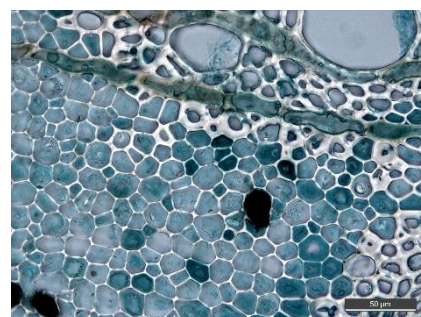


Morfologiska studier av arkeologiskt trä under järnurlakning



Felicia Bengtsson

Uppsats för avläggande av filosofie kandidatexamen i
Kulturvård, Konservatorsprogrammet

15 hp

Institutionen för kulturvård
Göteborgs universitet

2019:18



Morfologiska studier av arkeologiskt trä under järnurlakning

Felicia Bengtsson

Handledare: Charlotte Björdal

Kandidatuppsats, 15 hp
Konservatorsprogrammet
Lå 2018/19

Program in Integrated Conservation of Cultural Property
Graduating thesis, BA/Sc, 2019

By: Felicia Bengtsson
Mentor: Charlotte Björdal

Morphological studies on archaeological wood during extraction of iron

ABSTRACT

A high iron content is often found in archaeological wood recovered from marine environments. During the years of burial, iron will be diffused into the wood matrix which can cause further damage to the wood after excavation. During previous studies, iron has been identified in the cell structure as black particles. This thesis investigates if it is possible to document the extraction of iron from thin cuts with light microscopy. The material used for this experiment comes from an untreated archaeological oak plank of the 17th century warship *Svärdet* from Sweden. Results from previous studies show that the surface of the timbers from *Svärdet* have high iron content. The extraction was done with two commonly used chelating agents called DTPA and EDTA, where DTPA has been proven to be a stronger chelating agent. Thin cuts were sampled from the oak plank and black particles were then located and documented by light microscopy. The cuts were placed in microtubes, containing either a solution of DTPA or EDTA. After 13-14 days, the cuts were documented again. The observations revealed that it is possible to document the extraction process by using light microscopy. The results correlate to previous studies that indicates that the black particles identified in the cell structure is iron. The results also showed that DTPA was more efficient in removing the black particles than EDTA. Some damage on the cuts were observed but further research would be needed to determine whether it comes from the complexation or from handling of the cuts. Furthermore, the results indicate that this method may be useful when evaluating new methods for extraction of iron.

Title in original language: Morfologiska studier av arkeologiskt trä under järnurlakning

Language of text: Swedish

Number of pages: 36

Keywords: Archaeological wood, extraction, chelating agent, light microscope, *Svärdet*

Ämnesord: Arkeologiskt trä, urlakning, komplexbildare, ljusmikroskop, *Svärdet*

ISSN 1101-3303

Förord

Tack!

Jag vill börja med att tacka min handledare Charlotte Björdal för hjälp med att utforma idén till denna uppsats samt för all den uppmuntran och stöttning jag fått under hela arbetet med både praktiska moment som med skrivandet.

Jag vill särskilt tacka Åke Henrik-Klemens som assisterade med Ramanspektroskopi och som visat intresse för denna studie vilket varit ovärderligt.

Ett stort tack till Olga Kourtchenko på Institutionen för marina vetenskaper för den hjälp och guidning i labbet jag fått samt att jag kunde utnyttja järnkloridlösningen för mitt experiment.

Jag vill också tacka Johanna Elam på Institutionen på marina vetenskaper för all den hjälp jag fick för att kunna utföra asktesten och ta mig vidare när jag körde fast.

Tack mina fantastiska klasskamrater som alltid haft tid att bolla idéer och att vi kunnat hjälpa varandra genom hela utbildningen!

