

Frosset i Tid

Frysetørring af organiske, arkæologiske genstande.

undervisningskompendium



Udarbejdet af: Jeanette Mai Rathe, lærer på Langelands Efterskole
Med bidrag fra Bevaringscenter Fyn

Forord

Dette kompendium er tiltænkt hovedsagelig naturfagslæreren i udskolingen samt biologi, fysik- og/eller kemilæreren på STX eller anden videregående uddannelsesinstitution i forbindelse med et besøg af udstillingen: "Fortiden i Fremtiden – Frosset i Tid" på jeres lokale museum. Da kompendiet netop handler om kombinationen af naturvidenskab med humaniora, håber vi, at også historielærere og -klasser har lyst til få et indblik i hvordan naturvidenskab bruges i samspil med historieforskning og bevaring af den fysiske historie.

Materialet her vinkles særligt ift. fysik/kemi- og biologiundervisningen i udskolingen og på gymnasiet, samtidig er det set ud fra det praktisk orienterede arbejdsfelt som arkæologi og konservering er. Ideen er, at man som underviser plukker ud af stofmængden, så det passer med det pensum, man ønsker at gennemgå med sin klasse – kompendiet her kan bruges som en vej ind i flere forskellige sammenhænge og naturligvis kobles med det materiale, der ellers arbejdes ud fra i biologi og/eller fysik/kemi – eller historie.

God fornøjelse.



Asketræstallerken fra Svendborgs middelalder før og efter konservering.



Sko af oxselæder fra Nyborgs middelalder før og efter konservering.

1. Bevaring af organiske arkæologiske genstande.

1.1 Forudsætningerne: hvad vil vi opnå – og hvorfor er det vigtigt?

Konservering er et håndværk med kulturhistorie som omdrejningspunkt og skal både bidrage til at gøre kulturarven forståelig og at bevare den for eftertiden, så autentisk som muligt. Dertil er det ofte nødvendigt at bruge teknikker og metoder, som er baseret på avanceret teknologi og naturvidenskabelige principper. Bevaring af organiske arkæologiske genstande, som er yderst følsomme, er et fremragende eksempel herfor, da det kræver håndværksmæssig snilde, (natur)historisk viden, særligt apparatur og naturvidenskabelig forståelse i forening.

Men hvorfor er det så afgørende at vi samler disse kundskaber fra forskellige discipliner? Det skyldes, at vi både vil forstå og formidle historie via genstandene her og nu og på en og samme tid gemme dem til fremtidig forskning og udstilling.

Med moderne naturvidenskabelige analyser kan vi i dag ofte identificere materialer (fx gennem vedbestemmelse og røntgen- eller infrarødspektroskopi), undersøge deres alder (fx gennem kulstof-14-datering eller dendrokronologi) og oprindelsessted (fx gennem isotopanalyser). DNA-analyser kan afsløre arternes slægtskab og vise deres udbredelse på jordkloden, mikrobiologi belyser sygdomme og ernæring i tidligere tider.

Alt dette hjælper de historiske fag, med at finde frem til genstandenes betydning i den store historiske kontekst og fortælle til alle interesserede mennesker om udviklingen af verdens samfund igennem tiden: Hvornår begyndte man fx at holde husdyr? Hvem var de første folkeslag, der drev landbrug? Hvor fik man råstofferne kobber og tin fra til at fremstille metalredskaber i bronzealderen? Var man i stenalderen bevidst om hvilke træsorter egnede sig bedst til forskellige formål? Hvilke grupper handlede med hinanden, og over hvilke afstande? Hvorfor blev nogle samfund rigere end andre? Hvornår levede Egtvedpigen, og hvor kom hun fra? Og meget mere!

De teknologiske værktøjer som vi bruger til konservering af genstandene, er med til at sikre at alle de skrøbelige materialer, som ellers hurtigt ville forgå, både kan udstilles for museumsgæster og bevares for forskere i fremtiden, som vil have helt nye spørgsmål til tingene men også nye analytiske metoder til rådighed. Hvis tidlige

arkæologiske fund kun var blevet tegnet eller fotograferet og bagefter gået til, havde man heller ikke haft mulighed for at undersøge dem på ny med vores aktuelle muligheder!

Faktaboks

Det tidligste tekstil fundet i Europa stammer fra havet ved Tybrind Vig på Fyn, hvor der i den periode, som arkæologerne kalder Ertebølle-kulturen (5400-3900 f.Kr.), har ligget en boplads. Det drejer sig om to meget små stykker lavet af spundne linde-bast fibre med en teknik man kalder nålebinding. Stykkerne er dateret med kulstof-14-metoden til ca. 4200 f.Kr.

Konservering er altid et samspil imellem de genstande eller rettere de materialer, genstandene er lavet af og den behandling der foretages. I langt de fleste tilfælde forsøger konservatorerne at konservere genstandene så nænsomt som muligt, dvs. at de forsøger at bibeholde genstanden så intakt og naturtro som muligt, uden at udsætte den for konserveringsprocesser, der ændrer alt for meget på genstandens udseende, opbygning og struktur.

Frysetørring er en konserveringsproces. Den kan ikke anvendes på alle genstande eller materialer, men netop til vanddrukne arkæologiske materialer er metoden særdeles velegnet, ligesom den anvendes til f.eks. bøger m.v. der har været udsat for vandskade. For at kunne forstå hvorfor, er man i første omgang nødt til have et kendskab til de materialer, der skal konserveres. Det kan være genstande af organiske materialer som fx: træ, læder, reb, fletværk, tekstiler. I særlige tilfælde horn og knogler. Som konservator må man have indgående viden om disses opbygning eller anatomi, samt vurdere den nedbrydningsgrad de enkelte genstande befinder sig i, ift. de jordbundsforhold, de er fundet under.

Frysetørring er i dag den mest anvendte konserveringsmetode for vanddrukkent organisk arkæologisk materiale. For at kunne konservere denne type særligt udsatte genstande, må en konservator som udgangspunkt have indsigt i fysikkens, kemiens og biologiens verden. Faktorer så som materialebestemmelse, nedbrydningsgrad, molekylvægt, koncentrationer, viskositet, temperatur og tryk, er vigtige i forhold til valg af metode og konserveringsmateriale. Det betyder at man fx skal kunne lave, tjekke og beregne opløsninger af PEG – Polyethylenglykol – som er det imprægneringsmiddel, man i dag fortrinsvist anvender til formålet. Men også at man skal kunne styre frysetørringsprocessen og derfor maskinen, som skaber de rette fysiske betingelser. Alt det handler den følgende tekst om.

I dette kompendium kommer vi ikke i dybden med alle disse fysiske/kemiske og biologiske begreber, men vi får et overordnet blik ind i konservatorens verden og arbejde. Bagerst er vedlagt en kildeliste, som man kan gå på opdagelse i, hvis man skulle have lyst.

1.2 Vanddrukne genstande.

Hvad vil det sige, at en genstand er vanddrukken? Vanddrukne genstande er fund, der har ligget i vand i mange år, nogle gange hundredvis af år. Det kan være i bundlaget under en sø, å, mose eller hav, altså såvel ferskvand som saltvand. Det er langt fra sikkert, at søen, mosen eller åen fortsat er der, når man finder genstanden, men hvis genstanden fortsat er våd og ligger under anaerobe forhold, defineres genstanden som vanddrukken.



Figur 1 Lindow Man, frysetørret moselig fra England. Foto: Mike Peel

1.3 Aerob og anaerob nedbrydning.

Når man overhovedet finder organiske, arkæologiske materialer som: træ, læder, ben, reb, knogler, fletværk og tekstiler af enten dyre- eller plantemateriale, der har ligget i jorden i århundreder eller endda årtusinder, er det enten fordi, de har været opbevaret meget tørt, meget vådt eller meget koldt. Under normale omstændigheder ville det nemlig være forgået, netop fordi det er organisk materiale. Organisk materiale er en fælles betegnelse for noget der engang har været levende, så som dyr eller planter. En yderligere forudsætning for, at en genstand er bevaret er, at de rette livsbetingelser for aerob (iltrig) nedbrydning ikke har været til stede. Dvs. at de nedbrydere (detritivorer) som fx orme, snegle, mikroorganismer, svampe og bakterier, der normalvis nedbryder dødt organisk materiale, ikke har kunnet omsætte genstandene, fordi der har manglet den rette kombination af ilt, fugtighed og varme under nedbrydningsprocesserne.

Aerobe nedbrydningsprocesser foregår i mange komplekse trin gennem div. forgæringsprocesser, mikrobielle nedbrydningsprocesser og stofskifteprocesser (*redoxprocesser*) mv. På forenklet vis udtrykker vi dog den samlede proces som en **fuldstændig nedbrydning/forbrænding** af et organisk stof (her betegnet ved **CH₂O**) via ilt på følgende måde:



Når der mangler ilt i jorden, eller en genstand befinder sig i andet sediment, der er iltfrit, kan der naturligvis ikke foregå aerob nedbrydning men i stedet anaerob nedbrydning – omsætning af organisk materiale under iltfrie forhold. Denne nedbrydning er langt mere langsommelig end den aerobe, og her er det også helt andre nedbrydningsorganismer, der tager over. Det vil fortrinsvist være bakterier, som anvender: nitrat, mangan, metaloxider (fx jernoxider), sulfat, eller kuldioxid som iltningsmiddel, når de omsætter det organiske kulstof. Tilstedeværelsen af netop metaloxider, sulfat og kuldioxid kan ligeledes i sig selv have indflydelse på nedbrydningen af arkæologiske genstande, såvel organiske som ikke organiske. Også det må man som arkæolog og konservator tage med i betragtning, både når genstanden udgraves, og når den konserveres.

Faktaboks

Nogle gange er de eneste tegn på at der – fx i et skibsvrag – har ligget træ, tekstiler, reb eller lignende, at de er bevaret i korrosionen (rusten) fra metalgenstande der har været i nærheden af dem. Her ses reb og tekstil bevaret i jernkorrosion fra skibet Prinds Christian Frederik der blev sprængt i luften som følge af et slag med Briterne ved Sjællands Odde i 1808.



På vanddrukne genstande af organisk materiale, hvor der er en jern-komponent, ses jævnligt orange plamager. Disse skyldes at jernet er blevet opløst, har aflejret sig på læderet, og måske bundet sig kemisk til det organiske materiale. Det samme kan ske, hvis jorden er specielt jernholdig eller genstanden har ligget i forbindelse med jerngenstande.



Figur 2 Lædersål med jernplamager. Foto udlånt af A. Middleton/Historic England

Især vanddrukne træ-genstande kan være så nedbrudte at man som arkæolog og konservator er nødt til at lave et præparat; dvs. at man understøtter genstanden, mens den tages op for at kunne bevare den intakt, imens den løftes væk fra fundstedet.



Figur 3 Optagning af meget nedbrudt fragment af en stammebåd fra farvandet ved Ronæs Skov, Vestfyn.

Når man undersøger den nedbrydning samt de jordbundsforhold en genstand har været udsat for, kan betingelserne her ligeledes have ændret sig mange gange over tid. Fx kan der have været skiftende vandstand, der påvirker især pH-værdier, ledningsevne og derfor mobilitet af de salte der findes i jorden. Temperatur og tryk kan ligeledes have ændret sig. Disse faktorer har betydning for hastigheden af den anaerobe eller aerobe nedbrydning, men også for, om nedbrydningen øges eller går i stå i perioder.

Vanddrukkent organisk arkæologisk materiale kan nedbrydes på en sådan måde, at det ikke er let genkendeligt; det kan skifte både udseende og karakter, alt efter hvordan fundmiljøet har været og derfor hvor nedbrudt det er. Det kan også have mistet sin oprindelige form, fordi det er blevet mast af jordens vægt. Disse ændringer kan række fra at materialet "bare" skifter farve til det mørkere, til at det bliver fuldkommen opløst og kun ses som en "plet" med anden farve og struktur end den omliggende jord. Det der gør sig særligt gældende for vanddrukkent organisk materiale er, at vandet er med til at opretholde materialets struktur. Det er derfor meget vigtigt at fortsætte med at holde vanddrukne genstande vandmættede indtil de konserveres.

2. Andre vanddrukne organiske genstande end træ.

Når vi senere skal kigge på processerne som vi bruger for at konservere vanddrukne genstande, gør vi det med træ som eksempel, fordi det er det organiske materiale fra arkæologiske udgravninger, som er mest vanskelig at bevare og samtidig det hyppigste. Men læder, uldtekstiler, horn mm. er ligeledes skrøbelige og skal naturligvis også konserveres, hvis de skal kunne bevares.

