.hallbrink@konservatorkonsult.se
Chao Zheng	KTH Acta konserveringscentrum	chaozh@kth.se
Emma K Emanuelsson	AB	k.emanuelsson@bredband.net.
Emma Hocker	Statens maritima museer Acta konserveringscentrum	emma.hocker@maritima.se
Karin Lindahl	AB	karin.lindahl@actakonservering.se
Lotta Wiker	Statens maritima museer	Lotta.Wiker@maritima.se
Magnus Sandström	prof emeritus SU	magnus.sandstrom@mmk.su.se
Malin Sahlstedt	Statens maritima museer	malin.sahlstedt@maritima.se
Monika Ek	KTH	monicaek@kth.se
Thomas Nilsson	prof emeritus SLU	nilssonbielke@gmail.com
Tom Sandström	Riksantikvarieämbetet	tom.sandstrom@raa.se
Tommy Iverssen	KTH	tommyi@kth.se
Karin Adriansson	Kalmar läns museum	karin.adriansson@kalmarlansmuseum.se
Yvonne Fors	Riksantikvarieämbetet	yvonne.fors@raa.se
Åke Henrik-Klemens	Konservator	ake.henrik.klemens@gmail.com

MEDUSA-programmet för jämviktsberäkningar laddas ned från:

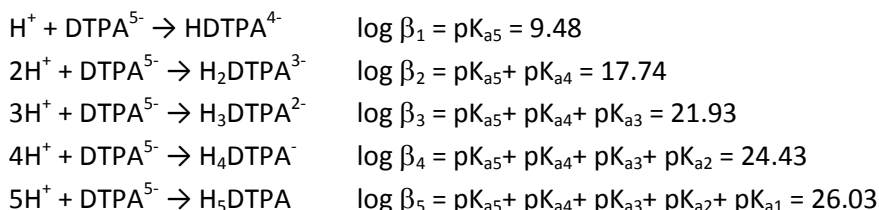
<https://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254>.

Där finns också instruktioner för att komma igång med enkla beräkningar Jämviktskonstanter för (utspädda) vattenlösningar finns i programmets databas HYDRA för de flesta metalljoner och för ett antal vanliga komplexbildare (under C i det periodiska systemet finns t ex EDTA). Man kan också modifiera eller skapa egna INPUT-filer i programmet, se programmets HELP-filer.

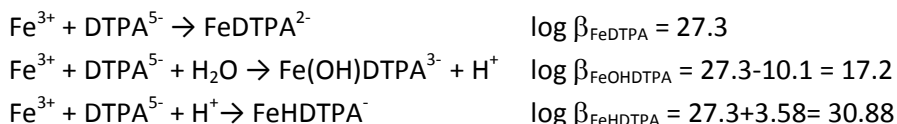
För Fe^{3+} har INPUT-filen nedan för MEDUSA skapats genom att i dess databas HYDRA använda Fe^{3+} , H^+ samt jonerna SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ som komponenter och ta fram jämviktskonstanter för de komplex och fasta faser som kan bildas mellan dessa komponenter. Liganden DTPA^{5-} finns ej i databasen och därför lägger vi sedan till relevanta konstanter för H_5DTPA :s syra-basjämvikter, samt för Fe^{3+} komplex med DTPA^{5-} .

För MEDUSAs input file för Fe(III) komplex med DTPA har vi använt stabilitetskonstanter enligt Arhland et al. *Acta Agric. Scand.* 40:101,1990 (för syran H_5DTPA syra-bas konstanter (pKa-värden) enligt Anderegg med jonmedium 1 M NaClO_4). Stabilitetskonstanterna varierar något med bestämningsmetod och med lösningens jonstyrka, men beräkningarna bör ge en hygglig uppfattning om de dominerande komplexen i lösningarna. Den fasta järnoxiden $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ (mineralet hematit) har tagits bort från jämviktberäkningarna eftersom den löses upp mycket långsamt och kan i sammanhanget betraktas som olöslig. I MEDUSA används $\log \beta$ -värden där β är bildningskonstanten för komplexet eller den fasta fasen (kombineras fram ur stabilitetskonstanterna).

Följande värden har satts in i MEDUSA-filen förutom de som finns i databasen HYDRA:



För Fe^{3+} :



MEDUSA-inputfilen nedan har här 6 komponenter (H^+ , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , DTPA^{5-}), som bildar 26 lösliga komplex samt 9 fasta faser (den fasta fasen $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ har tagits bort eftersom den löses upp mycket långsamt). Heltalen anger antalet komponenter i komplexet (-1 för H^+ betyder att OH^- finns i komplexet enligt: $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-$).