Jag vill framförallt tacka min underbara familj för den stöttning och motivation de gett mig till mitt skolarbete som lett mig till den väg jag är på nu.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INTRODUKTION.....	9
1.1 Bakgrund	9
1.1.1 Träkemi för ek	11
1.1.2 Biologisk nedbrytning	11
1.2 Tidigare forskning	12
1.3 Problemformulering och frågeställningar.....	13
1.4 Syfte och målsättning	14
1.5 Avgränsningar	14
1.6 Teoretisk referensram och etiska principer	14
1.7 Källkritik.....	15
1.8 Begreppsförklaring	15
2. MATERIAL OCH METODER.....	16
2.1 Material.....	16
2.1.1 Provtagning.....	16
2.2 Metoder.....	17
2.2.1 Umax	17
2.2.2 Asktest	17
2.2.3 Ljuskopiering.....	19
2.2.4 Urlakning.....	19
2.2.5 Utfällningsreaktion för järn	20
2.2.6 Ramanspektroskopi	20
3. RESULTAT.....	21
3.1 Umax och askhalt	21
3.2 Ljuskopiering.....	22
3.3 Dokumentation av urlakning	22
3.4 Utfällningsreaktion för järn	24
3.5 Identifikation av järnföreningar med Ramanspektroskopi	24
4. DISKUSSION OCH SLUTSATSER	25
4.1 Status för trä materialet.....	25
4.2 Urlakningsstudien.....	25
4.3 Slutsatser.....	27
4.4 Framtida forskning	27
5. SAMMANFATTNING	28
6. KÄLL- OCH LITTERATURFÖRTECKNING.....	29
6.1 Otryckta källor.....	29
6.2 Tryckta källor och litteratur	29
7. BILDFÖRTECKNING.....	35
Bilaga 1 – Bilder urlakning	36
Bilaga 2 – Bilder nedbrytning	40

1. INTRODUKTION

Under min utbildning på Konservatorsprogrammet har jag studerat många olika material men det som främst drog min uppmärksamhet var trä, speciellt arkeologiskt vattendränkt trä. Det jag fascinerades av var dels hur de till synes välbevarade föremålen kunde vara totalt nedbrutna efter hundratals år i vattendränkta miljöer och hur detta material bevaras.

Detta examensarbete handlar om urlakning av järn ur arkeologiskt vattendränkt trä, en process som sker innan trämaterial impregneras. För att skapa en förståelse för materialet och de olika metoderna som använts, har en litteraturstudie genomförts av bland annat vetenskapliga artiklar, böcker och avhandlingar. Studien ger en förståelse för hur trä fungerar som material, hur det är uppbyggt och de skillnader som kan hittas hos vattendränkt trä. Även ämnen som biologiska nedbrytningsprocesser, hur järn påverkar trä och de utförda experimenten har studerats. Uppsatsens experimentella del har utformats med hjälp av *chemometrics-experimental design* där försök har gjorts för att minimera påverkande faktorer på experimentet (Morgan 1991).

1.1 Bakgrund

Trä är ett komplext material som kan ha stora variationer i utseende och kemi, framförallt mellan olika träslag. Historiskt sett har trä varit en av de viktigaste råvarorna med flera användningsområden, exempelvis till byggnader, verktyg och skepp (Björdal 2000, p. 11; Gellerstedt 2009, p. 1–2). Trots detta kan arkeologiskt trä vara ovanligt att hitta vid arkeologiska utgrävningar men det finns flera undantag. Regalskeppet *Vasa* bärgades utanför Stockholm 1961. Dess skrov är nästintill intakt bortsett från de nedbrytningsprocesser som skett under tiden det legat begravt (Almkvist 2008; Almkvist & Persson 2008). Flera andra stora skepp har också hittats välbevarade, bland annat *Mary Rose* i Storbritannien och regalskeppet *Kronan* utanför Ölands kust. Trots deras välbevarade form och detaljrika yta, är insidan och cellstrukturen ofta helt eller delvis nedbruten (Björdal 2000, pp. 28–36).