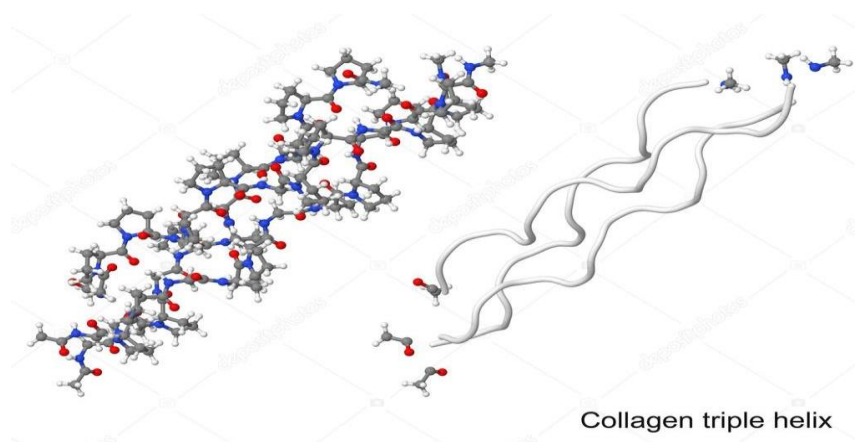
2.1 Opbygning og nedbrydning.

Råmaterialer som skind og uld skal først forarbejdes inden de kan blive til læder, garn, snor, osv.

Læder er forarbejdet skind fra lam, får, kvæg m.fl. Grunden til at læder er mere bestandigt end mange andre organiske materialer er at det er blevet garvet af mennesker nøjagtig for at gøre det mere holdbart.

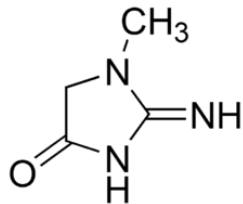
Derimod finder vi skind (ikke garvet læder) meget sjældent – bortset fra i moser, hvor en form for naturlig garvning finder sted, som man på samme måde ser det med moseligenes hud. Læder er lavet af den type protein der hedder **kollagen**.

Ben, hjortetak og elfenben består også af **kollagen** (jf. figur 4), men det er her indbygget i en grundstruktur af uorganisk kalcium kaldet **hydroxyapatit**; grundstrukturen i tænder og knogler. Ens for tænder, negle og elfenben er, at disse opstår som "lag på lag" strukturer. Tænder, negle og elfenben er dermed et lamineret materiale, der vokser i længden/ højden og ovenpå og udefter.



Figur 4 Kollagen molekyle.

Uld består, ligesom horn fra kvæg, af proteinet: **keratin** (jf. figur 5). I horn vokser det ud over en kerne, som en tynd hinde/skede, der komprimeres. Selvom horn er hule, er de solide. Keratin nedbrydes relativt hurtigt, ligegyldigt om det ligger vanddrukkent eller i jord, ligesom det gør sig gældende for skind.



Figur 5 Keratin.

Tekstiler lavet af forarbejdet uld findes derfor sjældnere end genstande lavet af fx læder, men de findes bl.a. fra bronzealderens egekistebegravelser.

Silke er dannet af to andre proteiner, hovedsagelig det fiberagtige fibroin og det klistrede sericin.

Faktaboks

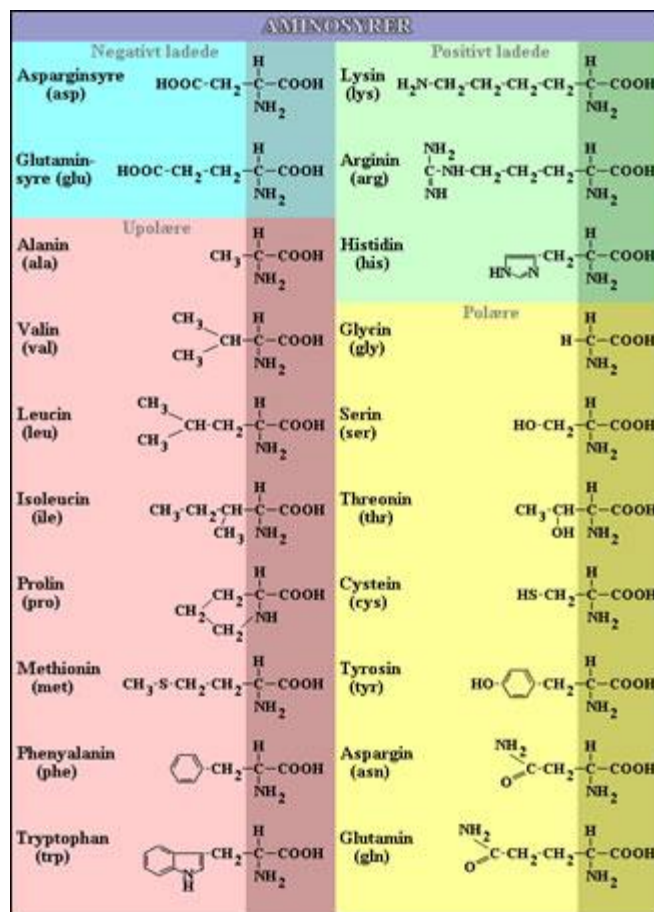
De tidligste silketekstiler i Danmark stammer fra vikingetiden. Fra en stormandsgrav dateret til 970 e.Kr. fra Mammen ved Viborg er bl.a. fundet to manchetarmbånd, brikvævet i silke.

2.2 Kort om proteiner.

Proteiner er store makromolekyler, der er opbygget af aminosyrer som perler på en lang snor. Aminosyrerne er bundet sammen via peptidbindinger og danner en polypeptidkæde. Proteiner er helt essentielle komponenter for alt levende. De deltager i alle cellulære processer, og fungerer som biologiske byggesten og som enzymer (katalysatorer) for de kemiske reaktioner, der foregår i alle levende organismer.

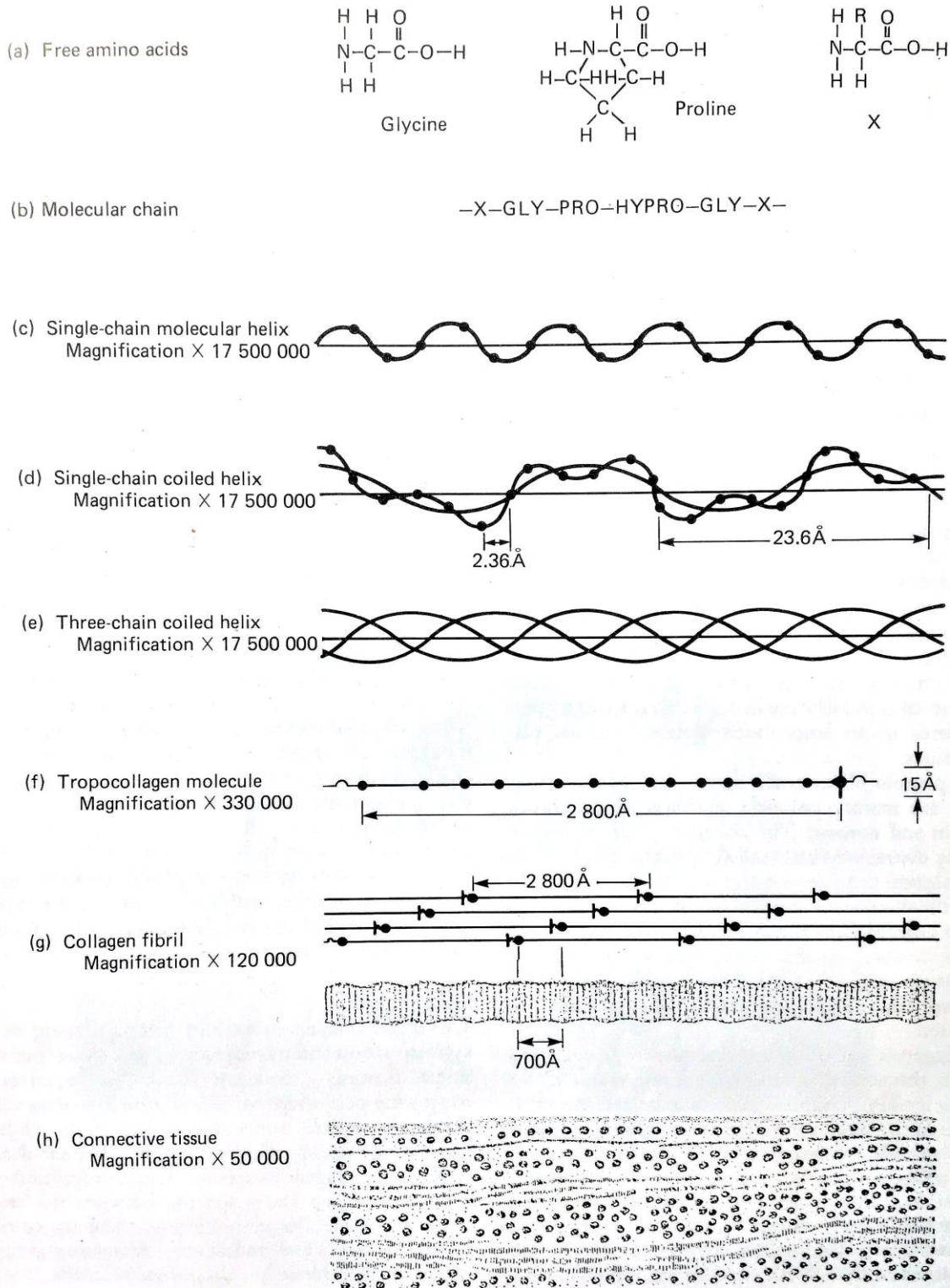
Ligesom i skind, er proteiner som nævnt også byggestenene i horn, tænder, knogler, hår og elfenben. Proteiner findes i uendelig mange udgaver og kombinationer af aminosyrer, med alt fra nogle ganske få aminosyrer til adskillige tusinde.

Der findes faktisk kun 20 forskellige aminosyrer, men disse kan naturligvis sættes sammen på uendelig mange måder og dermed danne udgangspunkt for de allermest avancerede proteiner.



Figur 6

Kollagen er karakteristisk ved at indeholde ca. 30 % glycin og ca. 10 % prolin og 10 % hydroxyprolin; forskellige slags aminosyrer. Som det kan ses i figur 6, er aminosyrerne positivt eller negativt ladet. Dette samt den måde aminosyrerne er placeret i forhold til hinanden og i fibriller, giver materialet nogle bestemte kemiske og fysiske egenskaber, der gør at det er fleksibelt og at vand eller garvestof kan binde sig til det. Ca. 60 % af det vand kroppen indeholder er koncentreret i ens skind!



Figur 7

(Fra Gross J. i Pearson C. 1987. S.40)

2.3 Nedbrydning af kollagen- og keratin-baserede materialer.

De fleste genstande af skind, hår eller læder vil – ligesom træ – til en vis grad have været udsat for aerob nedbrydning inden omgivelserne ændrer sig og bliver iltfri og vanddrukne.

Læder er som udgangspunkt stabilt indenfor en pH-værdi der er sur til neutral (3-6). Garvning af læder beskytter det delvist mod mikroorganismer. Men den vandopløselige del af garvestoffet vil blive "vasket ud" af læderet i jorden. Over tid vil de snoede fibre og mikrofibre blive opløst både på langs og på tværs af molekylet. Dette går hurtigere i både skind og uld, da begge ikke vil være beskyttet af garvning.

Faktaboks

Vi ser dog både skind og uld fra jernalderen bevaret i moser. Det skyldes at der i moserne er naturligt forekommende stoffer, der har en garvede effekt. I gravhøjene fra bronzealderen, hvor der har eksisteret et helt specielt iltfattigt miljø, er bl.a. uldklæderne og hår bevaret, som her ved Egtvedpigen.



Når læder, skind eller uld lufttørres, vil man ofte se tab af små fiber-stykker, når man efterfølgende håndterer det. Det er blevet sprødt. Især læder vil samtidig ofte være stift og krympet, fordi fibre trækker sig sammen, når vandet fordamper fra strukturen.

2.4 Analyser af læder.

Ligesom man kan finde ud af hvilken slags træ en genstand er lavet af ved at se på strukturen under mikroskop kan man bruge en lignende metode ift. læder. Hårene der sidder i skindet, er placeret forskelligt alt efter hvilket dyr, skindet kommer fra. Hvis det øverste lag skind findes, kan man derfor vha. hårmønstret identificere dyret.

