

Aarhus School of Architecture // Design School Kolding // Royal Danish Academy

Konservatoren og Kemi

Pilkjær Simonsen, Kim; Larsen, René ; Scharff, Mikkel ; Botfeldt, Knud Bo; Kofod-Hansen, Elisabeth

Publication date:
2011

Document Version:
Også kaldet Forlagets PDF

[Link to publication](#)

Citation for pulished version (APA):

Pilkjær Simonsen, K., Larsen, R., Scharff, M., Botfeldt, K. B., & Kofod-Hansen, E. (2011). Konservatoren og Kemi. <http://www.kemi2011.dk/Kemi%20i%20Danmark.aspx>

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Konservatoren og kemi

AF KIM PILKJÆR SIMONSEN,
RENÉ LARSEN,
MIKKEL SCHARFF,
KNUD BOTFELDT OG
ELISABETH KOFOD-HANSEN

Kemi udgør den naturlige ledetråd i konservatorens varierede og alsidige virkefelt. I denne artikel beskrives tre emner inden for konserveringsfaget, som viser, hvordan kemi indgår i en tværfaglig sammenhæng med historie, kunsthistorie og naturhistorie.

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, og en sådan rød tråd udgøres af kemien, der uagtet indfaldsvinkel og materiale er en nødvendig forudsætning for forståelsen af genstandenes iboende egenskaber, og følgelig også for deres behandling.

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 (frak-

tionelle opløselighedsparametre) og -diagrammer [1]. *Retouchering* af farvelag forudsætter identifikation af de pigmenter, som kunstneren anvendte, hvilket oftest kan foretages med uorganisk kvalitativ analyse, *spottest* [2], FTIR- eller Raman-spektroskopiske analyser, og afrensning af fossiler og murværk kræver kendskab til koordinationskemi, da ligander anvendes til at kompleksbinde 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, samfundsfag og kunsthistorie.

Erkendelsen af kemiens vigtige rolle i forbindelse

med bevaringen af vor kulturarv er ikke helt ny, men kan både i udlandet og Danmark føres tilbage til årtierne omkring 1800, hvor f.eks. medlem af Oldsagskommissionen, biskop Frederik Münter (1761-1830), etablerede kontakt til udenlandske, naturvidenskabelige forskere, bl.a. den tyske kemiker *Martin Heinrich Klaproth* (1743-1817) [3], der havde arbejdet med kulturarvsgenstande i Berlins museer [4]. I 1840'erne og 1850'erne var den engelske fysiker og kemiker *Michael Faraday* (1791-1867) rådgiver for The National Gallery i London med hensyn til maletekniske spørgsmål, samt afrensning af malerier foruden konserverings- og bevaringsspørgsmål [5]. Selv om eftertidens forskning ikke kan bekræfte



Figur 1. Fotografi af Vinlandskortet

Fotografiet er venligst stillet til rådighed af Beinecke Rare Book and Manuscript Library, Yale University.

samtliges deres resultater, er disse to kendte kemikere gode eksempler blandt mange på, hvordan kemien yder væsentlige bidrag til konserveringsfaget.

VINLANDSKORTET

En af de genstande, som for tiden bliver undersøgt af konservatorer ved Konservator-skolen som led i et større internationalt samarbejde, er Vinlandskortet, hvor datering og bekræftelse af autenticitet vil kunne ændre vores opfattelse af verdenshistoriens gang.

Vinlandskortet (Figur 1), som opbevares på Yale University, blev erhvervet fra en boghandel i Genova i 1957 og offentliggjort første gang i 1965 i en afhandling udgivet af Yale, hvor også en rejsebeskrivelse fra 1300-tallet, *Tartar Relationen*, blev behandlet [6]. Kortet har været genstand for megen diskussion angående dets autenticitet. Diskussionen om Vinlandskortet minder om Dan Browns roman *Da Vinci Mysteriet*, og kan det bevises, at kortet er autentisk, har Vatikanet muligvis haft kendskab til det, så Christopher Columbus' opdagelse af Amerika måske ikke var så tilfældig endda, men resultatet af en sørejse inspireret af Vinlandskortet.

Vinlandskortet, som antages at være fra første halvdel af 1400-tallet, er et verdenskort, der viser den dengang kendte verden, dvs. Europa, det nordlige Afrika og Asien. Det bemærkelsesværdige er, at man, foruden omridset af

Island og Grønland, vestligst på kortet ser landkonturerne af en ø, der benævnes Vinland, og som må repræsentere det vikingerne kaldte Vinland i de islandske sagaer, og som i vore dage kaldes New Foundland.

Den palæografiske undersøgelse bekræfter, at håndskriften på kortet er i overensstemmelse med skrifttyper fra det øvre rhinske område fra 1400-tallet [7]. At skrifttyperne stemmer overens beviser dog ikke kortets autenticitet, ligesom det ikke bekræfter dateringen, da forfalskninger med runeskrift vil kunne foretages endnu i dag. Vinlandskortet er derfor blevet undersøgt af kemikere og konservatorer med moderne analytisk-kemisk apparatur, pergamentets alder er bestemt ved ¹⁴C-datering (radiocarbonanalyse), blækket er blevet undersøgt og tilstedeværelsen af det umiddelbart moderne pigment titan-hvidt, TiO₂, konstateret.