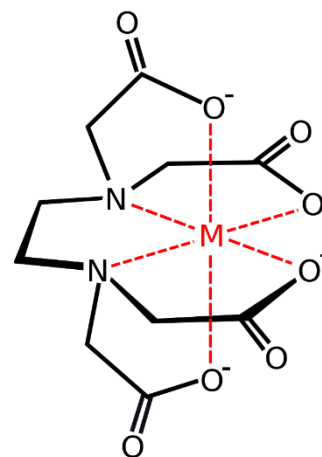
I en vattendränkt miljö, exempelvis våtmarker och hav, ökar chansen att trä bevaras jämfört med i mark på land. Trä, som är ett organiskt material, bryts fort ner i miljöer rika på syre (Björdal 1999, pp. 113–115; Nilsson 2009, p. 219). Klimatet på havsbotten har generellt en låg syrehalt, vilken nere i sedimenten är ännu lägre (Björdal & Appelqvist 2011, p. 73). Denna låga syrenivå skapar ett ogynnsamt klimat för flera olika organismer som bryter ned trä (Hoffman 2013, p. 26; Nilsson & Daniel 1990, pp. 67–68). Är vattnet bräckt, som det är i Östersjön, ökar chansen för trä att bevaras desto mer eftersom salthalten är lägre (Al-Hamdani & Appelqvist 2011; Hoffman 2013, p. 26). Den låga saltnivån leder till att skeppsmasken inte förekommer där, vilken annars kan orsaka total förstörelse av träet (Appelqvist 2011, p. 62; Björdal 2000, p. 25). Trots detta sker en biologisk nedbrytning, främst av *Erosionsbakterier* och *Soft rot* svampar (Björdal 1999, s. 119). Trä som legat begravt i en vattenfylld miljö fylls med vatten, därav begreppet vattendränkt (Björdal 2000, p. 28). Så länge vattendränkt trä hålls fuktigt, behålls dess form. Skulle det utsättas för torkning, resulterar det i att träet kollapsar och deformerar (Florian 1990, p. 11; Hoffman 2013, pp. 35–36).

Redan på 1800-talet insåg man att det fanns ett behov av att stabilisera vattendränkt trä (Brorson Christensen 1970; Florian 1990, p. 20). Sedan dess har flera olika metoder prövats för att hålla upp cellstrukturen (Brorson Christensen 1970; Florian 1990, p. 19–25). I samband med att *Vasa* bärgades år 1961, utvecklades en impregneringsmetod som tillät

skrovet att hållas intakt efter torkning (Almkvist 2008, p. 17; Florian 1990, p. 22). Denna metod innebär att träet impregneras med en vattenlöslig polymer som, istället för vattnet, kan hålla upp cellstrukturen i träet (Almkvist 2008, p. 16; Florian 1990, p. 20). Den benämns polyetylenglykol (PEG) och har länge varit en av de vanligaste metoderna för stabilisering av vattendränkt trä (Florian 1990, p. 21; Gregory, Jensen & Stråtkvern 2012).

Vasa behandlades med PEG på 1960- och 70-talet och år 2000 upptäcktes saltutfällningar på *Vasas* skrov och flera frågor uppkom kring vad dessa salter bestod av och vad utfällningen berodde på (Sandström, Fors & Persson 2003). Analyser påvisade att saltet bestod av svavel- och järnföreningar som kan skapa stora problem för träet. Järn fungerar som en katalysator för oxidationsreaktioner som kan orsaka nedbrytning av cellulosa och PEG (Emery & Schroeder 1974; Norbakhsh, Bjurhager & Almkvist 2014, pp. 653–654).

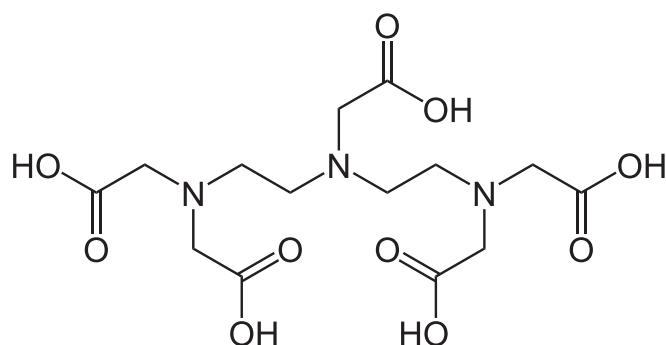
Järnatomer har genom diffusion eller biokemiska processer trängt in i träet från miljön på havsbotten, både från sediment men även från närliggande järnföremål (Almkvist & Persson 2008, p. 694). När järn korroderar frisläpps järnjoner som därefter kan diffusera in i träets struktur. Vanligtvis förekommer järnet som antingen Fe(II) eller Fe(III) joner och kan bilda kemiska föreningar som järnhydroxider, järnoxider. Det förekommer också som i komplex med tanniner från ek, vilket ger en karaktäristisk svart färg (Sandström, Fors & Persson 2003, pp. 35–50; Fors & Sandström 2006, p. 410), även kallat svartek eller *bog oak* (Almkvist 2008, p. 13). Efter upptäckterna på *Vasa* uppkom behovet av att ta bort järn från trä om det ska bli konserverat med PEG. En av de metoder som används för detta är urlakning med komplexbildare, vilket bland annat prövats på material från *Vasas* skrov (Almkvist & Persson 2006). Denna metod innebär att träet placeras i ett bad med en komplexbildare som genom diffusion tränger in i träet och avlägsnar metallen.