Eksempler:



Figur 8 Får (Foto Jannie A. Ebsen)



Figur 9 Ged (Foto Jannie A. Ebsen)



Figur 10 Kalv (Foto Jannie A. Ebsen)

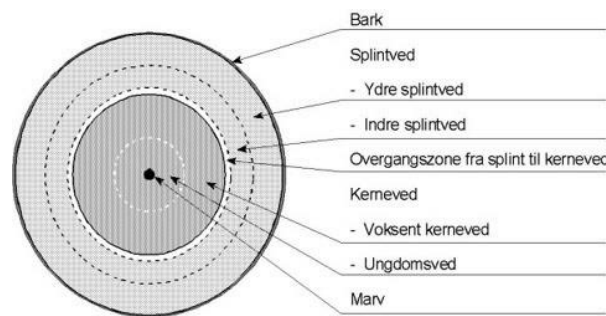


Figur 11 Rådyr (Foto Jannie A. Ebsen)

Hvis der ikke er noget hårmønster, er der andre muligheder for at finde ud af, hvilket dyr skindet stammer fra. En relativ ny metode som kan bruges i disse tilfælde, er ZooMS (Zoologisk masse-spektroskopi), der dog kræver avanceret udstyr. Ved hjælp af ZooMS er det muligt via små variationer i rækkefølgen af aminosyrernes sammensætning at differentiere mellem dyrearter.

3. Vanddrukkent arkæologisk træ

3.1 Træets opbygning



Figur 12

For at kunne bevare vanddrukkent arkæologisk træmateriale er det nødvendigt at vide noget om træets opbygning samt dets fysiske og kemiske egenskaber.

Træ klassificeres i tre typer:

- **1) Løvtræ** (dicotyledons) fx egetræ, elm, piletræer og bøgetræer
- **2) Nåletræ** (blødt træ – coniferales), fx fyrretræ, gran og andre nåletræer samt lærke-træer.
- **3) Træ-lignende arter** (monocotyledons) – palmer, bambus og bregner mv.

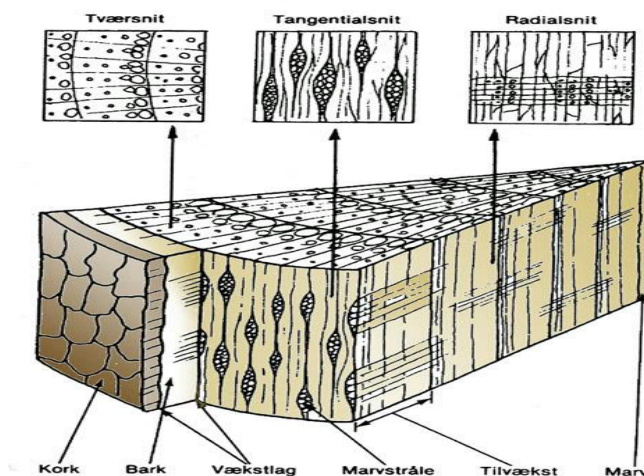
Løvtræ består af mange, lange celler kaldet: fibertrakeider (fiberstrukturer, vandrørsceller), der ligger tæt forbundet med perforationer mod hinanden (permeable åbninger) og i bundter.

I nåletræ er cellerne længere og vender mod hinanden, men cellerne er ofte blændet af i begge ender og ligger ikke i fiberstrukturer (bundter) men er enkeltvist forbundet. Dette gør træet mere blødt.

Alt træ er opbygget af to forskelligt orienterede cellesystemer – det aksiale og det radiale system. Generelt består alt træ af mange forskellige typer af celler, som alle er hule og indbyrdes forbundet, som et rørsystem, via porer og perforationer*.

- 1) **Det aksiale system:** alle de celler, der ligger i stammens eller grenenes længderetning. Dette system giver træet styrke og bruges til transport af vand.
- 2) **Det radiale system:** disse celler står vinkelret på de aksiale celler, og starter fra stammens/grenenes midte og strækker sig ud til endefladen, vinkelret på det aksiale system. Dette system bruges til transport af næringsstoffer.

*Perforationer er en type membraner, der altid er helt åbne imellem alle karcellerne (grundcellerne) i træet, i modsætning til porer, der er semipermeable membraner, dvs. delvist åbne membraner. Disse membraner opfører sig som en si, der kun lader meget små molekyler som fx H_2O , CO_2 , O_2 , $C_6H_{12}O_6$ og forskellige andre små næringsstoffer trænge igennem. Disse porer findes mellem alle træets øvrige celletyper.

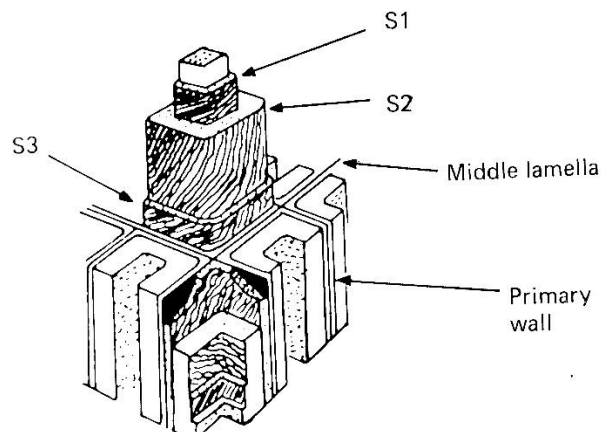


Figur 13

Selv om den grundlæggende opbygning er den samme for alt træ, er der stor forskel på cellernes udseende, opgaver og indbyrdes organisation i de forskellige træsorter. I træsorter som løvtræer, er der fx langt flere forskellige celletyper end hos fx nåletræerne, og løvtræernes celler er også langt mere specialiserede. Dette giver nogle ved-anatomiske forskelle imellem disse to trætyper, og det er bl.a. noget af det man som arkæolog og konservator kigger efter under mikroskopet, når man laver vedbestemmelse, altså identificerer hvilken træsort en genstand er lavet af.

Træs celler er firkantede, hårde planteceller bestående af vægge med en indre cellulær struktur ligesom alle andre planteceller.

Mellem to planteceller i et træ er der altid en midtamel, som er permeabel for særlige små molekyler som: O_2 , $C_6H_{12}O_6$, CO_2 osv. En træ-celle består af to hovedafsnit – primærvæggen og sekundærvæggen som yderligere er opdelt i tre forskellige vægge; S1/S2/S3.



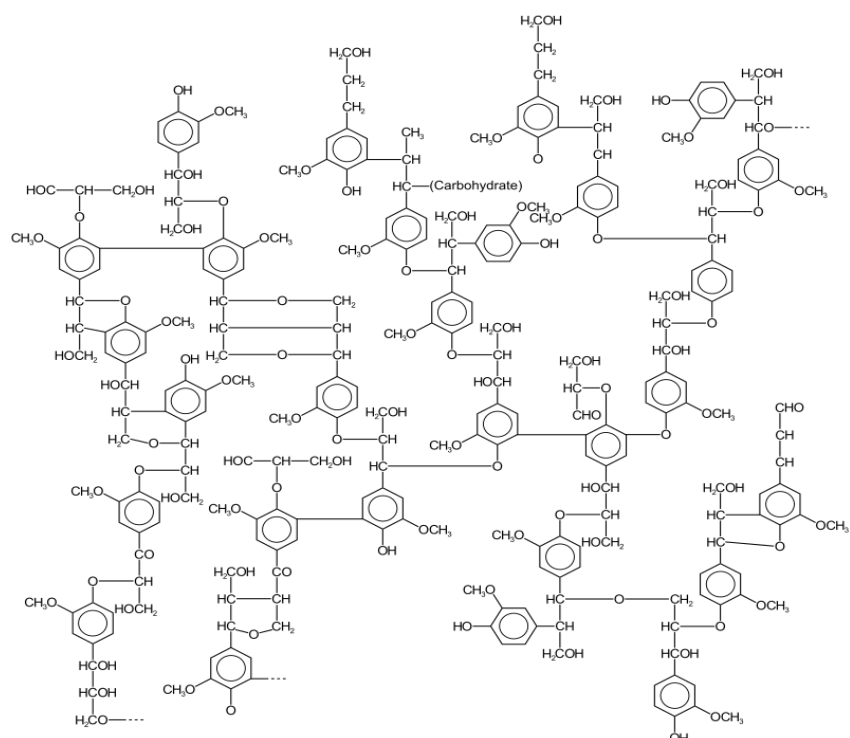
Figur 14

(Fra Grattan D.W i Pearson C. 1987)

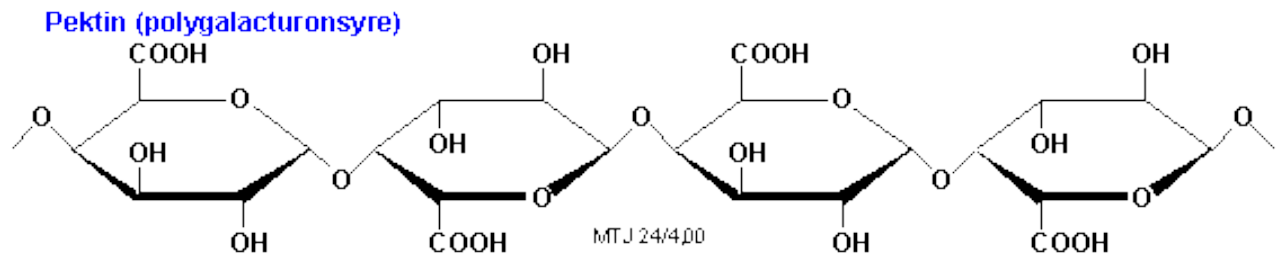
Midtamellet: består hovedsagelig (90%) af polymeren: **lignin (phenylpropanol-enheder)**, samt stivelsen: **pektin (polygalacturonsyre derivater)**. Lignin er endnu ikke fuldstændigt klarlagt, men der er tale om et meget forgrenet makromolekyle (stort molekyle)

Lignin →

Figur 15



Pektin



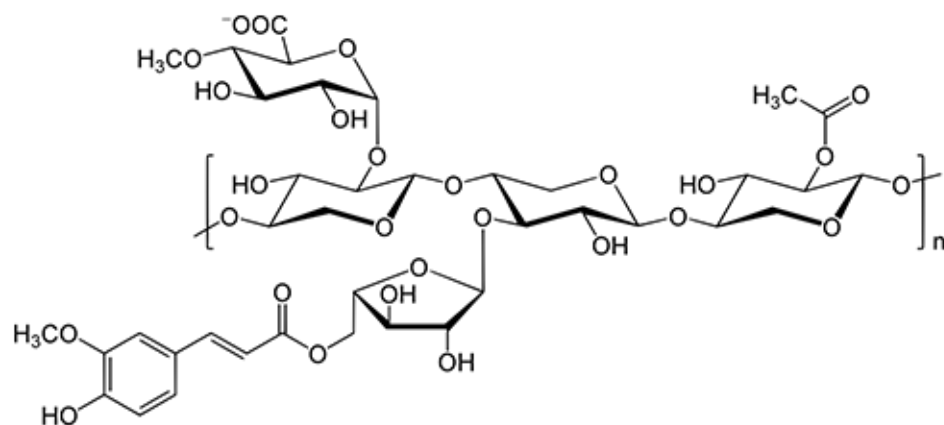
Figur 16

Lignin og pektin i planter og træer, kan opfattes som "cementen i bygnings-værket".

Primærvæggen består af: lignin og pektin men også en stor del hemicellulose (små polysakkarider med normalt 50 – 250 sukkerenheder).

Hemicellulose

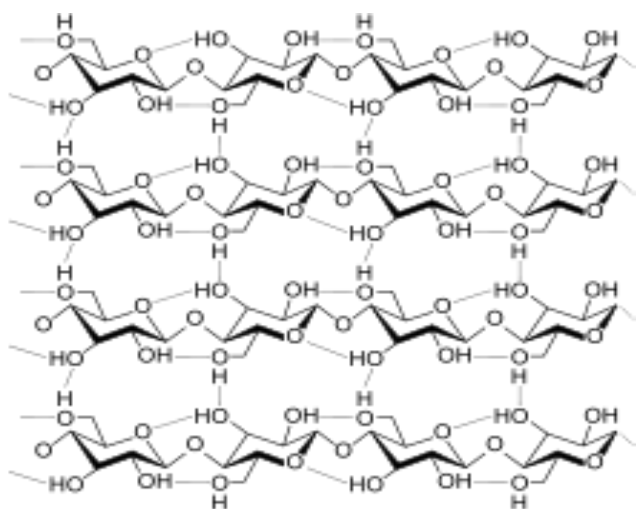
Figur 17



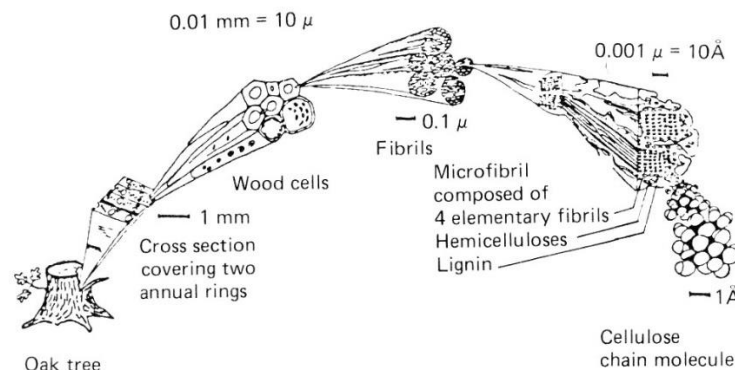
Cellulose

Makromolekyler med op til 12.000 sukkerenheder.