Radiocarbonanalyse foretaget i 2002 [8] daterede pergamentet til år 1435 ± 11. Denne datering stemmer overens med *Incipit Hystoria tartaroi* også kaldet *Tartar Relationen*, som er en beskrivelse af mongolernes kultur og adfærd, der bygger på franciskanermunken Johannes af Plano Carpinis rejse til Mongoliet 1245-1247. Rejsebeskrivelsen kendes i to udgaver, en i Luzern i Schweiz, som dateres til 1338-1340, og i en kopi som befinder sig på Yale, som er ca. 100 år yngre end Luzern-udgaven. Autenticiteten af

Yale-udgaven af *Tartar Relationen* synes klart at være bekræftet og har ikke givet anledning til de store sværdslag, men det interessante her er nu, at håndskriften på Vinlandskortet og på Yale-udgaven af *Tartar Relationen* virker identisk, og der spekuleres derfor i, om Vinlandskortet oprindeligt har været en del af Yale-udgaven, og om kortet har været bundet sammen med denne i tidernes morgen.

¹⁴C-datering af pergamentet er dog ikke i sig selv et bevis for Vinlandskortets autenticitet, da det i princippet kunne være tegnet i nyere tid på et stykke pergament fra middelalderen. Andre analytiske metoder har derfor været i anvendelse. Forekomsten af ormehuller i pergamentet på både Vinlandskortet og *Tartar Relationen* har været undersøgt, og deres form og udbredelse [9] tyder med stor sandsynlighed på, at de er dannet, efter at kortet blev tegnet, og at Vinlandskortet har været brugt som forside på *Tartar Relationen*.

Blækket på Vinlandskortet har naturligvis også været genstand for kemiske undersøgelser, og her hersker der stor uenighed blandt forskerne. Traditionelt blæk fra middelalderen er baseret på kompleksdannelse mellem jernioner og gallussyre, hvorved en intens sortfarvet opløsning fremkommer. De middelalderlige forskrifter beskriver, hvordan galæbler knuses, blandes med jern(II)sulfat-vand (1/7) (vitrinol, jern(II)sulfat-heptahy-

drat) og gummi arabicum og tilsættes hvidvin, hvorved sort blæk fremkommer. Undersøgelserne af Vinlandskortet har givet modstridende svar mht. blækkets sammensætning. Nogle mener at kunne bevise, at blækket er jerngallusblæk, og andre at det består af sodsort [7, 9-14]. De forskellige resultater forklares først og fremmest ved, at mængden af blæk på kortet er begrænset, og at det er svært at få tilladelse til at udtage den fornødne prøvemængde. Her har Konservatorskolens forskningsgruppe om Vinlandskortet foreslået, at kortet udsættes for en PIXE analyse, da denne er non-destruktiv.

I forbindelse med undersøgelserne af blækket er tilstedeværelsen af *anatas*, TiO_2 , blevet fundet [14]. *Anatas* og *rutil* kendes i dag som titanhvidt og anvendes i praktisk talt alle former for hvid maling, hvad enten den er olie- eller acrylbaseret. Titanhvidt kom dog først på markedet kommercielt omkring 1920, og tilstedeværelsen af titanhvidt har hidtil været en sikker indikation på forfalskninger, når det drejede sig om ægyptiske papyri eller ældre malerier. *Anatas* findes dog naturligt i mindre mængde sammen med mineralet *kaolinit*, og i visse områder omkring Rhinen ved Basel, findes *anatas* også sammen med *calcit*. Pergament er traditionelt blevet fremstillet ved at skindet først blev behandlet med læsket kalk for at lette fjernelsen af håret, og efterfølgende blev skindet op-

hængt, strukket og skåret til. Pergamentet blev herefter gnedet med kalk for at fjerne fedtresten, så blækket kunne trænge ind i fibrene og ikke begyndte at løbe.

Tilstedeværelsen af en mindre mængde *anatas* er derfor ikke et sikkert bevis på, at Vinlandskortet er en forfalskning fra det 20. århundrede, da *anatas* kan stamme fra fremstillingen af selve pergamentet. I 2006 publiceredes en undersøgelse [15] af en romersk villa fra ca. år 150 i Castor, Cambridgeshire i England. Her er helt exceptionelt blevet fundet en intakt krukke med et rødt pigment, som viser en sammensætning af *anatas* og *hæmatit* (Fe_2O_3) i forholdet 2:1 (w/w). Det røde pigment har været anvendt til facademaling, og tilsvarende sammensætning er blevet fundet på andre romerske villaer i England. *Anatas* har måske slet ikke været så ukendt som hidtil troet, og tilstedeværelsen af *anatas* i ældre kulturarvsgenstande er ikke længere i sig selv et bevis på forfalskning.