6, 26, 9, 0 /MEDUSA, t= 25 C, Acta Agric. Scand. 40:101,1990

H+

Fe 3+

SO4 2-

Cl-

Na+

DTPA 5-

FeDTPA 2- , 27.3 0 1 0 0 0 1

Fe(OH)DTPA , 17.2 -1 1 0 0 0 1

FeHDTPA - , 30.88 1 1 0 0 0 1

Fe(OH)2+ , -5.67 -2 1 0 0 0 0

Fe(OH)3 , -12.56 -3 1 0 0 0 0

Fe(OH)4- , -21.6 -4 1 0 0 0 0

Fe(SO4)2- , 5.38 0 1 2 0 0 0

Fe2(OH)2 4+ , -2.95 -2 2 0 0 0 0

Fe3(OH)4 5+ , -6.3 -4 3 0 0 0 0

FeCl 2+ , 1.48 0 1 0 1 0 0

FeCl2+ , 2.13 0 1 0 2 0 0

FeCl3 , 1.13 0 1 0 3 0 0

FeCl4- , -0.92 0 1 0 4 0 0

FeHSO4 2+ , 4.468 1 1 1 0 0 0

FeOH 2+ , -2.19 -1 1 0 0 0 0

FeSO4+ , 4.04 0 1 1 0 0 0

H2DTPA 3- , 17.74 2 0 0 0 0 1

H3DTPA 2- , 21.93 3 0 0 0 0 1

H4DTPA- , 24.43 4 0 0 0 0 1

H5DTPA , 26.93 5 0 0 0 0 1