Figur 18



Cellulosen binder sig i mikrofibriller – når mange mikrofibriller går sammen i "bundter", danner de samlet en såkaldt fibrilstruktur – makrofibriller.



Figur 19

(Efter Hoffmann P. i Pearson. C. 1987. s.59).

Sekundærvæggen består af: stort set de samme kemiske byggesten som primærvæggen, dog i nærmest det modsatte mængdeforhold: 70% cellulose og 5 % lignin. Derfor er cellevæggene i de tre sekundærvægge også meget tykkere end i primærvæggen.

Hygroskopiske stoffer: cellulose, hemicellulose, lignin og pectin er det man kalder hygroskopiske stoffer. Dvs. at de meget let optager og binder en hel del vand (nærmest som en svamp).

Opsummering: Træ er opbygget af celler med cellevægge, bestående af forskellige hydrofile makromolekyler, der er bundet sammen i krystallinske*- og/eller amorfe* strukturer.

Fordeling af tørstof i træ er typisk på: 70% lignin, 20% hemicellulose, pectin samt 10% cellulose.

***Krystallinske strukturer:** krystaldannede strukturer, hvor atomerne og molekylerne ligger i en særlig/bestemt orden ift. hinanden.

***Amorfe strukturer:** uregelmæssige strukturer, hvor de enkelte atomer og molekyler synes at ligge helt tilfældigt.

3.2 Nedbrydning af vanddrukkent træ og plantemateriale.

Arkæologiske tekstiler kan også være plantebaserede og består derved af plantefibre (cellulose, ligesom i træ). Nedbrydningen af disse svarer derfor til processen som foregår i træ, det går bare hurtigere, fordi materialerne er blødere. Det man finder arkæologisk fra forhistorien, er sjældent hele plantebaserede tekstilstykker, men mindre stykker eller spor af tekstiler af især hør, men fx også af brændenælde og hamp. Fra byernes middelalderlag dukker der tiere, hvis ikke hele, så større stykker tekstiler op. Blandt andet er der fra Nyborg en fin hørdug eller håndklæde.

Nedbrydning er hurtigere under vanddrukne forhold når der er ilt til stede, da det giver livsbetingelser for insekter, muslinger, svampe og bakterier der lever af organiske materialer, mens vandopløselige dele af materialerne også nedbrydes hurtigt. Man kender det fra skibsvrag: Den del der har ligget over havbunden er gået tabt, mens den der har ligget under, er bevaret.

Under iltfattige vandmættede forhold er nedbrydningen stadig i gang, dog meget langsommere. Her er det især særlige bakterier der er på spil. Genstande vil ofte se intakte ud, når man finder dem, fordi vand fra omgivelserne har udfyldt de "huller" der er opstået som følge af nedbrydning.

Vanddrukne arkæologiske genstande lavet af træ og andre planter vil altså typisk have været udsat for både aerob og anaerob nedbrydning, og man finder også tit spor efter begge dele.

Hvis træet har ligget i havet, kan man se nedbrydning forårsaget af en eller flere af de følgende:

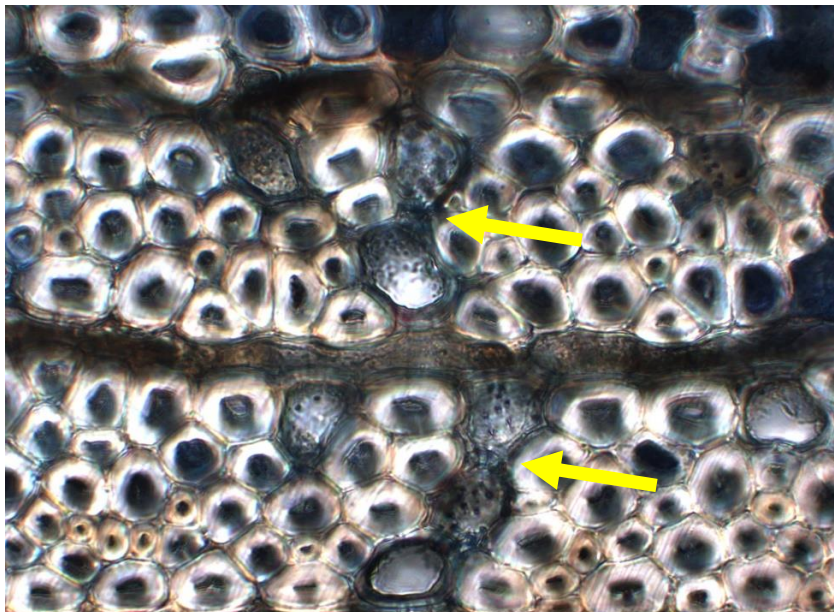
1. Muslinger, især pæleorm, der borer sig ind i træet og ofte efterlader synlige huller.
2. Svampe og både aerobe og anaerobe bakterier.
3. Ålegræs.



Figur 20 Skibsvrag angrebet af pæleorm. Foto Svenja Weise

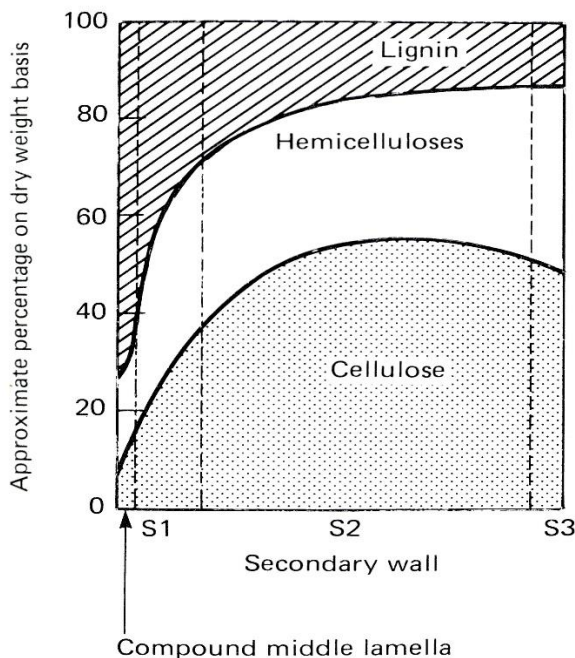
”På land” ses træ (og andre organiske materialer) ofte bevaret ved by-gravninger, hvor flere hundrede års skrald har resulteret i dybe kulturlag der er vandmættede, hvor nedbrydningen til en start har været aerob, men som lagene er blevet tykkere er forholdene blevet anaerobe. Under disse forhold ses især angreb fra svampe, der har været aktive under de aerobe forhold samt resultaterne af både aerobe og anaerobe bakteriers aktivitet.

I vådområder som moser, kan padderoækkerødder gøre skade på trægenstande.



Figur 21 Træcellestruktur angrebet af tunnelbakterier. Foto David Gregory

Mikroorganismerne angriber tit membraner i cellevæggen, især det cellulose-rigeste S2 lag i den sekundære cellevæg.



Figur 22

(Fra Panchin A.J og Zeeuw C. i Pearson C. 1987. s. 59)

Først fjernes hemicellulosen, der ikke er så fast bundet i strukturen som cellulosen. Samtidig fritlægges cellevæggens fiberstruktur, så cellulose er lettere at angribe. Den mest tilgængelige og svagest til strukturen knyttede cellulose står derefter for tur. Dette resulterer i en differentieret nedbrydning af cellulosen idet de amorfte områder "strippes" og cellevæggen mister styrke. Nedbrydning af cellulosen vil resultere i en udtynding af de hydrofile molekylenetværk der er med til at give cellevæggene styrke. Samtidig skabes frie polære grupper der ved udtørring crosslinker så træet skrumper.

3.3 Identifikation af træsorter

Nu da vi har fået kendskab til træets fysiske og kemiske egenskaber, og er blevet introduceret til det der på konservatorsprog kaldes nedbrydningsfaktorerne (skadevolderne), kan vi bruge denne viden til at finde ud af mere om træet; vi laver nogle naturvidenskabelige analyser.

Selvom analyserne tager afsæt i naturvidenskabelige metoder, kan de bruges til at blive klogere på genstandes kulturhistorie. De bruges også som hjælp til at vurdere, hvor nedbrudte træet er og hvordan genstandene bevares bedst muligt.

Nogle analyser så som bestemmelse af en træsort kan bruges til begge dele.

Identifikation af en træsort kaldes også vedbestemmelse. Ved at se på træets vedstruktur er det muligt at finde ud af, hvilken træsort en genstand er lavet af.

Da arkæologisk træ ofte har ændret farve og er nedbrudt kan det være svært at genkende umiddelbart ud fra sit ydre, fordi overfladerne er mest udsatte, og derfor også mest påvirkede af omgivelserne. Men man kan udtage prøver og se på dem under mikroskop. Man udtager gerne tre prøver på steder, hvor træets cellestruktur er forskellig, så man på den måde har flere træk der er specifikke for en given træsort: En tværsnitsprøve, en radial prøve og en tangential prøve. Man søger at udtage prøven, så det ikke efterfølgende skæmmer genstanden.



Figur 23 Prøve fra planke fra jernalderbrønd til vedbestemmelse under mikroskop.

Hvis træet er meget nedbrudt, kan det være meget blødt. For at lette udtagningen kan man om muligt fryse træet. Prøven skal være så tynd som muligt for at man kan se den i gennemlysningsmikroskopet. Mange bruger et barberblad til at udtage den. Når man har udtaget prøverne, kan man begynde at lede efter de forskellige karakteristiske strukturtræk. Der findes flere gode opslagsværker med beskrivelser og billeder, som man kan sammenligne sine prøver med. Prøven i figur 23 er egetræ.

3.4 Metoder til at bedømme nedbrydningsgraden af vanddrukkent træ.

Vedbestemmelse bruges ikke kun i kulturhistorisk øjemed, men kan også bruges når man vil vide hvor nedbrudt noget træ er.

Vægtfylde-bestemmelse og nedbrydningsgrad

Forskellige træsorter har forskellig masse- eller vægtfylde. Når træ nedbrydes, bliver dets vægtfylde mindre, og man kan derfor beregne nedbrydningsgraden af en genstand, hvis man kender træsorten og derfor kan sammenligne vægtfylden af ikke nedbrudt træ og af det nedbrudte træ. Vi beregner det med baggrund i Archimedes' lov, der siger, at når et legeme helt eller delvis nedsænkes i en væske, taber det lige så meget i vægt, som den fortrængte væskemængde vejer. Archimedes var en græsk fysiker og matematiker, der efter sigende opdagede dette da han for ca. 2200 år siden lagde sig i badet, og vandet i badet derfor steg.



Figur 24 Vægten af vanddrukken træprøve i vand og efter ovntørring

Vægtfylde = $\frac{\text{ovntørret vægt}}{\text{vanddrukken vægt}}$

$$0,09\text{g/cm}^3 = \frac{1,46}{15,39}$$

Ovenfor ses en prøve fra en stammebåd af meget nedbrudt lindetræ. Frisk lindetræs vægtfylde er $0,56\text{ g/cm}^3$

Man kan også beregne det der hedder the maximum moisture content (MC). I stedet for at beregne hvor meget fast stof der er tilbage, beregner man hvor meget væske eller rettere vand der er i træet. Ideen er, jo mere nedbrudt materialet, des mere vand er der plads til i strukturen.

$$MC \% = \frac{\text{vanddrukken vægt} - \text{ovntørret vægt}}{\text{ovntørret vægt}} \times 100$$



Figur 25 Vægten af vanddrukken træprøve før og efter ovntørring

$$968 \% = \frac{15,48 - 1,45 \times 100}{1,45}$$

Prøven fra stammebåden hører til i klasse I, altså den klasse hvor træet er mest nedbrudt.

Der er lavet et klassificeringssystem, bestående af tre klasser:

Klasse I: Materialet indeholder (> 400% vand). Mest nedbrudt.