Figur 1 Illustration av EDTA molekyl som bildat komplex med en metall jon (M) (Chamberlain2007 2010).

En komplexbildare är en molekyl som kan fånga upp positivt laddade metalljoner och omsluta dessa (se figur 1). Det gör den genom så kallade ligander som fungerar som klor på molekylen (Wilks, Weaver & Moncrieff 1992, p. 122–123). Denna funktion gör det möjligt att få ut metallatomerna från träets cellstruktur (Almkvist & Persson 2006, p. 683).

I samband med urlakning av järn ur föremål från *Vasa* insåg man behovet av att använda starka komplexbildare som kunde bilda komplex med både Fe(II) och Fe(III) joner. Dessa komplexbildare kallas för "high performance iron chelators". Vanligt förekommande komplexbildare inom denna kategori är dietyltri-aminpentaättiksyra (DTPA, se figur 2) och etylendiamin-bis(2-hydroxy-4-metylfenyl)ättiksyra (EDDHMA) (Almkvist, Hocker, Sahlstedt 2013, pp. 4–5; Sandström, Fors & Persson 2003, p. 52).

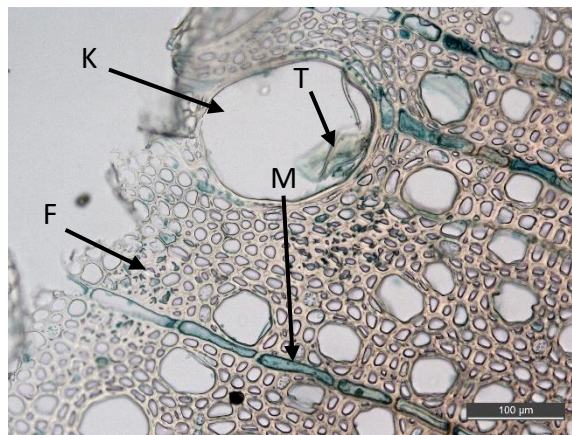


Figur 2 Illustration av DTPA molekyl (NEUROtiker 2008).

1.1.1 Träkemi för ek

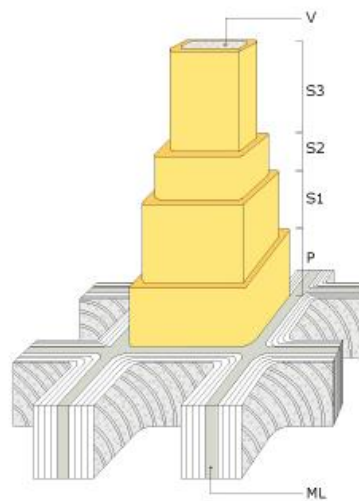
Trä består främst av cellulosa, hemicellulosa, lignin och extraktivämen, vilka är organiska polymerer. Cellulosa utgör omkring hälften av massan medan mängden hemicellulosa och lignin varierar mellan olika träslag. Cellulosa och hemicellulosa är kopplade i långa kedjor. Flera av dessa tillsammans kallas för mikrofibriller och hålls samman med lignin. (Björdal 1999, s. 116).

Träslagen indelas i två huvudsakliga grupper, gymnosperm och angiosperm vilket betyder barrträ respektive lövträ. Ek, *quercus robur* (Hoadley 1990, pp. 1–6), faller under gruppen angiosperm. Ek har en kärnvod som under de flesta förhållanden har en hög beständighet mot röta och insekter (Dahlgren, Wistrand & Wiström 2004, s. 6). Innanför barken sitter det vaskulära kambiet där nya celler produceras kontinuerligt. Under våren produceras många tunnväggade celler då trädet ska växa, medan cellerna som produceras under sommaren har tjocka cellväggar och är mindre. Det är denna process som skapar de karaktäristiska årsringarna.



Figur 3 Tvärsnitt på ek (Svärdet). De stora öppningarna är kärnen (K). Inuti syns en tylos (T). De mindre öppningarna är fiber med tjock cellvägg (F). De horisontella formerna är märkestrålar (M).