H2SO4 , 0.0 2 0 1 0 0 0

HSO4- , 1.98 1 0 1 0 0 0

NaOH , -14.18 -1 0 0 0 1 0

NaSO4- , 0.7 0 0 1 0 1 0

OH- , -14.0 -1 0 0 0 0 0

Fe(OH)2.7Cl0.3(c) , 3.04 -2.7 1 0 0.3 0 0

Fe(OH)3(am) , -4.891 -3 1 0 0 0 0

Fe2(SO4)3(c) , -3.58 0 2 3 0 0 0

FeOOH(cr) , -1.0 -3 1 0 0 0 0

H3OFe3(SO4)2(OH)6(c), 5.39 -5 3 2 0 0 0

Na2SO4(c) , 0.179 0 0 1 0 2 0

Na2SO4:10H2O(c) , 1.114 0 0 1 0 2 0

NaCl(c) , -1.582 0 0 0 1 1 0

NaFe3(SO4)2(OH)6(c), 5.28 -6 3 2 0 1 0

LC, -4.0, 1.0, H+,

LAV, 0.0 -12.0

T, 0.01

T, 0.01

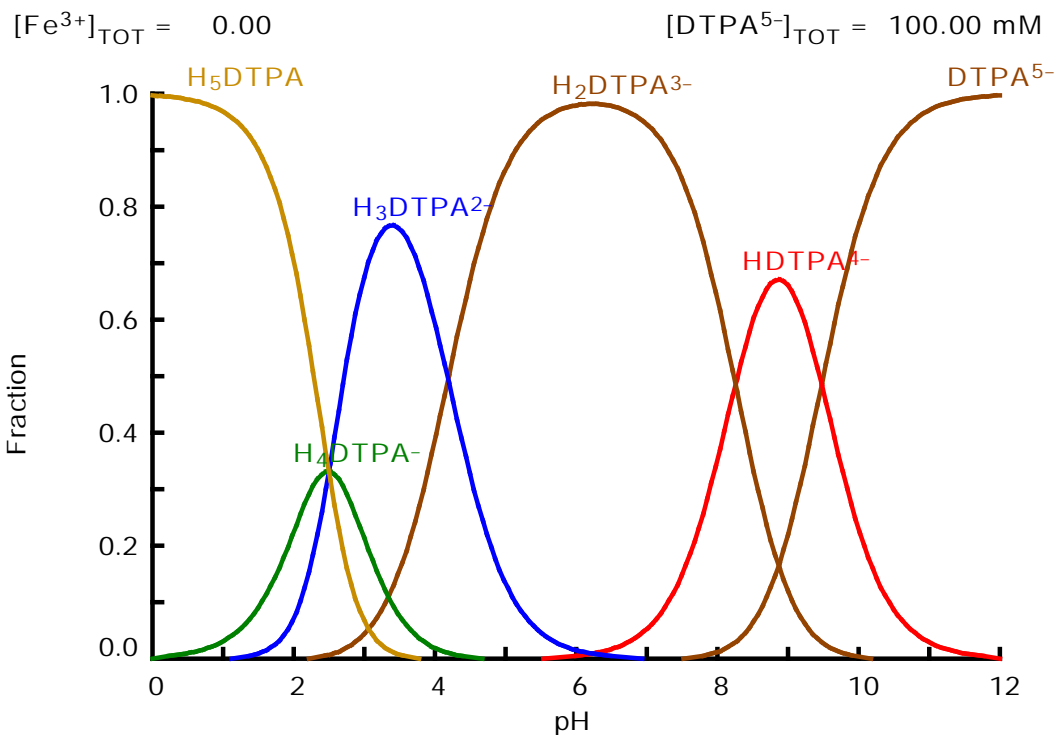
T, 0.01

T, 0.4

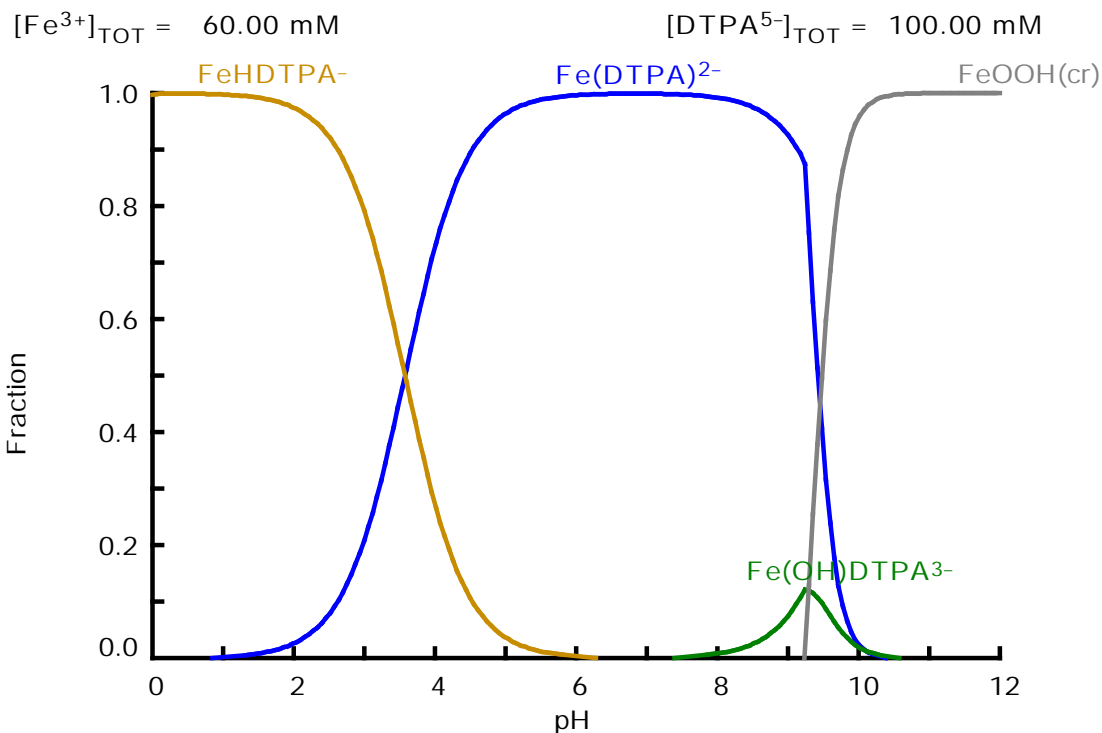
T, 0.05

MEDUSA-beräkningar med stabilitetskonstanter från Ahrlund et al. *Acta Agric. Scand.* 40:101, 1990.