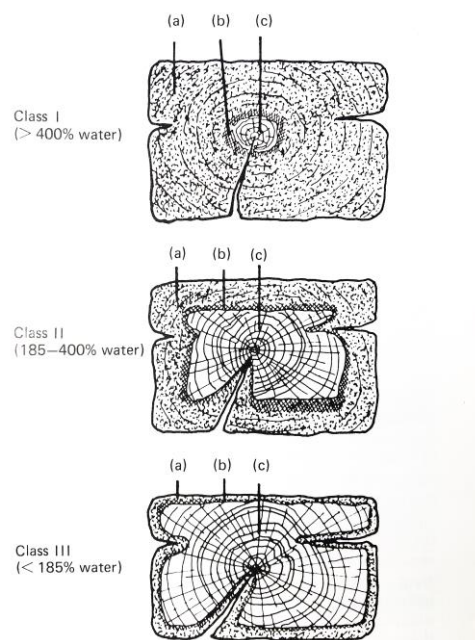
Klasse II: Materialet indeholder (185-400% vand).

Klasse III: Materialet indeholder (<185% vand/fugt). Mindst nedbrudt.



Figur 26 Prøve udtaget til dendrokronologisk datering af egeplanke fra jernalder-brønd.

På billedet i figur 26 kan det ses at splintveddet (det lysebrune til højre) er del af en zone, der også er rundt om resten af planken som en rand; svarende til "a" i figur 27. I midten er kernen, en anden zone, som er mindre nedbrudt, "c" i figur 27. Mellem disse to er der en smal zone "b", der især kan ses nederst. Dette stykke træ klassificeres som Klasse II jf. figur 27.



Figur 27

(de Jong J. Tegnet af Grattan D. efter Christensen B.B. i Pearson C. 1987).

De ovenstående metoder kræver dog at man kan udtage en prøve, da metoderne er destruktive fordi træet skal tørres. Det er dog langt fra altid muligt at udtage en prøve, så derfor bruger man også andre metoder.

Når der udtages prøver til analyse, skal man bestræbe sig på, at det område man tager prøven fra, så vidt muligt er repræsentativt for den egenskab eller problematik man vil undersøge. Det er derfor nogle gange en god ide at udtage mere end en prøve. Man kan med fordel inden man udtager prøver lave nåletesten, som er beskrevet nedenfor. Den kan give en god idé om hvor dybt i strukturen træet er nedbrudt.



Figur 28 Tværsnit af egetræsbrøndplanke.

Da nedbrydningsgraden af planken i figur 28 skulle bestemmes, blev der først lavet en simpel nåletest. Den havde vist at det yderste lag til venstre, splintveddet, i billedet var meget mere nedbrudt end resten. Derfor blev der taget to prøver: En af splintveddet og en af kernen. Det vidste sig at splintveddet havde en vægtfylde på $0,09 \text{ g/cm}^3$, det samme som det nedbrudte lindetræ, mens kerneveddet havde en vægtfylde på $0,30 \text{ g/cm}^3$. Frisk egetræ har en vægtfylde på $0,67 \text{ g/cm}^3$.



Figur 29 Tørret egetræsbrøndplanke. Splintveddet til venstre er skrumpet helt ind.

Hvis man ikke kan udtage en prøve, er der andre måder at vurdere hvor vandmættet træet er og derfor dets nedbrydningsgrad.

Nåleprøve

Man kan i de tilfælde også lave en nåleprøve. Her stikker man en nål ind i træet med et ensartet tryk til man mærker modstand. Derefter måler man, hvor dybt man kunne stikke nålen ind i træet uden større modstand. Dybden på dette giver en indikation på, hvor nedbrudt træet er.

Profilobservationer

En anden, men mere eller mindre destruktiv metode, der kan vise noget om nedbrydningsgraden, er at se på træstrukturen i profil. Dette kan bl.a. gøres i forbindelse med udtagelse af prøver til dendrokronologisk analyse. (En metode til at datere egetræs alder).

Den samme teknik kan bruges på meget mindre skala, nemlig ved at udtage en tynd skive med et barberblad, og undersøge den under mikroskop som allerede beskrevet.

3.5 Naturlig tørringsproces ved vanddrukkent træ.

Der kan typisk ske to forskellige processer, når man tørrer vanddrukkent træ uden forudgående konservering:

- 1) Cellehulrummene i træet kolliderer. Træet er ofte helt ødelagt.
- 2) Cellevæggene skrumper ind/tørrer ud. Vandet forsvinder og træet svinder ind.

Årsagen findes i reaktionen mellem cellevæggene og vandet, når det fordamper.

Cellerne i træ fungerer som meget tynde, hydrofile ("vandelskende") rør. Det betyder, at vandmolekylerne nemt kan binde sig til de polære cellevægge gennem hydrogenbindinger. Vandmolekylerne vil derfor på den ene side tiltrække hinanden, på den anden side blive tiltrukket af cellevæggene. I meget tynde rør fører denne tiltrækning til at vandet bliver "suget" ind og op i rørene ("hårrørsvirkning"). Rørene kaldes også for kapillarer, kraften der virker på molekylerne for kapillarkraft.

Når tørring starter, vil der i rørenes ender (dvs. i begyndelsen ved træets overflade), opstå et vandspejl, hvor vandmolekylerne kun bliver tiltrukket af cellevæggene og af vandmolekylerne inde i rørene, men ikke af luften opover. Det giver et undertryk i rørene. Når flere og flere vandmolekyler forlader rørene pga. fordampning, vil de resterende pga. deres overfladespænding, som trækker dem mod hinanden og væk fra cellevæggene, udøve en stigende kraft på cellerne i rørene.

Når træets celler er nedbrudte af svampe og bakterier, som det er typisk for arkæologisk vanddrukkent træ, bliver denne kraft større end cellevæggenes styrke og væggene bliver trukket ind mod hinanden: cellerne skrumper og kolliderer.

Når vanddrukkent træ begynder tørringsprocessen, tørrer cellerne ud en for en.

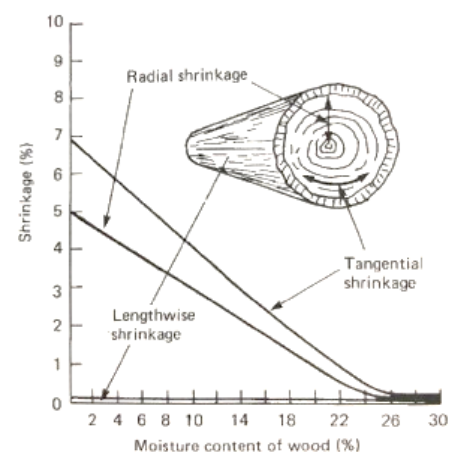


Figur 30 Prøve fra stammebåd lufttørret over 14 dage.

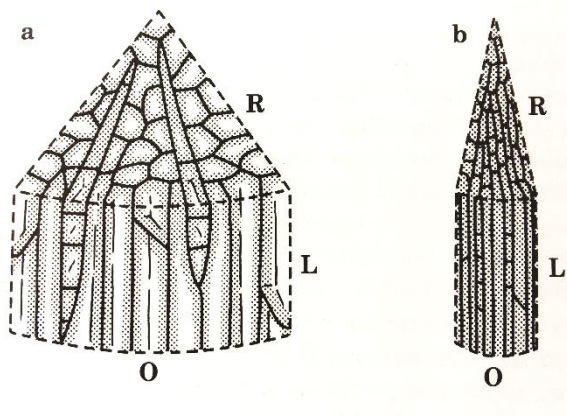
Der er ligeledes en sammenhæng mellem træets almindelige massefylde, og mængden hvormed det skrumper. Jo højere massefylde, des mere skrumper træet.

Træ skrumper generelt ikke ind på samme måde i alle retninger.

Som det ses på figur 31, sker det største svind i den tangentielle retning og lidt mindre i den radiale retning. I længderetningen er svindet ubetydeligt.



Figur 31
(Fra Pearson C. 1987. s.62)



Dette illustreres af tegningen af en pæl på figur 32, som er tørret ind: i længderetningen (L) er der ikke sket nogen mærkbar ændring, mens pælen i den radiale (R) og især i den tangentielle retning (O for omkreds) er skrumpet kraftigt.

Figur 32 (Fra Møller Andersen L. 1993. s.34)

3.6 Etiske og fysisk-kemiske principper ved konservering af vanddrukkent træ.

Konserveringsnormer

Der er mange etiske og æstetiske parametre forbundet med det at konservere genstande. De fleste konservatorer følger nedenstående regler:

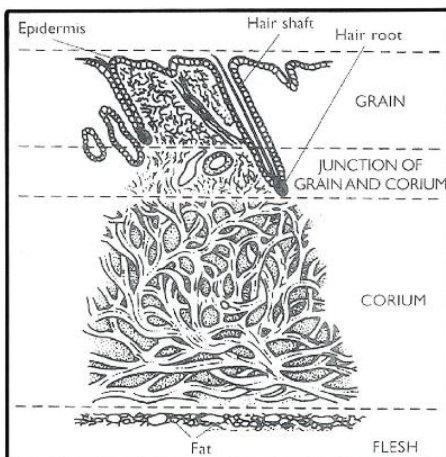
- 1) En genstand bør kun konserveres på en sådan måde, at dens udseende, form og størrelse er så lig det der oprindeligt var tiltænkt.
- 2) Ligeledes bør konserveringen stabilisere genstandens tilstand og holdbarhed, så den ikke yderligere nedbrydes. De materialer man bruger, må ikke kunne have en nedbrydende effekt på genstanden. De skal om muligt være reversible.
- 3) Ingen konservering må foretage så store ændringer, at genstanden ikke kan bringes tilbage til udgangspunktet. Det er også herfor, vi ser fx kalkmalerier, der fortsat delvis er skjult i kirkevægge, fordi tilstanden af maleriet måske er i en kritisk stand og ikke tillader en afdækning. Så hellere bevare maleriet, som det er. I forhold til arkæologiske vanddrukne genstande, bruger man derfor også vandopløselige konserveringsmidler. Rationalet er, at man så kan fjerne dem igen på et senere tidspunkt om nødvendigt.
- 4) Man bør holde sig for øje, hvad genstanden skal bruges til og især hvor den skal bruges, og konservere den ift. dette øjemed også.

Imprægnering og bulkning

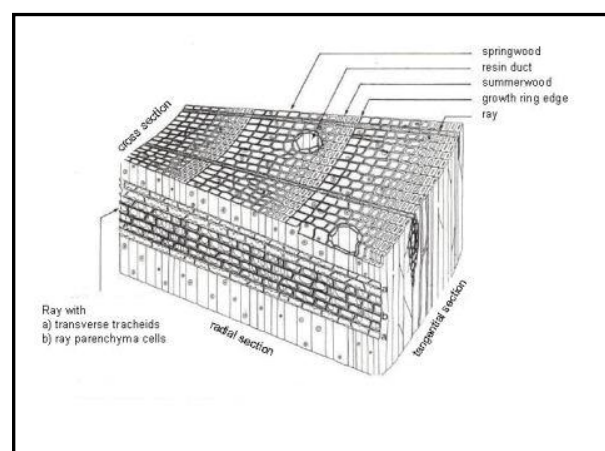
Imprægnering går i al sin enkelthed ud på, at man forsegler overfladen på en given genstand med et stof, der fx lægger et olieret lag eller et plastiklag, der får vand (fugt) til at perle af. Herved er en genstand beskyttet ift. absorbering af vand og delvist af ilt – det kender vi fra sko, støvler, skitøj, regnfrakker, telte osv.

I denne sammenhæng skal imprægnering derimod forstås som immobilisering af alle tilgængelige flader også i materialets inderste struktur, altså på celleniveau.

For at undgå at træet - eller læderet - skrumper, kan der tilføres et hydrofilt materiale, som kan binde sig til cellevæggens frie hydrofile grupper, sammenbinde nogle af strukturens molekyler og fysisk udfylde nogle af de "huller" der er opstået som følge af nedbrydning. Nogle gange kalder man også dette et "bulkningsmiddel". Læder vil som resultat af nedbrydning ligesom træ få flere frie hydrofile grupper. Også her er formålet med imprægneringsmidlet at dette skal binde sig til disse grupper og opretholde molekylerne form ved at fungere som bånd mellem dem. Da læder er et fleksibelt materiale som følge af dets struktur, der er mere uordnet end træs, er der som oftest ikke det samme behov for at udfylde huller.