Historien, diskussionerne og undersøgelserne af Vinlandskortet vil givetvis fortsætte mange år endnu, og indtil da vil der være frit spil for konspirationsteoriene om Vatikanets viden. For konservatorer er datering og bekræftelse af autenticitet en del af deres varierede arbejde, og for at kunne bidrage til opklaringer må kemi tages i anvendelse. Kendskab til kemi er derfor en nødvendighed inden for konserverings-

faget, og konservatoren skal kunne anvende kemi i en tværfaglig relation.

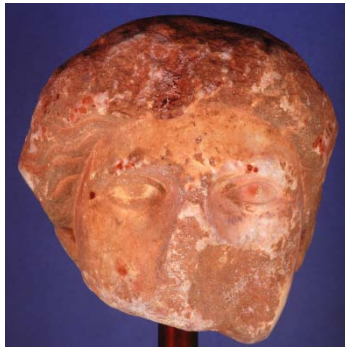
Til brug for fremstilling af jerngallusblæk på middelalderlig vis kan forskriften bagerst i artiklen benyttes.

HVOR FARVESTRÅLENDE VAR ANTIKKEN?

Konservatorskolen indgår med Ny Carlsberg Glyptotek, Institut for Kemi på Danmarks Tekniske Universitet og Geologisk Museum/Danmarks Naturhistoriske Museum i det såkaldte *Polykrominetværk* (CPN, Copenhagen Polychromy Network), der blev etableret i 2004 med det formål at undersøge antik *polykromi* på græske og romerske skulpturer i Glyptotekets samling [16], og som i første omgang frem til juni 2011 vil undersøge et udvalg af skulpturerne i Glyptotekets samling.



Figur 2. Kvindehoved, sandsynligvis en gudinde, udført i Paros Lychnites marmor i Athen ca. år 425 f.v.t. Fragmentet af hovedet stammer fra en statue lidt over naturlig størrelse. Det lidt lysere område omkring venstre øje er en senere reparation (genhugning), måske udført i romersk tid. Tilhører Ny Carlsberg Glyptoteket, I.N.2830. ©Kunstakademiets Konservatorskole.



Figur 3. UV-fluorescens

Optagelse af kvindehovedet fra Figur 2. UV-stråling får visse pigmenter og bindemidler til at fluorescere, udsende synligt lys af forskellig farve. Af den gulligt-orange fluorescens på kvindehovedet kan man se, at der er trukket rester af pigment og bindemiddel ind i næsten hele overfladen, bortset fra det genhuggede område omkring venstre øje. De mørkerøde pletter skyldes jernforekomster i selve marmoren. ©Kunstakademiets Konservatorskole.

Siden tidligt i 1800-tallet har det været kendt, at antikens bygninger og skulpturer oprindeligt var eller kunne være polykromt bemalede. Denne opdagelse, som blev gjort under udgravninger i Grækenland, vakte stor interesse blandt arkæologer, arkitekter og kunstnere, og resulterede i en temmelig righoldig litteratur om emnet [17], ligesom den afspejlede sig i dele af tidens moderne arkitektur, der ikke sjældent projekteredes med polykrome dekorative detaljer eller endog hele farvelagte facader og interiører. Et velbevaret hjemligt eksempel på denne tendens er Thorvaldsens Museum, 1838-1848, af arkitekten M.G. Bindesbøll [18]. Opdagelsen ansporede også

til en ny vurdering af antikke skulpturer i etablerede museumssamlinger [19], hvor man undersøgte for spor af farve, der kunne give en antydning af værkernes oprindelige bemaling.

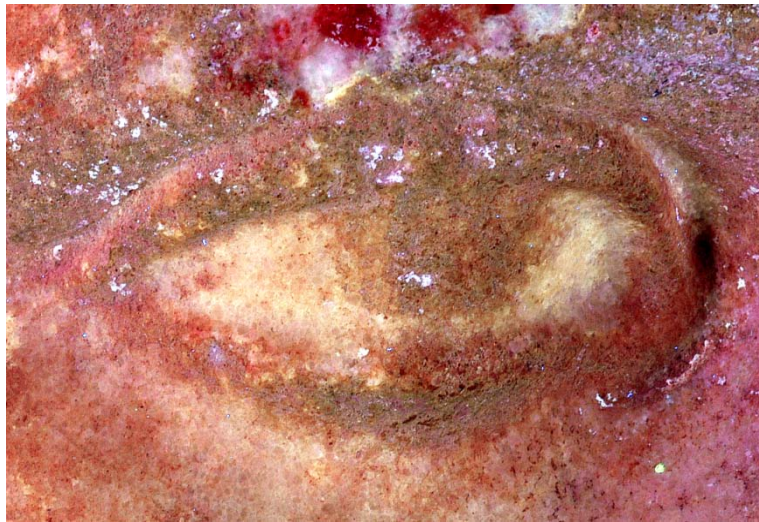
Resultatet af sådanne og senere undersøgelser var dog kun sporadiske og usikre, og det er først nu, hvor den moderne naturvidenskabs hjælpemidler kan benyttes i en systematiseret undersøgelse af værkerne, at man kan begynde at nærme sig en afklaring af udvalgte antikke skulpturers polykromi, som bl.a. har konsekvenser for værkernes bevaring. Kendskab til farverne og omfanget af dem på skulpturerne vil være retvisende for rengøring og vedligeholdelse og kan danne udgangspunkt for sikring mod yderligere tab af farvespor. På længere sigt kan sådanne undersøgelser ændre afgørende ved vor forståelse af den antikke verdens visuelle kultur.