Ekens ved består av flera typer av vedceller bland annat fibrer, kärl, och märkestrålar (se figur 3). Kärlen är de största cellerna som har väldigt tunna cellväggar, deras huvudsakliga syfte är att transportera vatten genom stammen (Björdal 1999, s. 115). Ett sätt att identifiera kärnen är dels genom deras storlek och dels genom att identifiera tyloserna (se figur 3) inuti som kan liknas ballonger som blåser upp när trädet/veden hotas av uttorkning (Daniel 2009, pp. 56–57; Björdal 1999, s. 117). Märkestrålar sträcker sig horisontellt och kan finnas i breda band med upp till 30 celler bredvid varandra (Daniel 2009, p. 55; Wiedenhoef 2012, pp. 23–26). Fibrerna är bland de minsta cellerna men med tjockast cellvägg (Hoadley 1990, p. 28–29). De är uppbyggda med två cellväggar, en primär och en sekundär, som hålls ihop av mittlamellen (se figur 4). Mittlamellen (ML) består till största del av lignin medan cellväggarna huvudsakligen består av cellulosa. Den primära cellväggen (P) utgör den yttersta delen av cellen. Den sekundära cellväggen är uppdelad i tre lager som benämns; S1, S2, S3, varpå S2 utgör den största delen av väggen som också ger cellerna sin styrka (Daniel 2009, p. 60–63). Hålrummet i mitten av vedcellen kallas för lumen (V) (Björdal 2000, p. 16).



Figur 4 Illustration över cellväggarna hos en träcell (Träguiden 2003).

1.1.2 Biologisk nedbrytning

Den mikrobiella nedbrytningen av arkeologiskt vattendränkt trä i en marin miljö, sker främst av *erosionsbakterier* (Björdal, Nilsson & Daniel 1999, p. 65). De kan bryta ner trä även vid väldigt låga syrenivåer, dock sker nedbrytningen långsamt vilket gör att trä kan finnas kvar i en syrefattig miljö i hundratals år (Florian 1990, p. 122). *Erosionsbakterier* tar sig från trätets yta bland annat genom märkestrålar och porer. Från lumen bryter bakterien genom S3

och fortsätter med S2 tills cellväggen är helt nedbruten (Björdal 2000, p. 31). Efter bakterierna brutit ner en cell lämnas rester från nedbrytningen som troligen är en blandning av lignin och bakterieslem (Björdal, Nilsson & Daniel 1999, p. 65; Blanchette, Nilsson, Daniel & Abad 1990, p. 162). Det är vanligt att hela S2 bryts ner medan mittlamellen och primärväggen lämnas då de har ett högre innehåll av lignin vilket bakterierna inte kan bryta ner (Björdal 1999, p. 119). Nedbrytning av *erosionsbakterier* identifieras i tvärsnitt genom att helt orörda celler kan lämnas bredvid helt nedbrutna (Blanchette, Nilsson, Daniel & Abad 1990, p. 162).

Soft rot svampar orsakar också nedbrytning av trä i marina miljöer. Långa trådar, så kallade hyfer, växer kontinuerligt och rör sig genom och mellan träcellerna och deras cellvägg. Det finns olika sorters *soft rot*, men den som förekommer mest skapar karaktäristiska hålrum i cellväggen, främst i S2. Hålrummen växer i samband med att hyferna producerar enzymer som i sin tur leder till att S2 bryts ner totalt (Björdal 2000, pp. 22, 36; Blanchette et al. 1990, p. 154). *Soft rot* kan identifieras i ljusmikroskop med polariserat ljus där man kan se svamparnas hyfer vilka kan leta sig genom flera celler. I tvärsnitt syns runda hålbildningar i cellväggarna, men för att säkerställa att det just är *soft rot* bör även längdsnitt studeras. (Björdal 2000, p. 39; Schwarze 2007, p. 156).

Analys av nedbrytning sker oftast med ljusmikroskop, som är en snabb metod för olika typer av identifikationer (Stuart 2007, p. 81). Spår efter nedbrytning kan framhävas med polariserat ljus, då den kristallina cellulosan som inte är nedbruten får ett starkt vitt ljus (Hoffman & Jones 1990, p. 48).