Figur 33 Tværsnit af læder – uordnet struktur

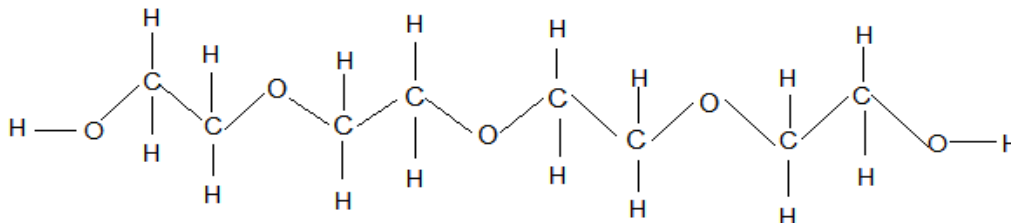


Figur 34 Snit af træ – ordnet struktur

Kemiske komponenter

Et materiale der har de ønskede egenskaber, er polyethylenglykol (PEG), et vandopløseligt kemisk stof, hvis betegnelse differentieres ift. molekulvægt (fx PEG 200, 400, 2000). Fælles for alle typer af PEG er at de består af en ikke forgrenet

kæde af molekyler, der er bundet sammen med ilt-atomer, og i hver ende er der en OH-gruppe.



Figur 35 PEG - molekyle

De polære OH-endegrupper og iltatomerne samt molekylernes form giver den egenskaber, der gør PEG særdeles velegnet som stabiliseringsmateriale til vanddrukne organiske materialer. De bevirker at PEG-molekylet kan binde sig til vand, dvs. det er vandopløseligt, men også at det kan interagere med frie polære grupper i nedbrudt træ (eller læder).

PEG'en sætter sig i stedet for vandet i mikro-porerne (cellerne) som en stabilisator, hvorved celledstrukturen bibeholdes og kollaps undgås. Træet kan derfor bevare sin form. Efter at en genstand af træ har ligget i PEG-opløsning i en passende periode (for træs vedkommende ofte op til flere år), efterbehandles træet med frysetørring, som er den egentlige konservering – en kontrolleret udtørring af træet.

Der har været eksperimenteret med mange forskellige materialer til at behandle vanddrukne organiske materialer, og det gøres der fortsat. Der er forskellige traditioner i forskellige verdensdele og lande for hvilke materialer der bruges til at konservere med. I Østen anvendes oftere andre imprægneringsmaterialer som fx sukkeropløsninger. Disse kræver dog at der tilsættes biocider mod vækst af mikroorganismer og svampe til imprægneringsvæsken. I Skandinavien bliver PEG 400, der er flydende, ofte brugt til læder, og PEG 2000, der er en slags voks, til træ. Molekyl størrelsen har indflydelse på ved hvilken temperatur PEG'en fryser/tør op. Informationer der er vigtige i forhold til at vælge de rette temperaturforhold ved frysetørringsprocessen.

Faktaboks

I kommer også selv i berøring med PEG. PEG bruges nemlig i cremer, shampoo og kosmetik, netop på grund af dets evne til at binde og fastholde fugt. PEG anses ikke for sundhedsskadelig; en fordel frem for nogle af de materialer, der tidligere har været anvendt til konservering af vanddrukkent træ og læder.

Diffusionsprocesser under imprægneringsforløbet.

Når vanddrukkent træ eller andre organiske genstande skal imprægneres, er der fem faktorer på spil – fem faktorer, som man er afhængig af at kende, før imprægnering kan finde sted:

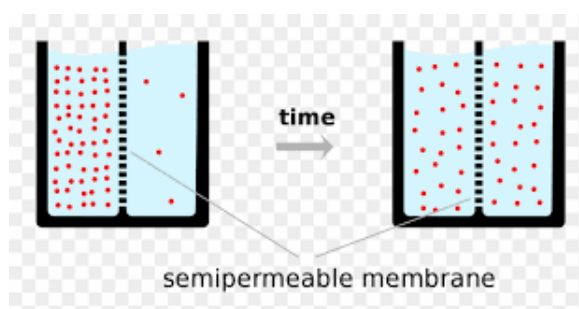
- 1) Temperaturen
- 2) Molekylvægt
- 3) Viskositeten (en væskes træghed/indre friktion – hvor ”hældbar” den er*)
- 4) Koncentrationsforskellen i PEG-opløsningen og den organiske genstand
- 5) Genstanden selv – træ, læder, tekstil, knogler...

*Jo ”tykkere” en væske er, des højere er viskositeten (friktionen); des langsommere løber den – tænk fx på forskellen mellem vand og honning.

Temperaturen: man kan ofte fremskynde imprægnering ved at hæve temperaturen. Når vi taler diffusionsprocesser, går disse som oftest også langt hurtigere ved højere temperaturer. Her bevæger molekylerne sig mest i stoffet, hvilket ville sige, at PEG-en hurtigere ville bytte plads med vandet i det vanddrukne træ, og imprægnering/bulkning hurtigere ville finde sted. Men PEG-opløsninger udfælder typisk ved temperaturer over 40 grader, og jo højere molekylvægt i PEG-opløsningen, des større udfældning. Ligeledes vil en længere tidsperiode med temperaturer over 40 grader nedbryde PEG-kæderne, hvorved ingen imprægnering/bulkning vil finde sted.

Molekylvægt: ligeledes er diffusionshastigheden stærkt afhængig af de diffunderede molekylers molekylvægt (dvs. molekylvægten af den opløste PEG). Jo tungere molekylerne er, des lavere diffusionshastighed.

Viskositet: er et udtryk for, hvor let en væskes molekyler kan bevæge sig imellem og i forhold til hinanden. Jo lettere molekylerne kan bevæge sig i forhold til hinanden (jo lavere viskositet der er i væsken), des hurtigere vil diffusionshastigheden være. Viskositeten afhænger af: temperaturen, molekylvægten og antallet af bindinger mellem molekylerne. Jo færre bindinger, des højere hastighed. Jo lavere molekylvægt, des højere diffusionshastighed. Derfor er hastigheden for diffusion også langt højere i fx vand end i en PEG-opløsning.



Figur 36 Diffusionsproces gennem en membran

Strømning i væsken og overfladespænding:

Diffusionshastighed er også afhængig af ydre faktorer som fx, om væsken omrøres, imens det vanddrukkne træ ligger i PEG-opløsning eller ej. Diffusionshastigheden er naturligvis lavere ved ingen omrøring og højere ved omrøring. Her er der igen tale om den kinetiske energi – sættes molekylerne i mere bevægelse, end via den almindelige atombevægelse eller ej.

Genstanden selv:

Hvordan diffusionsprocessen forløber er naturligvis også afhængig af, hvad det er for en genstand, der konserveres. I arkæologisk træ, vil omrøring og temperatur mv. have en effekt uden for træet og alene på træets overflade. Inde i træet er der tale om diffusion alene. Her må imprægneringen følge de tilgængelige veje gennem træets celledsystem, hvorved vejlængden øges væsentligt. Særligt porerne mellem træets forskellige celler skaber problemer ift. diffusion og dermed imprægneringen, da disse jo er semipermeable i stedet for åbne.

Semipermeabilitet:

Kun molekyler af en vis størrelse får lov til at trænge igennem – ligesom ved en si. Semipermeabilitet kan naturligvis resultere i store problemer som fx et øget

osmotisk tryk, som igen kan få træ til at kollapse. Derfor er det vigtigt, at molekylvægten, koncentrationsgradienten og molekylestørrelsen er i overensstemmelse med de semipermeable åbninger i porerne i den trætype, genstanden består af – altså en viden om netop det træ, der skal konserveres, før det konserveres. Derfor starter man normalvis med en koncentration af PEG på max 10-15%, hvorefter man øger koncentrationen gradvist over tid, når træet går i gang med at optage PEG-en. Herved fordeles koncentrationen af PEG gradvist over de forskellige lag, hvorved trykforskellen udlignes – det osmotiske tryk. Generelt kan man sige, at det er umuligt at opstille et skema for en 100% korrekt imprægneringsproces af arkæologisk træ, da der er så mange faktorer, der spiller ind – faktorer, der også har en tendens til at modarbejde hinanden. En god imprægnering vil derfor være afhængig af tests, tidligere erfaringer og nogle kompromisser.

3.7 Fysikken i naturlig tørring vs. vakuumfrysetørring af arkæologisk træ.

Hvorfor sprækker arkæologisk træ, når det tørrer på almindelig vis?

Når der sker en direkte fordampning, opstår der **kapillarkræfter** - **overfladespænding**, som igen resulterer i, at der opstår et undertryk inden i træets indre struktur (celler). I nedbrudt træ vil undertrykket ofte overstige træets egen styrke, hvorved der sker kollaps. Træet deformeres herved.

Vil man undgå dette, må man enten gøre træet i stand til at modstå de kapillære kræfter, eller tørre det på en måde, som ikke giver anledning til dannelsen af kapillære kræfter. Her er den mest sikre metode **frysetørring**.

De tre tilstandsformer:

Under frysetørringsprocessen vil vandet i træets struktur antage forskellige former.

- 1) **Fast form** – **krystallinske** eller **amorre** (krystal- eller "glasformet")
- 2) **Væske** (flydende)
- 3) **Gas** (luftformig)

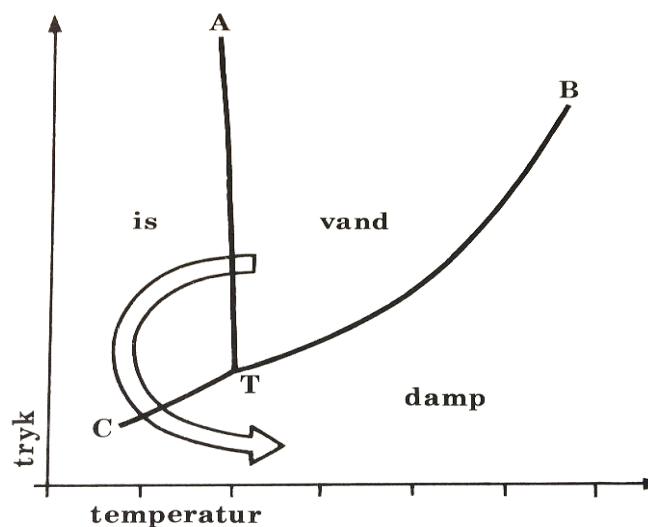
Fast form: stoffer kan være faste på to måder: bundet som krystaller eller bundet som pulver/"glas".

Krystallinsk tilstand: molekylerne er bundet så tæt sammen i en særlig tredimensionel struktur, at deres potentielle energi bliver så lille som mulig. Molekylernes bindinger er derved størst mulige – de enkelte molekyler og atomer kan (stort set) ikke bevæge sig ift. hinanden men sidder låst fast. Herved er overfladen helt stabil, der opstår ingen kapillarkræfter/overfladespænding overhovedet, da molekylerne ikke kan bevæge sig og trække i hinanden.

Amorf tilstand: i "glastilstanden" er molekylerne ikke bundet sammen i en ordnet tredimensionel struktur. De enkelte molekyler er bundet sammen, men ikke ensartet og ordnet – snarere tilfældigt/rodet – som "stivnet væske" (is). De enkelte atomer er ligesom i krystalformen låst fast, hvilket udelukker overfladespændinger.

Væskeform: stoffets molekyler kan bevæge sig imellem hinanden, samtidig med, at de konstant påvirker hinanden. Der er **masse**tiltrækningskræfter på spil imellem de enkelte molekyler, og **elektrostatisk** tiltrækningskræfter, hvis væsken er polær. Disse opretholder en overfladespænding hen over væsken, og brydes hvis molekylerne sættes for voldsomt i bevægelse eller stoppes i deres bevægelse, eller kommer for langt fra hinanden.

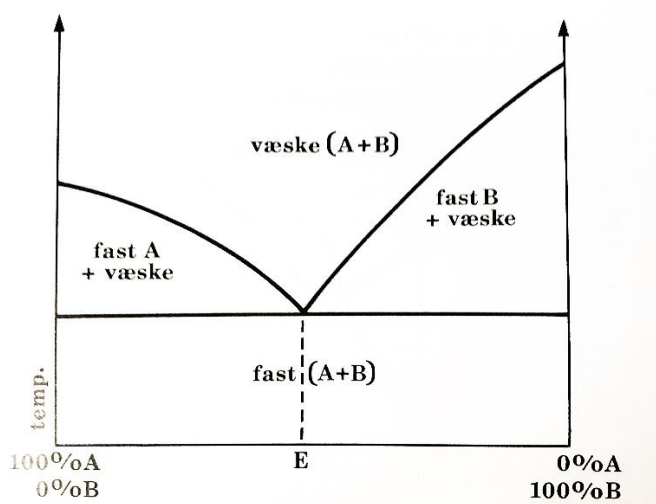
Gasform: her er molekylerne så langt fra hinanden, at tiltrækningskræfterne stort set er ophævet: De vil derfor ikke kunne danne en overflade og således heller ikke overfladespændinger i det nedbrudte træk.