Polykrominetværket indledtes med et pilotprojekt, som er emnet for denne korte redegørelse, hvor man valgte at undersøge et fragment af et kvindehoved for farvespor. Kvindehovedet (Figur 2), udført i Paros Lychnites marmor, blev købt i Athen i 1910, og dateres af stilistiske grunde til ca. år 425 f.v.t. Fragmentet hører således til i den klassiske periode, hvor til dato skulpturers evt. polykromi er ringest belyst, selv om det formodes, at nogle af de 15 til 20 pigmenter, der er omtalt i antikke kilder, og som er fundet under tidligere

undersøgelser, også vil være til stede på værker fra denne periode.

Man lagde ud med kendte undersøgelsesteknikker. Stenens overflade blev undersøgt med mikroskop, og der blev samlet fotodokumentation i sort/hvid og farve, samt med infrarød stråling og UV-fluorescens (Figur 3). Man valgte så fire områder, hvor der kunne udtages prøver af farven, én prøve fra hvert område. Halvdelen af hver prøve blev gemt til senere analyse, mens den anden halvdel blev anvendt som farvesnit. Disse farvesnit blev studeret ved hjælp af mørkefeltmikroskopi og UV-fluorescensmikroskopi og fotograferet, hvorefter man drøftede deres mulige sammensætning og besluttede, hvilke yderligere analysemetoder det ville være relevant at anvende. De fire farvesnit blev analyseret med SEM-EDX og mikroskop FTIR-ATR, som gav flere oplysninger om den kemiske sammensætning og struktur i farveprøverne.

Den visuelle analyse i kombination med fotodokumentationen afslørede kun meget få farvespor på skulpturens overflade, og her kunne man bestemme tre slags bemaling. Den ene sad som bittesmå rester af *karnation* i ansigtet, især på højre kind lige under øjet, på venstre kind ved hagen og lige under højre øre. Den anden var brune områder i fordybninger i håret, og endelig var der en tredje farve, nemlig i hårkanten over panden, hvor der



Figur 4. Detalje af UV-fluorescensoptagelsen af kvindehovedet

Højre øje. Der er ikke fundet spor af pigmenter i øjet, men i UV-fluorescens ses tydeligt en meget lys fluorescens i den hvide del af øjet. Dette antyder, at den hvide del af øjet har været bemalet. Selve pupillen, der i dag fremstår mørk men også uden spor af pigmenter, har måske været bemalet eller været dækket af et materiale, der skulle forestille en pupil, f.eks. en rund mørk sten eller bjergkrystal. ©Kunstakademiets Konservatorskole.

fandtes en mørk brun over et gråligt-hvidt farvelag – et område som ligger oven over et ældre brud.

UV-fluorescens afslørede, at øjnene havde været bemalet. En tydelig fluorescens i det hvide område af øjet (Figur 4) understregede dette, selv om der ikke var spor af farve, pigmenter eller bindemiddel. Desuden var der en gullig UV-fluorescens, der stammer fra blandingen af pigment eller bindemiddelrester i stenens overflade i de områder, hvor der havde været karnation.

To farvesnit af karnationen (Figur 5) var ens opbygget og bestod af tre lag, en hvid calciumholdig grundering under et farvelag, som var en blanding af calcium og okker. Dette lag var dækket af endnu et hvidt calciumholdigt lag. Hvert af disse lag

var ca. 100-125 µm. Et tredje farvesnit fra det brune område i håret, bestod af to lag, en

calciumholdig grundering med en tykkelse på ca. 25-50 µm under et farvet lag på ca. 100 µm, som fortrinsvis bestod af et calciumholdigt materiale med jern (okker) og kul som farvestof. Den væsentligste forskel på karnationen og hårfarven var mængden af kul og jern i sammensætningen. Farvesnittet af hårfarven indeholdt blot ét stort korn af kul. Prøverne viser endvidere meget homogene og relativt tynde farvelag.

Fjerde farvesnit, fra håret lige over panden, indeholdt et meget tykt, hvidt calciumholdigt lag. Farven, indeholdende jern, barium og svovl, lå i klumper i og ovenpå dette lag. Tilstedeværelsen af bariumsulfat tyder på, at dette farvelag ikke er mere end 200 til 300 år gammelt.



Figur 5. Farvesnit fra højre kind på kvindehovedet

En materialeprøve på størrelse med et knappenålshoved er udtaget fra en fordybning i kinden, hvor der lå rester af en lille smule farve. Farveprøven er bearbejdet til et farvesnit, et tværsnit af farvelagene, hvor man nederst ser det ca 100 µm tynde hvide calciumholdige grunderingslag, herover et lige så tyndt lag af calciumholdig okker farve, der igen er dækket af et hvidt, calciumholdigt farvelag øverst. Det formodes, at det hvide lag øverst skal lysne og dæmpe virkningen af det gullige okkerlag, så karnationsfarven (hudfarven) virker mere naturlig. ©Kunstakademiets Konservatorskole.