1.2 Tidigare forskning

Järn har länge associerats med marin arkeologiskt trä och kunskapen om att järn förekommer i träets cellstruktur har dokumenterats redan på 1990-talet efter studier av elementkompositionen av träprover (Florin 1990, pp. 7–8). I samband med att regalskeppet *Vasa* år 2000 fick problem med järn och svavel i form av saltutfällningar (Sandström, Hall-Roth & Karlsson 2001), utfördes många forskningsprojekt där fokus var att förstå vad som pågick och stoppa eventuella nedbrytningsprocesser. Analyser av träet har visat att järn fungerar som en katalysator i oxidationsprocesser (Almkvist & Persson 2008). Dessa processer leder till nedbrytning av cellulosa och PEG, en försurning genom syror och en minskning av den mekaniska styrkan. En slutsats som drogs var att träet och PEG fortsätter att brytas ner av dessa processer så länge det finns syre och järn tillgängligt (Norbakhsh, Bjurhager & Almkvist 2014).

Det uppstod därför ett behov att avlägsna järnet ur *Vasas* skrov och ur de många enskilda träföremålen. En metod behövdes som både kan urlaka järnet och samtidigt neutralisera syrorna som bildats. Metoden urlakning med komplexbildare utforskades. För att urlaka järn ur trä behövs en stark komplexbildare för Fe(III) föreningar. I de experiment som utfördes på *Vasa*, testade man basiska lösningar med DTPA och EDDHMA. Dessa kunde urlaka det mesta järnet som fanns vid ytan och några mm ner i träet. En slutsats var att denna process är väldigt långsam och kan ta flera månader, till och med år, för att lyckas urlaka allt järn. En fördel var att syrorna från träet kunde neutraliseras genom att använda en basisk urlakningsvätska (Almkvist & Persson 2006).

Utöver *Vasa* har andra skeppsvrak undersökts för förekomsten av järn. Bland annat *Mary Rose* från Storbritannien (Berko et al. 2009; Sandström et al. 2005), och *Kronan* i Sverige (Fors et al. 2012). Trots all den forskning som finns om urlakning och järn i arkeologiskt trä, finns ett behov av att utveckla och optimera urlakningen som metod samt att kartlägga processerna från olika metoder i flera olika träslag (Riksantikvarieämbetet 2015, s. 12; Fors 2014, s. 21).

Flera andra metoder för urlakning har också undersökts. Bland annat har ett experiment utförts med elektrofores (se avsnitt 1.8) samt urlakning med etylendiamintetraättiksyra (EDTA) i sur lösning, pH 5. Experimentet ledde till slutsatsen att starka komplexbildare kan fungera för urlakningsprocesser, att EDTA är specifik för Fe(III) och är stabil tillsammans med andra ämnen (Pelé, Guilminot, Labroche, Lemoine & Baron 2015).

Det pågår fortfarande undersökningar kring hur urlakningsprocessen kan optimeras och hur konservatorns tid kan effektiviseras då urlakningen oftast är väldigt tidskrävande (Almkvist, Hocker & Sahlstedt 2013, p. 7; Almkvist & Persson 2006, p. 683). Det finns ännu inga resultat kring den långvariga effekt som urlakning kan ha på träet, dock har utvärderingar börjat utföras på föremål från *Vasa* som urlakats i början av 2000-talet. Efter fem år gjordes en utvärdering genom okulär observation, pH mätningar samt analyser av organiska syror och kvalitet av PEG. Denna utvärderingen visade inte en försurning av ytan eller förändring av PEG (Almkvist, Norbakhsh & Persson 2013).

Ljuskroskopet är ett bra hjälpmedel när man gör vedartsidentifikation och nedbrytningsanalys (Cartwright 2015; Florian 1990; Macchioni, Capretti, Sozzi & Pizzo 2013). Dock verkar det inte finnas några studier där ljuskopiering har använts som verktyg för att dokumentera och studera urlakningens effekt. Okulär identifikation av järnföreningar i cellstrukturen har bekräftats med mikrofotografier från ESEM (se avsnitt 1.8) (Almkvist 2008, pp. 50–51; Fors & Sandström 2006), dock beskriver källor fortfarande observationen av järn med mikroskop som ett antagande (Fors et al. 2012). Under en studie som utfördes för att undersöka järnföreningar i arkeologiskt trä användes bland annat Ramanspektroskopi. I kombination med mikroskopiska observationer och SEM-EDS analys (se avsnitt 1.8) kunde man bekräfta att de svarta kristaller som observerats i cellstrukturen huvudsakligen bestod av svavel och järn i form av järnsulfider och järnoxider (Rémazeilles et al. 2016).