Figur 37 Vands forskellige tilstande under frysetørningsprocessen
(Fra Møller Andersen L. 1993 s.62)

Nedfrysning af PEG 2000 i vand – et eutektisk system

De ovenfor nævnte tilstande gælder ikke kun, når der er tale om vand, men også opløsninger af imprægneringsmidler i vand, altså stofblandinger. Under nedfrysningen af PEG 2000, den mest anvendte molekyelvægt til behandling af træ, vil der eksistere forskellige faser (se nedenstående figur).

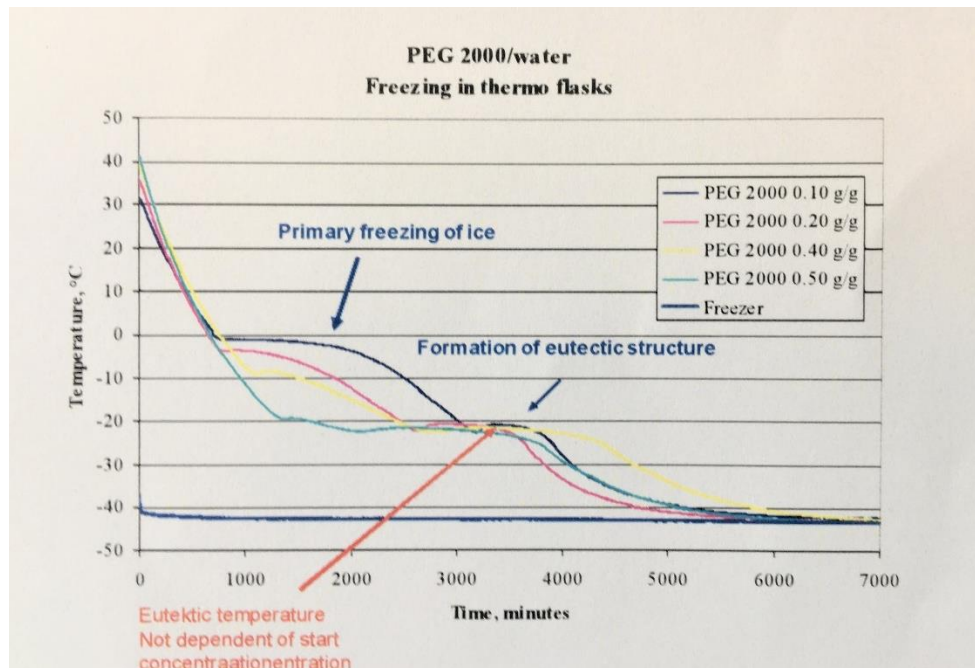


Figur 38 Fasediagram af system, der danner en eutektisk blanding.

(Fra Møller Andersen L. 1993 s.75)

Blandes "A" og "B" fx PEG 2000 og vand, vil den ene del udkrystalliseres i takt med at temperaturen sænkes. Samtidig øges koncentrationen af det andet element i den resterende væske. Dette fortsætter indtil det eutektiske punkt er nået. Ved den temperatur hvor det eutektiske punkt er nået, er kombinationen af vand og PEG i den resterende væske sådan, at de to stoffer vil udkrystallisere ved den samme temperatur eller danne en fælles krystal.

PEG's molekyelvægt bestemmer temperaturen for det eutektiske punkt og hermed hvornår blandingen er frossen (se figur 39). Når denne temperatur nås, kan vandet gå fra krystallinsk/amorf form til gasform. For at opnå dette sænkes både tryk vha. af en vakuumpumpe og temperatur vha. af køling. Temperaturen i genstanden skal som minimum have den temperatur der svarer til det eutektiske punkt for at processen kan forløbe sikkert uden fare for at træet kollapser.



Figur 39 Nedfrysning af PEG 2000 i vand. Den eutektiske temperatur er ca. -23 °C.
(Fra Jensen P. 2016. Kursusmateriale)

Energiformer

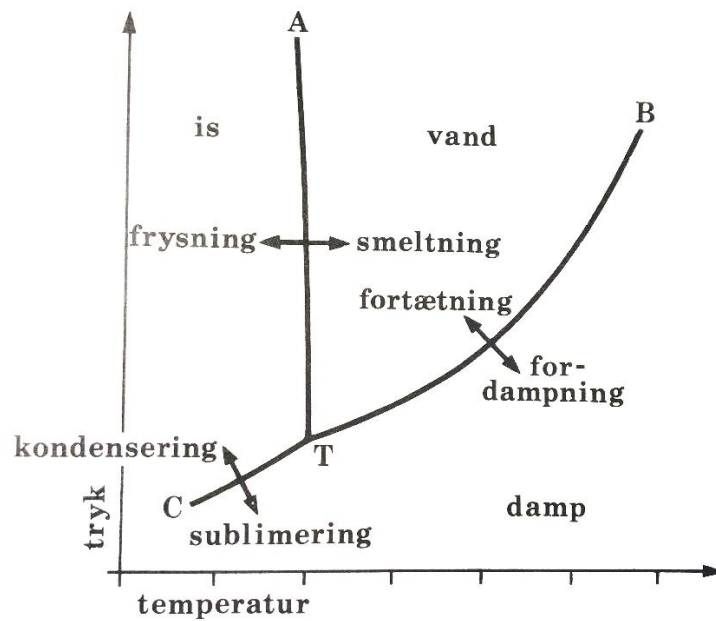
Tryk er proportionalt til temperatur. Hæver man temperaturen, så stiger trykket.

Tryk er generelt et udtryk for energien af et antal sammenstød af molekyler – tryk er proportionalt med gassens koncentration af molekyler i et givent rumfang, og kan beregnes ud fra:

$$P = \frac{n \times R \times T}{V}$$

Hvor: **P** = Det samlede tryk målt i (kelvin K) **n** = antallet af molekyler målt i mol
T = den absolutte temperatur **R** = gaskonstanten **V** = volumen (rumfanget)

Ligevægtsdamptryk er den dynamiske ligevægt der opstår, når der er ligevægt i en proces mellem fordampning og fortætning eller kondensering jvf. figur 40



Figur 40 Tilstandsforandringer
(Fra Møller Andersen L. 1993. s.62)

Under frysetørningsprocessen vil de enkelte faser søge at opnå ligevægt mellem hinanden. For at modvirke dette og holde processen i gang må systemets energiniveau hele tiden forskydes i forhold til ligevægtsniveauet. Dette gøres i praksis ved at brug af en frysefælde eller en særlig stærk vakuumpumpe der trækker vanddampen ud i løbet af processen. Temperaturen kan i nogen grad også reguleres afhængig af den eutektiske temperatur for blandingen der bruges.

Frysetørningsprincipperne

To forhold udnyttes inden for frysetørring.

- 1) Et stofs faste form og gasform giver ikke anledning til dannelse af kapillærkræfter med fx overfladespænding, kollaps mv. som følge
- 2) Et stof kan sublimeres – dvs. gå fra tilstandsformen fast form direkte til gasform uden først at gå på væskeform, og omvendt.

Fordampning af bundet vand (fx som krystalvand) kaldes for **desorption**.

Frysetørningsprocessen består af tre delprocesser:

- 1) Nedfrysning – vandet føres over på fast form (is) og der sker en opkoncentrering af imprægneringsmidlet, der ved en bestemt kombination af koncentration/temperatur danner en blandet (eutektisk) krystalstruktur/glasfase.
- 2) Sublimation – det krystallinske vand fjernes fra træet og går direkte på gasform. Samtidig foregår der desorption af det bundne vand fra de områder hvor iskrystallerne er fjernet både fra træstrukturen og imprægneringsmidlet.
- 3) Desorption – det vand, der er bundet i træet eller imprægneringsmidlet bringes til desorption; går direkte på gasform via fordampning.

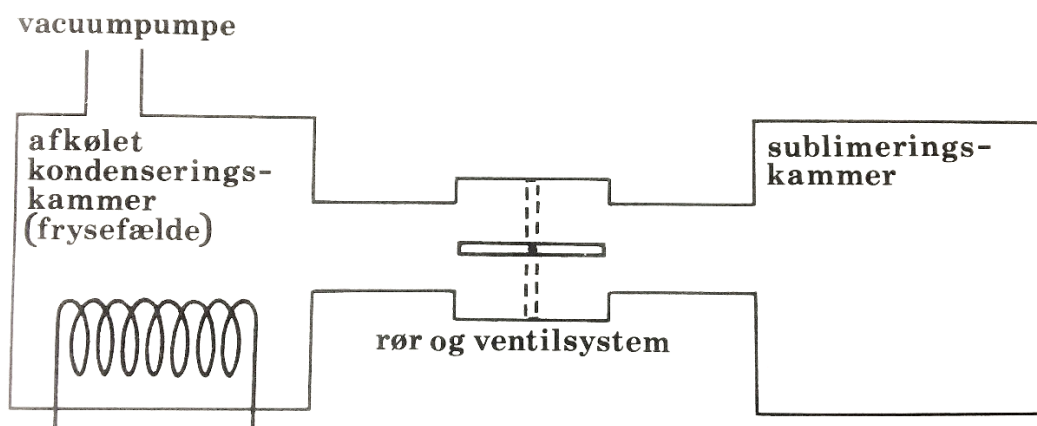
Vakuumfrysetørningsprocessens drivkræfter

To faktorer er på spil her:

- 1) Fjernelse af vanddamp under processen.
- 2) Tilførsel af energi.

1a)

Ved **vakuumfrysetørring** fjerner man alt den atmosfæriske luft fra apparatet. En frysetørrer består derfor i princippet også blot af et område med et højt damptryk (varmt), samt et område med et lavt damptryk (koldt) – her finder vi typisk en frysefælde/icetrap. (Nogle maskiner har ingen frysefælde, men i stedet anvendes en kraftigere vakuumpumpe.)



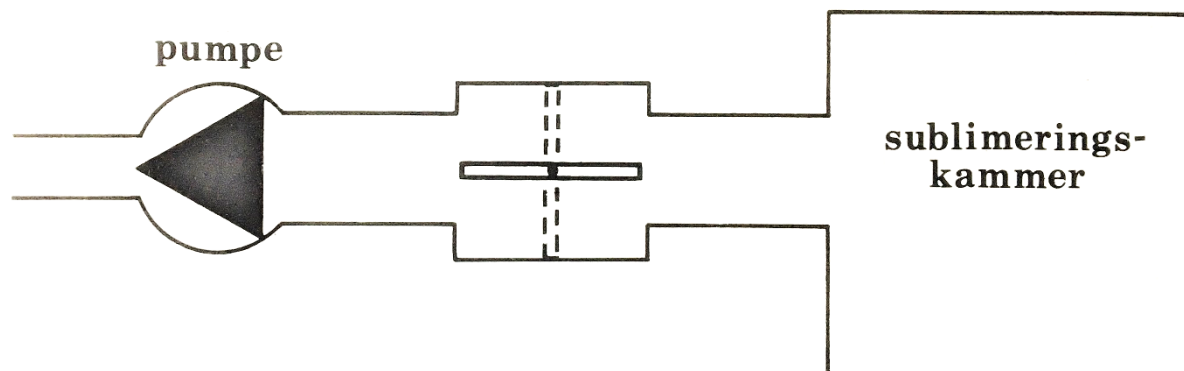
Figur 41 Principskitse af vakuumfrysetørningsapparat med frysefælde.

(Efter Flink J.M. & Knudsen H. i Møller Andersen L. 1993. s.94)

I frysetørringskammeret sker der sublimation – der tilføres varmeenergi, som får iskrystallerne til at springe på gasform (is bliver til vanddamp). I frysefælden sker der kondensering, hvor vanddampen kondenserer til is (altså ligeledes springer væskeformen over). Frysefælden skal ligeledes konstant have tilført energi til nedkøling, da den skal holdes koldt, hvis processen ikke skal gå i stå.

I midten af apparatet foregår der en diffusionsproces. Vanddampen bevæger sig fra frysetørringskammeret til frysefælde. Vanddamp vil pga. af ligevægtsdamptrykkets temperaturafhængighed altid søge at flytte sig fra et varmt område mod et koldt (tænk på en gryde med vand, der koger: vanddampen søger mod det kolde glaslåg eller mod vinduet og kondenserer); processen vil forsøge at udligne damptryksforskellen, der skabes via temperaturforskellen. Jo større temperaturforskel der skabes, desto hurtigere vil processen forløbe.

Bruges en stærk nok vakuumpumpe kan frysefælden/kondenseringsområdet være overflødigt, da man alternativt kan pumpe vanddampen ud i stedet for at kondensere denne. Vakuumfrysetørring har andre fordele end almindelig frysetørring. Den er 8-10 gange hurtigere end almindelig frysetørring ved 1 atm tryk.