Figur 6. Kejser Caligula

Venstre: Portræt af kejser Caligula, (kejser år 37-41) udført i Parisk marmor. Små farverester på hovedets overflade er blevet undersøgt, og på dette grundlag er det muligt at danne sig et indtryk af hovedets oprindelige farveholdning og visse detaljer. Der blev fundet spor af en lys karnationsfarve og brunt hår med lysere striber, men også detaljer som f.eks. mørke øjenvipper og rødlige læber. Tilhører Ny Carlsberg Glyptotek, I.N.2687. ©Ny Carlsberg Glyptotek.

Højre: Rekonstruktion af den oprindelige farveholdning på portrættet af kejser Caligula. Rekonstruktionen er lavet på en marmorkopi af det originale hoved, med den samme slags pigmenter som der er fundet spor af på det originale hoved og med æg-tempera som bindemiddel, hvilket der også er fundet spor af. Med rekonstruktioner kan man formidle det oprindelige udseende af skulpturer og arkitektur fra de antikke græsk-romerske kulturer og museums Publikum kan således danne sig indtryk af, hvor farverige omgivelser antikkens folk bevægede sig rundt i. ©Ny Carlsberg Glyptotek og Renate Kühling.

Under pilotprojektet fandt man ikke spor af bindemiddel, hvilket forhåbentlig kommende undersøgelser kan rette op på, men man fandt gamle farvelag, hvor farvestrukturen i karnationen var bemærkelsesværdigt overensstemmende med tilsvarende strukturer i middelalderlige bemalinger, og man identificerede senere tilføjelser. For klassiske arkæologer opfattes dette som den første nogenlunde sikre påvisning af tidlig antik karnation. Med vor nuværende viden om antikke pigmenter kan det ikke med sikkerhed afgøres, om farvesporene på det undersøgte skulpturfragment

rent faktisk er spor efter den oprindelige bemaling. For at sandsynliggøre dette kræves videre undersøgelser, ikke blot af antik polykromi, men også af middelalderlig polykrom stensulptur – igen i et tværfagligt samarbejde.

Undersøgelser siden pilotprojektet af andre antikke skulpturer i Glyptoteket har påvist brugen af flere karnationspigmenter [20] end hidtil kendt [21]. Især har det været overraskende at finde ægyptisk blå anvendt på antikke græsk-romerske skulpturer.

Projektet har været støttet af Kirsten og Freddy Johansens Fond og kan nu, takket

være en toårig bevilling fra Ny Carlsbergfondet, fortsætte arbejdet frem til 2013 og konsolidere et eksisterende internationalt samarbejde, der allerede har underbygget nogle af de danske resultater. Resultaterne af projektet har konsekvenser for bevaring, kunsthistorie og klassisk arkæologi og kan via rekonstruktioner (Figur 6) benyttes til at formidle, hvordan de antikke skulpturer i sin tid kan have set ud.

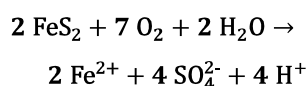
BEHANDLING AF PYRITSYGE FOSSILER

Fossiler udgør for de naturhistoriske konservatorer og museer en vigtig kilde til information om fortidens liv. 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.

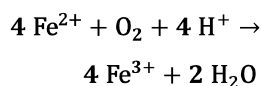
Selv om fossilt materiale umiddelbart ligner og føles som en sten, er opbevaring af fossiler en udfordring for de naturhistoriske museer og konservatorer. En af årsagerne til dette er tilstedeværelsen af FeS_2 , jern(II)(disulfid). Umiddelbart kendes FeS_2 som *pyrit* eller *narreguld* på grund af den messinggule farve, og i den geologiske forekomst er dette mineral holdbart og ligger som pyntemineral i mange hjem, hvor det er købt hos forhandlere af

minerale eller healere, som sælger helbredende sten. Mineralen FeS_2 eksisterer ud over som pyrit (distortet NaCl -struktur) i to andre krystalinske modifikationer, nemlig *markasit*, som har rutilstruktur, og som såkaldt *frambooidal pyrit*. Frambooidal pyrit dannes under anoxiske forhold i sedimenter indeholdende jernioner og organisk materiale. Her vil anaerobe bakterier, som får deres energi ved at reducere sulfat til hydrogensulfid, gennem en række kemiske processer danne frambooidal pyrit, som i fossiliseringsprocessen bliver inkorporeret og bliver en del af selve fossilet. Som navnet antyder, ligner frambooidal pyrit hindbærfornede vækster, og sammensætningen er ikke enkel, men består af diverse sammensætninger af jern(II)sulfid og jern(II)-(disulfid) [22-24].