1.3 Problemformulering och frågeställningar

Som nämnts i avsnitt 1.2 finns det många studier om urlakning av järn med komplexbildare, där olika metoder testats på olika arkeologiska träföremål för att hitta den mest effektiva metoden. Urlakning analyseras och utvärderas i forskningsmiljöer med instrument som mäter järnhalten i träet och urlakningsvätskorna för att på ett kvantitativt sätt få information om urlakningens effektivitet och förlopp, dock kan urlakningsprocessen ta flera månader eller år att utföra beroende på föremålens storlek. I praktiken använder sig oftast konservatorer av färgen på urlakningsvätskan för att följa processen, med analyser av järnmängd i urlakningsvätska om möjligheten finns. En mörkare nyans visar ett högt järninnehåll medan en klar lösning innebär att det är lågt järninnehåll (Phillips & Godfrey 2010, p. 507). Urlakningsprocessen har troligen inte studerats och utvärderats okulärt under mikroskop. Därför uppstod idén att följa urlakning av tunna snitt i ljuskopiering för att undersöka om det var möjligt att observera urlakningsprocessens påverkan på träet. I studien utgår jag från att järnföreningar identifieras som bruna och svarta mineraler i träets cellstruktur, som redogjorts för i tidigare avsnitt.

Denna studie observerar och fotodokumenterar urlakning av järn med komplexbildarna dietylentriaminpentaättiksyra (DTPA) och etylendiamintetraättiksyra dinatriumsalt (EDTA), och undersöker om mörka (troligen järnrika) områden i individuella tunna snitt försvinner efter urlakningen. De frågor som ska besvaras i denna uppsats är:

- Kan järnurlakning observeras och dokumenteras i tunna snitt med hjälp av ljuskopiering?
- Vilka skillnader i urlakningsprocessen kan observeras mellan de två komplexbildarna?
- Har jag hittat en ny tidsbesparande metod för att testa urlakningsmetoder?

1.4 Syfte och målsättning

Syftet med studien är att bidra till ökad kunskap om urlakning av järn ur arkeologiskt trä med komplexbildare samt att undersöka om mikroskopi och urlakning av tunna snitt, istället för tjocka träbitar, kan vara tidsbesparande vid test av nya urlakningsmetoders effekt.

Målet är att studera och fotodokumentera urlakningsprocessen i ljusmikroskop och undersöka den effekt som urlakningsmedlet har på borttagning av mörka partiklar (järn) som har trängt in i träets cellstruktur.

1.5 Avgränsningar

Trä är ett komplicerat material och har en väldigt varierad struktur som skiljer sig mellan olika träslag (Björdal 1999, s. 177; Daniel 2009). I denna studie studeras endast ek, vilket innebär att de resultat som diskuteras inte är generella utan är specifika för just detta träslag.

På grund av studiens tidsram testas endast två urlakningsmedier i experimentet. Urvalet är baserat på litteraturstudien som genomförts, som visade att DTPA, EDDHMA och EDTA generellt används vid urlakning med komplexbildare. Då EDDHMA inte gick att få tag på, valdes DTPA och EDTA för detta experiment. EDTA är dock inte lika effektiv komplexbildare för järn så detta är något som tas i beaktande vid diskussionen. Koncentrationen av komplexbildarna valdes ut efter tidigare undersökningar och rekommendationer, där resultat pekar på att en koncentration på 10mM räcker för DTPA (Henrik-Klemens, Fors, Almkvist & Grudd 2016). Samma koncentration valdes även för EDTA.

Järnmängden i träet analyserades inte, men det utfördes ett asktest för att få en generell bild om mineralmängden, inklusive järn, i träet. Järnföreningar försöktes identifieras i trästrukturen med Ramanspektroskopi.

Ingen analys av mängd urlakat järn gjordes eftersom detta inte var i fokus i denna studie. Dock utfördes en simpel utfällningsreaktion för järn för att försöka få en bekräftelse på att det är järn som urlakats.