Figur 42 Principskitse af Vakuumfrysetørringsapparat uden frysefælde
(Fra Møller Andersen L. 1993. s. 95)

2a)

Varmedledning foregår i faste materialer, hvor molekyletætheden er høj. Når man begynder at varme et materiale op, vil molekylerne i materialet begynde at bevæge sig hurtigere og hurtigere. De enkelte molekyler vil overføre deres energi til nabo-

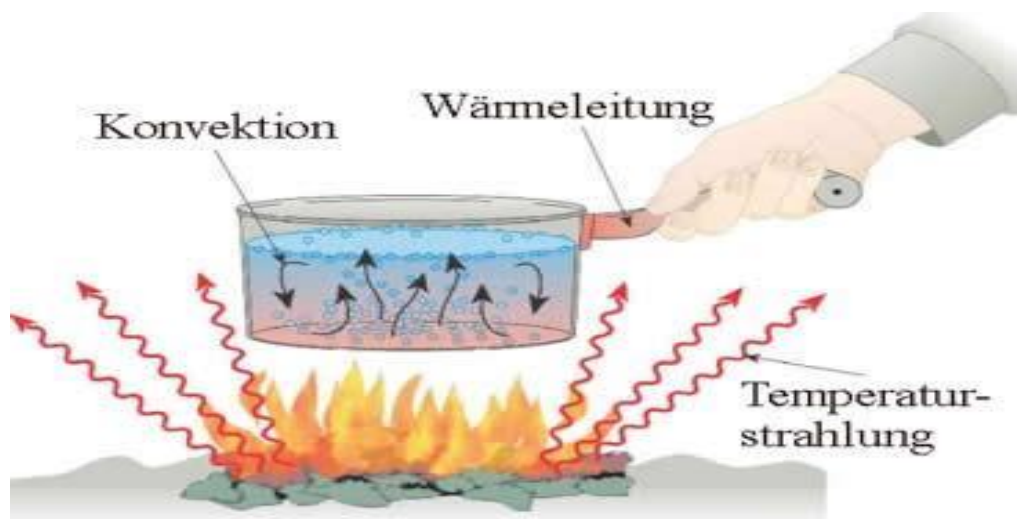
molekylerne, som så forøger deres vibration osv. Denne effektive varmeoverførsel kaldes for varmeledende – tænk på varmeledende materialer som aluminium, jern osv. Vi kan forestille os en gryde, der opvarmes, og hvor varmeledningen hurtigt forplanter sig fra bunden og op gennem gryden.

2b)

Varmestrømning foregår i væske, hvor molekyler under opvarmning støder ind i hinanden og derved overfører deres energi til hinanden. Varmestrømning kaldes også for **konvektion**.

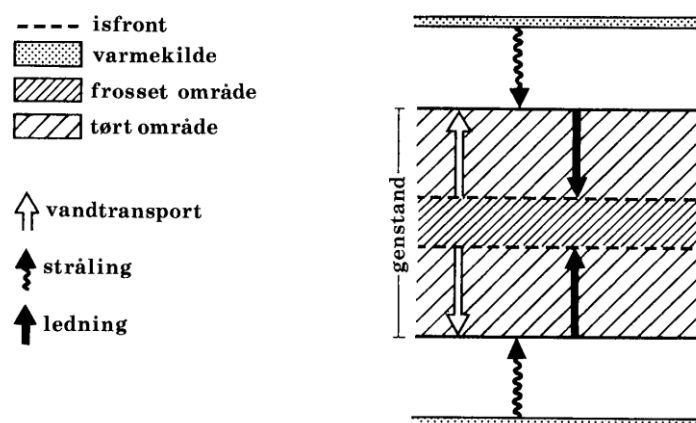
2c)

Varmestråling kommer fra en energikilde, hvor molekylers bevægelsesenergi bliver omdannet til elektromagnetisk stråling. Selv gennem vakuum er det muligt at overføre varmemstråling. Når strålingen rammer et materiale, bliver energien igen overført til bevægelsesenergi i materialets molekyler, som derved bliver opvarmet.



Figur 43

Både varmeledning og -stråling (men ikke varmemstrømning) foregår under frysetørringsprocessen, som det kan ses i figur 44. Iskernen (det frosne område) vil være koldere end frysetørrerens kammervægge, der agerer som varmekilde. Når iskernen er fuldstændig sublimert og processen er slut, udlignes temperaturforskellen.



Figur 44 Skematisk fremstilling af varmeoverførsel under vakuumfrysetørring.
(Efter Flink J.M. & Knudsen H. i Møller Andersen L. 1993. s.101)

Der skal være fuldstændig ligevægt imellem de to drivkræfter, fjernelse af vanddamp og tilførsel af energi, ellers vil temperaturen enten stige eller falde voldsomt under processen. Derfor er man også nødt til at opsamle eller fjerne vanddampen løbende. Dette gøres som beskrevet enten via en kraftig vakuumpumpe eller via kondensationsmetoden i en frysefælde, hvor vanddampen indfryses.

3.8 Frysetørring i praksis

Frysetørring er en fordampningsproces, som man kalder for en **sublimeringsproces**, hvilket vil sige en **faseovergang** direkte fra fx fast form til gas eller fra gasform til fast form uden den mellemliggende væskeform.

Faktaboks

I vores hverdag kender vi sikkert bedst til:
frysetørret kaffe, eller frysetørrede fødevarer til brug på vandreture osv.
Kendetegnende for frysetørring er, at væsken i en fødevare eller i kaffe fjernes – den krystalliserer til is, som fjernes, hvorved fødevaren bliver lettere, bevarer smagen og kan holde sig i mindst 7 år!

Når man frysetørrer vanddrukne organiske arkæologiske fund, lader man i første omgang genstanden ligge i en opløsning af PEG i den tid, det tager for den enkelte genstand at optage omkring 40 % PEG (eller hvad man nu beslutter ift. den PEG-opløsning man anvender). Det kan tage alt fra dage til år – fx tog kølene fra et vikingskib 9 år!

Når genstanden har optaget den rette mængde PEG, man har beregnet sig frem til, skal den fryses ned. Dette gøres ved, at genstanden pakkes ind i plastik og placeres i en vakuum-frysetørrer. Temperaturen sættes fx til minus 40 grader, og temperaturmålere føres ind i genstanden, så man har mulighed for at se hvornår genstanden er fuldstændig gennemfrossen og følge frysetørningsprocessen. Det tager typisk en dag eller to før temperaturen i genstanden er faldet til ca. -30°C. Når dette er sket, tages genstanden ud, plastikken fjernes, og genstanden føres igen ind i frysetørrer, og vakuumpumpen tilsluttes. Afhængig af frysetørrerens beskaffenhed, kan man styre processen vha. temperatur, tryk eller begge dele. Har man brugt PEG 2000, bruges en procestemperatur på ca. -25°C ved at måle temperaturen i genstandene, så man er sikker på at PEG'en forbliver i fast (frosset) form. Er PEG'en ikke frossen fordi temperaturen er for høj, kan man få cellekollaps især i nedbrudt træ. Der kan nu gå op til 5 måneder, inden fx en køl fra et vikingskib igen kan tages ud og er tilstrækkeligt stabiliseret og konserveret. Frysetørring kan også ske ved atmosfærisk tryk, dog tager det betydelig længere tid.



Figur 45 Frysetørrer på Bevaringscenter Fyn

Opsummering

For at frysetørringsprocessen kan forløbe hensigtsmæssigt skal der være ligevægt mellem drivkræfterne (tilførsel af energi og fjernelse af vanddamp) og modstandene (modstand mod varmeoverførsel og mod fjernelse af vanddamp).

Hvis der tilføres for meget varme i forhold til den vanddamp, der kan fjernes, vil genstanden tø op og cellerne klappe sammen – kollapse, så genstanden får skader på overfladen og/eller mister formen.

Hvis temperaturen (varmetilførslen) er for lav kan processen gå i stå eller blive alt for langsom. I en vakuumfrysetørrer ændrer man temperaturen eller trykket alt efter frysetørrerens beskaffenhed for at holde gang i processen, samtidig med at man tager højde for at genstandene ikke må tø op.

På baggrund af temperatur og trykforholdene kan frysetørringsprocessen opdeles i tre dele:

1. Nedfrysning.
2. Primær tørring.
3. Sekundær tørring.

4. Afslutning

Når man samlet ser på de genstande, der er bevaret fra fortiden, udgør sten og keramik, hovedparten. Man må spørge sig selv om, hvorfor der set i den store sammenhæng er så relativt få genstande af organisk materiale. For der kan næppe herske tvivl om at der har været rigtig mange ting, der har været lavet af træ, skind og tekstiler. At de er mere forgængelige en f.eks. sten og keramik er dog ikke hele historien! Det handler nok også om, hvad man har haft fokus på, hvad man har "kigget efter". I Danmark var det arkæologen Christian Jürgensen Thomsen, der opdelte forhistorien i 3 perioder: sten-, bronze- og jernalder, og som dermed angav de karakteristiske materialer for hver periode. Når opmærksomheden bliver rettet mod bestemte materialer, kan arkæologerne også miste blikket for andre råstoffer. Især når der er tale om råstoffer, der let forgår når man tager dem op af jorden og når man ikke ved hvordan man skal bevare dem.

Langtidsholdbare metoder til konservering og bevaring af organiske vådfund har været længe undervejs. Og undervejs har man også troet at man havde fundet dem. Allerede i 1860'erne begyndte man at eksperimentere med konserveringsmetoder til vanddrukkent træ. Den første metode gik ud på at opløse alun, et metalsalt, i varmt vand, hvori genstande blev nedsænket. Ved afkøling udkrystalliserede saltet i træstrukturen, som således blev understøttet. Denne metode var i brug til 1950'erne, næsten i hundrede år, men man begyndte at se tidligere konserverede genstande, der nu sprækkede og smuldrede. Andre metoder måtte derfor opfindes. En af dem, som er baseret på udskiftning af vandet med sprit og derpå æter med meget lav overfladespænding, efterfulgt af imprægnering med en harpiks, er blevet anvendt med succes, men sidenhen opgivet på grund af høj sikkerhedsrisiko: sprit og æter er både meget brandfarlige. I stedet for disse metoder overgik man i 1960'erne til praksis med at anvende PEG.

Faktaboks

I Danmark er Vikingskibene fra Roskilde nogle af de første genstande, der blev konserveret med PEG.



I den første tid blev PEG ikke brugt sammen med frysetørring, men genstandene blev fuldimprægneret med PEG. Dette resulterede i meget tunge og mørke træstykker. Ved at lade frysetørring efterfølge PEG-imprægneringen, er det muligt at bruge en meget lavere koncentration af PEG, hvorefter genstandene ikke bliver så tunge og stadig ligner det oprindelige træ.

Er PEG kombineret med frysetørring så det materiale og den metode, der gør at vi i fremtiden kan konservere og bevare vanddrukne organiske materialer uden de store problemer? Set ud fra et konserverings- og materialeperspektiv, så er svaret ja.

Dog med det ”men”, at PEG-imprægneret træ og især læder er følsomt over for høj luftfugtighed. Og set i et større sammenhæng, er løsningen knap så god, da PEG er et produkt der er afledt af petroleum, altså en fossil energikilde. I en verden hvor bæredygtighed er en vigtig parameter, er PEG derfor ikke en langtidsholdbar løsning, også selvom de mængder der anvendes til at konservere vanddrukne organiske materialer, er uanseelige i forhold til dets anvendelse i f.eks. farmaceutiske produkter og kosmetik-industrien.

Jagten er derfor gået ind på at finde alternative imprægneringsmaterialer, der i det bedste scenarie kan understøtte genstanden på en måde så frysetørringsfasen, og den energi den kræver, kan undlades. Samtidig skal eventuelle sikkerhedsrisici ved nye materialer tages i betragtning.

Uanset hvilke midler man vil bruge i fremtiden, har muligheden for at bevare og undersøge arkæologiske organiske fund i det hele taget været med til først at give forskerne chancen for bedre at forstå og vurdere betydningen af disse skrøbelige materialer. Bortset fra alle de teknologiske detaljer som man nu opdagede, har det givet os et mere korrekt billede af forhistorien, hvilket har fået nogle arkæologer til ligefrem at tale om en træalder forud eller i stedet for en stenalder.

Kilder og nyttig litteratur:

Hather J. The Identification of the Northern European Woods.
Archetype Publications Ltd, 2000

Møller Andersen L. Frysetørring af arkæologisk træ.
Det Kongelige Danske Kunstakademi, 1993

Pearson C. (ed). Conservation of Marine Archaeological Objects.
Butterworth & Co. Ltd, 1987

Schweingruber, F. Mikroskopische Holzanatomie/Anatomie microscopique du bois/
Microscopic Wood Anatomy.
Kommisionsverlag, 1982