Holdbarheden i forbindelse med oxidation af FeS_2 er meget dårligere i markasit end i pyrit, og frambooidal pyrit er væsentlig mere sårbart end begge disse. I kontakt med luftens ilt og vand oxideres frambooidal pyrit under dannelse af svovlsyre [25]. Første trin i oxidationen, her illustreret med formelen for pyrit, er oxidation af jern(II)(disulfid) til sulfat:



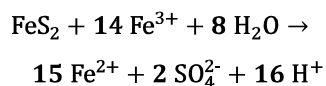
De frigjorte jern(II)-ioner oxideres dog af luftens ilt til jern(III):



Boks 1. 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.

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



Denne proces kaldes indenfor konserveringsfaget for *pyritsyge* eller *svovlpest*.

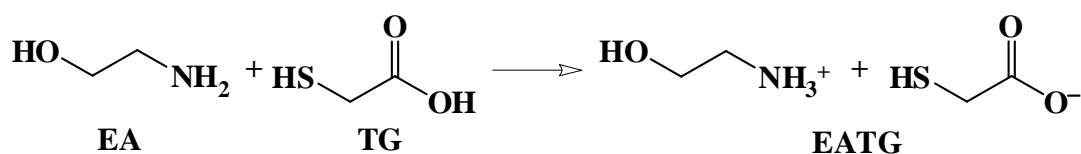
Problemer med svovlforbindelser, der udvikler svovlsyre, kendes ikke kun på fossiler, men også på fund som er udgravet efter mange års opbevaring i iltfattige miljøer. Et af de mest kendte eksempler er det svenske kongeskib *Vasa*, som sank på sin jomfrurejse i 1628. Efter at have ligget begravet i dynd 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 konserveratorer og kemikere kæmper en indædt kamp for at bevare skibet [26, 27].

Som det fremgår af den første reaktionsskema, kan

pyritsyge enkelt forhindres ved at fjerne ilt og vand. Førstnævnte er dog ikke hensigtsmæssigt i museumsammenhæng, hvor man ønsker betalende gæster, og opbevaring i iltfrit miljø anvendes kun for særlige kulturarvs-genstande, som f.eks. den amerikanske uafhængighedserklæring fra 1776, som opbevares i mørke i en atmosfære af argon.

Kontrol af den anden parameter, som er nødvendig for oxidationen af pyrit, nemlig vand, er derfor den eneste mulighed for at kontrollere pyritsyge. For helt at undgå dannelse af vandfilm på overfladen af en genstand kræves at den *relative fugtighed*, RH, holdes under 55 %. Dette tal er desværre kun gældende for såkaldte rene overflader, idet tilstedeværelsen af hygroskopiske salte såsom jern(II)sulfat-vand(1/7) kræver en RH på under 30 % for at undgå dannelse af vandfilm. På de fleste museer forsøges der i dag ved hjælp af klimaanlæg at holde RH på ca. 50 %. Dette kan dog være vanskeligt på dage med mange besøgende, særligt i regnvejr, når de bærer regnvåd

Boks 2. Reaktionen mellem EA og TG



tøj – og dette sker jo ikke sjældent, da regnvejr inviterer til museumsbesøg.

Fossiler eller genstande, som lider af pyritsyge, kan behandles ved at fjerne syren, hvilket bl.a. har været forsøgt med ammoniakopløsning. I dag anvendes til fossiler en metode, hvor både svovlsyre og jernsalte fjernes samtidigt. Dette gøres ved hjælp af liganden *thioglycolsyre* (sulfanyleddikesyre), 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* (2-aminoethan-1-ol), EA, hvorved hydronoverførsel finder sted (se reaktionen i Boks 2 ovenfor), og evt. fordampning af TG forhindres [28, 29]. Rent praktisk anvendes en opløsning med ca. 5 % (w/w) EATG (ethanolammoniumthioglycolat) 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.

Behandlingen af pyritsyge foregår ved at neddykke fossilerne i EATG-opløsningen. Herved kan dannelse af et intensivt violet jern(III)-kompleks iagttages. Efter ca. 20 minutter tages fossilet op,

og behandlingen gentages, indtil der ikke længere dannes violet farvede komplek-

ser. Efter endt behandling kommes fossilet i ethanol for at fjerne vand. På grund af



Figur 7. Fossiler

Billede af den fossile ryghvirvel fra en ikke-identificeret haj, som levede i Eocæn for 56-34 mio. år siden og blev fundet i London-leret. En hajtand fra Ø. Kridttid. Tandens er mere end 65 mio. år gammel og fundet i Erfoud i Marokko. En ammonit (uddød blæksprutte med skal) fra N. Kridttid, dvs. ca. 100 mio. år gammel, fundet på Madagaskar, samt (øverst) behandling af pyritsyge hvor den violette kompleksdannelse kan iagttages. Bemærk syreangrebet på etiketten. ©Kunstakademiets Konservatorskole.

den intense violette farve af jern(III)thioglycolatkomplekserne kan EATG-opløsning også benyttes til spottest af jern(III) i f.eks. okker.