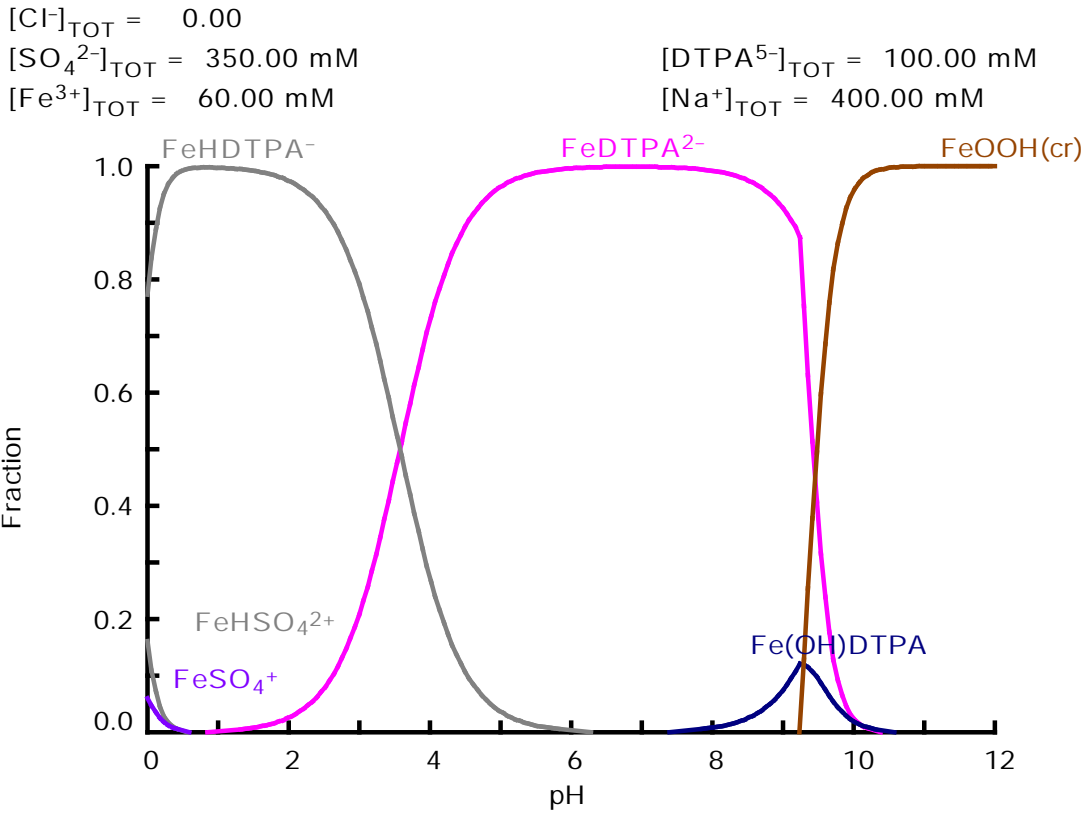
1. Protoneringen av liganden DTPA⁵⁻ vid minskande pH (Diagrammet visar andelen av de olika formerna):



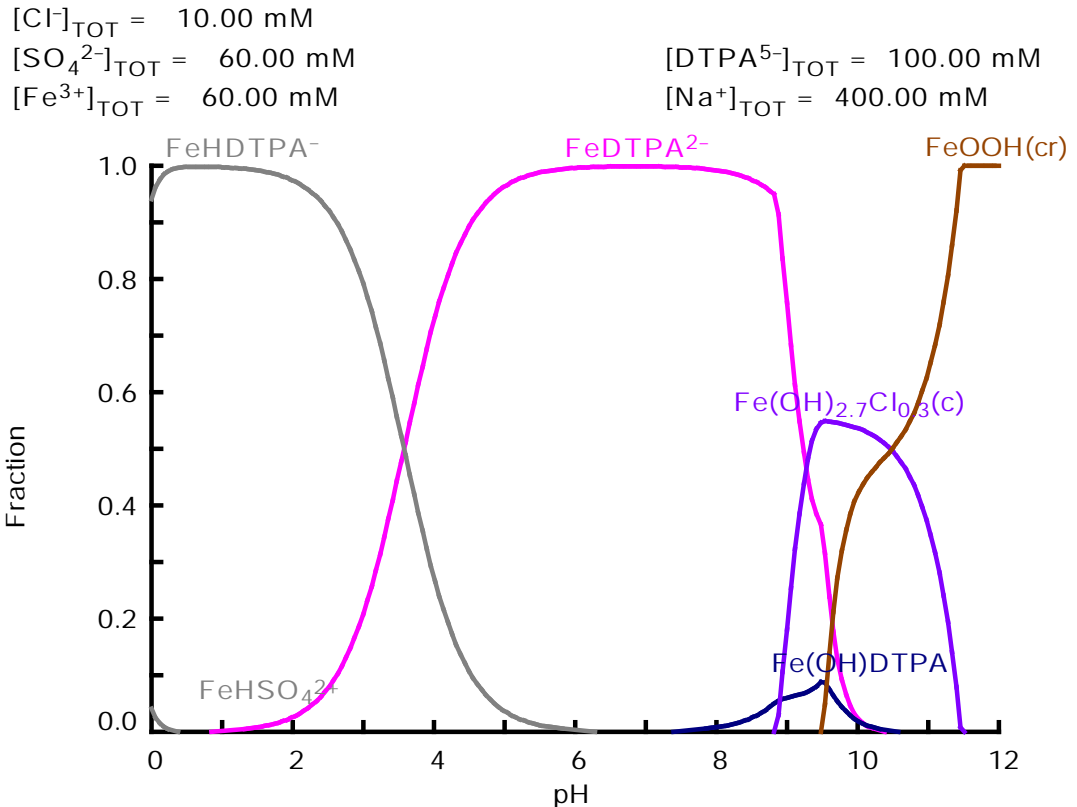
2. Allt järn i lösning bildar FeDTPA-komplex upp till pH ≈9. Även dessa komplex kan protoneras vid låga pH värden. Vid högre pH värden faller järn(III)-hydroxider ut. Diagrammet visar andelen av de olika järnkomplexen:



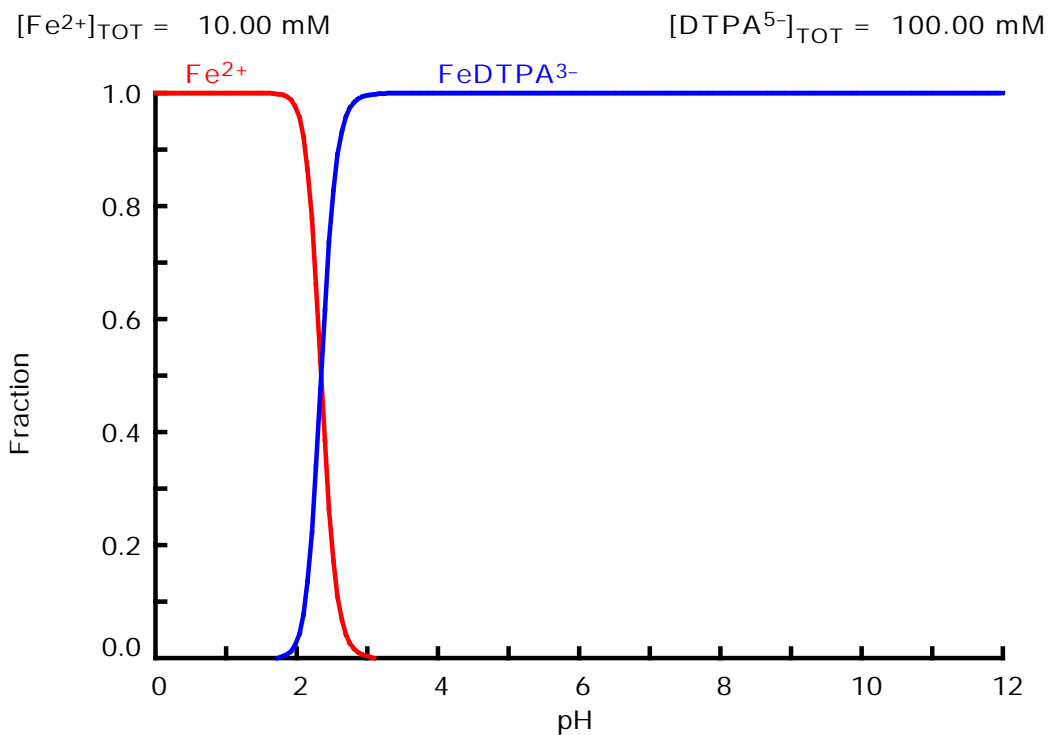
3. En relativt hög sulfatjonhalt påverkar inte Fe³⁺-komplexen med DTPA⁵⁻ nämnvärt. Fria Fe³⁺ joner kan bara finnas i låga halter i mycket sura DTPA-lösningar.



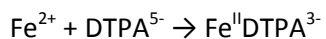
4. Finns kloridjoner i lösningen så faller de ut i den fasta järnhydroxiden över pH ≈8:



5. Har man Fe²⁺ joner i lösningen blir också de komplexbundna av DTPA:



För Fe²⁺:



$$\log \beta_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{DTPA}} = 16.55$$

MEDUSA input fil:

```

3, 11, 1, 0 /HYDRA, t=25 C, p=1 bar
H+
Fe 2+
DTPA 5-
FeDTPA 3- , 16.55 0 1 1
HDTPA 4- , 9.48 1 0 1
H2DTPA 3- , 17.74 2 0 1
H3DTPA 2- , 21.93 3 0 1
H4DTPA- , 24.43 4 0 1
H5DTPA , 26.93 5 0 1
Fe(OH)2 , -20.8 -2 1 0
Fe(OH)3- , -33.4 -3 1 0
Fe(OH)4 2- , -46.35 -4 1 0
FeOH+ , -10.2 -1 1 0
OH- , -14.0 -1 0 0
Fe(OH)2(c) , -12.996 -2 1 0
Fe 2+, H+,
LAV, 0.0 -12.0
T, 0.01
T, 0.1
    
```