På Figur 7 ses et billede af den fossile ryghvirvel fra en ikke identificeret haj, som levede i Eocæn for 56-34 mio. år siden, og blev fundet i London-leret. Endvidere en hjatand fra Ø. Kridttid. Tandten er mere end 65 mio. år gammel og fundet i Erfoud i Marokko. Endelig en ammonit (uddød blæksprutte med skal) fra N. Kridttid, dvs. ca. 100 mio. år gammel, fundet på Madagaskar, samt behandling af pyritsyge hvor den violette kompleksdannelse kan iagttages. Bemærk syreangrebet på etiketten.

Kontakt forfatterne

Kim Pilskjær 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

Konservatorskolen
Det Kongelige Danske Kunstakademi
Esplanaden 34
1263 København K.
www.kons.dk

Ordforklaringer

Autenticitet: Ægthed, oprindelighed

Bindemiddel: Den karakteristiske bestanddel i maling eller lak. Oliemaling har således olie som bindemiddel, acrylmaling acryl osv. Bindemidlet sammenbinder malingens forskellige bestanddele såsom pigmenter og fyldstoffer.

Farvesnit: Mikroskopisk tværsnit af farvelag

Karnation: Hudfarvet maling

Konservering: Bevarende indgreb til stabilisering af nedbrudte genstande, efterfølgende behandling kan være restaurering, se dette

Mikroskop FTIR-ATR (Fourier transform infrared – attenuated total reflectance): En

prøve udsættes for infrarød stråling, og den reflekterede stråling kan bruges til at analysere prøvens kemiske sammensætning.

Oldsagskommissionen: Den kongelige Commission for Oldsagers Opbevaring af 22. Maj 1807, nedsat med henblik på etablering af et nationalt, historisk museum, det nuværende Nationalmuseet.

<http://www.kulturarv.dk/fortidsminder/om-fortidsminder-og-diger/fredede-fortidsminder/historien/oldsagskommissionen/>

PIXE (particle induced x-ray emission): Når en stofprøve bestråles med protoner med høj energi, udsendes der røntgenstråling, som kan bruges til at identificere grundstofferne i prøven.

Polykromi: Af græsk poly = megen, mange og khrōma = farve, dvs. fler- eller mange-farvedhed

Restaurering: Komplettering og udbedring af skader på genstande, evt. tilbageførelse til oprindelig form, i maleri f.eks. retouchering, se dette

Retouchering: Af fransk re + touche = berøre igen, dvs. i malerikonservering at udbedre mindre skader og mangler i et farvelag

SEM-EDX (Scanning electron microscopy – energy-dispersive x-ray spectroscopy): En stråle af elektroner fokuseres på prøven, og der kan dannes billeder af prøvens overflade. Desuden emitterer prøven røntgenstråling, der kan bruges til bl.a. en kvantitativ bestemmelse af prøvens grundstofindhold.

Æg-tempera: Maling hvor æggeblomme, eller blomme plus hvide, udgør bindemidlet.

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.
- Madsen, H.B.: *Oldsagskommissionen og dens lærde naturvidenskabelige forbindelser*. Aarbøger for Nordisk Oldkyndighed og Historie 2007, København, Det kongelige nordiske Oldskriftselskab, 2010, p. 202-207.
- Groen, K.: *Perspectives on the evolution of science for art history and conservation, and its current state*. Paintings in the Laboratory. Scientific Examination for Art History and Conservation. Dissertation, <http://dare.uva.nl>
- Nadolny, J.: *A problem of methodology: Merrifield, Eastlake and the use of oil-based media in medieval English painters*. 14th Triennial Meeting. The Hague, 12.-16. September, 2005: preprints. 2005, p. 1030-1032.
- Skelton, R.A., Marston, T.E., Painter, D.: *The Vinland Map and the Tartar Relation*. New Haven Yale University Press, 1995.
- Larsen, R. and Sommer D.V.P.: *Facts and Myths about the Vinland Map and its Context*, Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung **2** (2009) 196-205.
- Donahue, D.J. et al.: *Radiocarbon Dating of the Vinland-Map Parchment* Radiocarbon **44** (2002) 45-52.
- Olin, J.S.: *Evidence That the Vinland Map is Medieval* Anal. Chem. **75** (2003) 6745-6747.
- Towe, K.M.: *The Vinland Map Ink is NOT Medieval* Anal. Chem. **76** (2004) 863-865.
- Clark, R.J.H.: *The Vinland Map - Still a 20th Century Forgery* Anal. Chem. **76** (2004) 2423.
- Henchman, M.: *On the Absence of Evidence That the Vinland Map is Medieval* Anal. Chem. **76** (2004) 2674.
- Graham, R.: *Vinland: In Inky Controversy* Anal. Chem. **76** (2004) 407-412.
- Brown, K.L. and Clark, R.J.H.: *Analysis of Pigmentary Materials on the Vinland Map and Tartar Relation by Raman Microprobe Spectroscopy* Anal. Chem. **74** (2002) 3658-3661.
- Edwards, H.G.M. et al.: *Anatase - a pigment in ancient artwork or a modern usurper?* Anal. Bioanal. Chem. **384** (2006) 1356-1365.
- På sporet af FARVEN – Forskningsprojekt om farven i antik skulptur, <http://www.glyptoteket.dk/farven> og www.glyptoteket.dk/trackingcolour.pdf
- Ward, G. (ed.). *The Grove Encyclopedia of Materials and Techniques in Art* Oxford, Oxford University Press, 2008. p. 521-525 og (Polychromy) www.oxfordartonline.com
- Balslev Jørgensen, L.: *Thorvaldsens Museum, symbol of fortolkning*. Meddelelser fra Thorvaldsens Museum 1970. pp. 7-15
Thygesen, A.L. *Lidt om Baggrunden for Thorvaldsens Museums polykromi*. En bog om kunst til Else Kai Sass. København, Forum, 1977. pp. 352-363.
Hartmann, S. (red.). *Dansk Kunstnerleksikon* Weilbach, Bd. 1. København, Munksgaard-Rosinante, 1994. (Bindesbøll, Michael G.)
- Collignon, M. *La polychromie dans la sculpture grecque*. Petite bibliothèque d'art et d'archéologie, Paris, Ernst Leroux Editeur, 1898.
- <http://www.glyptoteket.dk/tracking-colour2.pdf>
- Nielsen, A.N. og Østergaard, J.S.: (eds.) *ClassiColor - farven i antik skulptur* København, Ny Carlsberg Glyptotek, 2004.
- Wilkin, R.T. and Barnes, H.L.: *Formation processes of framboidalpyrite* Geochim. Cosmochim. Acta **61** (1997) 323-339.
- Folk, R.L.: *Nannobacteria and the formation of franboidal pyrite: Textural evidence* J. Earth Syst. Sci. **114** (2005) 369-374.

24. 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.
25. 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.
26. Sandström, M. et al.: *Deterioration of the seventeenth-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid* Nature **415** (2002) 893-897.
27. Fors, Y. and Sandström, M.: *Sulfur and iron in shipwrecks cause conservation concerns* Chem. Soc. Rev. **35** (2006) 399-415.
28. Cornish, L.: *The Treatment of Decaying Pyritiferous Material Using Ethanolamine Thioglycollate. The Conservation of Geological Materials* Geological Curator **4** (1987) 451-454.
29. Cornish, L. and Doyle, D.: *Use Of Ethanolamine Thioglycollate In The Conservation Of Pyritized Fossils*. Palaeontology **27** (1984) 421-424.

Forskrifter og opgave til undervisningsbrug

Jern-gallus blæk

Forskrift efter Peter Canneparius, professor i medicin i Venedig, 1660

- 3 dele galæbler
- 2 dele gummi arabicum
- 1 del jernvitriol (jern(II)sulfat-vand (1/7))
- 30 dele hvidvin

Galæblerne knuses groft i en morter, kommes i et bægerglas og tilsættes hvidvin. Sød rhinskvin kan med fordel anvendes pga. sukkerindholdet. Blandingen henstår i seks dage og omrøres en gang i mellem for at øge udtrækningen af tannin og gallussyre. Efter seks dage tilsættes gummi arabicum og jernvitriol; der omrøres jævnlige, indtil de to stoffer er opløst, hvorefter blandingen henstår i fire døgn. Der omrøres en gang i mellem det første par døgn. Herefter henstår blandingen for sedimentering af det knuste galæblepulver. Opløsningen dekanteres, og den dekanterede opløsning kan evt. centrifugeres eller filtreres for at fjerne bundfald.

Til at skrive med blækket kan en fjerpen anvendes. Spidsen af en fjer skæres skråt og tilskæres herefter så det ligner spidsen af en fyldepen som ses på billedet. Pennen hærdes derefter ved at dyppe spidsen af fjerpenen nogle få sekunder i varmt sand, ca. 70 °C.



Æg-tempera

En æg-tempera kan fremstilles af 1 del æggeblomme tilsat 1 del vand. Når dette er grundigt rørt sammen har man bindemidlet æg-tempera.

Et pigment, f.eks. berlinerblåt, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, "fugtes" med vand. Dette gøres ved at anbringe pigmentet i en bunke i en petriskål. Der tilsættes nu vand lidt ad gangen, og der blandes grundigt med en spatel. Den færdige blanding – farvepasta – skal have konsistens som tyk yoghurt. Man må prøve sig frem, og blandingsforholdet er forskelligt fra pigment til pigment. Mål og vej, hvor meget du bruger undervejs, hvis du vil kende blandingsforholdet.

Til sidst blandes omtrent lige dele pigmentpasta med æg-temperabindemidlet, og man er klar til at male, f.eks. på træ eller papir. Når malingen er tørret op, skal overfladen være fløjlsagtig, men det gør heller ikke noget, hvis overfladen er en lille smule blank. Sådanne holdt datidens malere af, at overfladen så ud. Hvis det er for mat, tilsættes lidt mere æg-tempera, og hvis det er for blankt tilsættes lidt mere af farvepastaen.

Beregning af svovlsyre i Vasa skibet

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