1.6 Teoretisk referensram och etiska principer

Denna uppsats behandlar urlakning av järn ur en konservators perspektiv och vilar på Muñoz Viñas sammanställning av det samtida etiska tankesättet och hur detta implementeras i praktiken (Muñoz Viñas 2005). En del av de metoder som används i denna uppsats är både invasiva, destruktiva och går emot en del av de förhållningssätt som presenteras för samtida konservering. För att skapa bättre förståelse för material och metoder som används vid konservering, bidrar undersökningar och analyser med ovärderlig information. Under de olika undersökningarna försökte ett etiskt tankesätt implementeras där det var möjligt. Eftersom provtagningen är generellt sett destruktiv, bör proverna hållas så små som möjligt enligt ”minsta möjliga åtgärd” (Muñoz Viñas 2005, pp. 188–191).

Urlakningen utförs i samband med att träet ska impregneras, som beskrivits i avsnitt 1.2. Ett samtida tankesätt som bland annat diskuteras av Muñoz Viñas är att konservering ska vara reversibel (Muñoz Viñas 2005). För vattendränkt trä är detta svårt att implementera i praktiken då impregneringsmetoder innebär en förändring av materialet. Eftersom metoder som PEG och frystorkning används i samband med att vattendränkt trä ska ställas ut på museum, är det också viktigt att järnsalterna tas bort för att förhindra fortsatt nedbrytning av materialet. Trots detta är urlakningsmetoden fortfarande inte väl utvärderad. Det har dessutom påvisats att urlakning med komplexbildare kan dra ut andra vattenlösliga ämnen än järn från träet, som exempelvis PEG och andra salter (Almkvist 2008, p. 66).

1.7 Källkritik

De källor som främst använts i denna uppsats är vetenskapliga artiklar och böcker. Några av de artiklar som refereras till är från konferenspublikationer från ICOM's arbetsgrupp *wet organic archaeological materials* (WOAM) vilket innebär att de inte alltid är *peer reviewed*. Trots detta är WOAM konferensen en mötesplats för professionella konservatorer inom ämnet vattendränkta material, vilket bidrar till kunskapsutbyte inom samtida forskning och praktik inom fältet.

Ingen skriftlig källa kunde hittas för utfällningsreaktionen för järn. Testet är baserat på en video och litteratur om oxidationsreaktioner (Hein & Arena 2014; Kiat 2015), vilket innebar att det fanns osäkerhet kring om testet skulle fungera.

1.8 Begreppsförklaring

- Elektrofores – Vandrings av positivt laddade molekyler genom en vätska under inverkan av elektriska fält (Jonsson u.å.).
- ESEM – Svepelektronmikroskop som kan analysera våta prover (Nguyen & Harbison 2017).
- Exsickator – Glasbehållare med torkmedel för förvaring av fukt känsliga ämnen (Nationalencyklopedin u.å.a).
- Fluorescens – Utsändning av ljus från ett ämne som absorberat strålning/ljus (Holmström u.å.).
- Ljuskikroskop – Mikroskop med ljuskälla som belyser proven underifrån.
- Muffelugn – Ugn med en inre kammare som skyddar materialet mot förbränningsrök (Nationalencyklopedin u.å.b).
- Polymer – Ett material som består av flera molekyler som är bundna till varandra (Nationalencyklopedin u.å.c).
- SEM-EDS – Svepelektronmikroskop som kan upptäcka röntgenstrålar (Stuart 2007, p. 92).
- U_{max} – maximalt vatteninnehåll i trä.
- XRF – metod för att bestämma koncentration av grundämnen (Nationalencyklopedin u.å.d).

2. MATERIAL OCH METODER

I detta kapitel ges en presentation och beskrivning av det material som studerats samt hur provtagningen gått till inför varje metod. Därefter följer en beskrivning av de olika metoder som använts och hur de utförts.

2.1 Material

Provmaterialet som undersökts kommer från ett skeppsvrak av trä som heter *Svärdet* (se figur 5), vilket hittades i Östersjön utanför Öland (Fors et al. 2014, pp. 1–2). Det är ett regalskepp och ett örlogsskepp, alltså ett krigsskepp och det var ett av den svenska flottans största skepp under sin tid. Skeppet byggdes i Stockholm av nederländare på 1600-talets andra hälft och år 1662 kunde skeppet sjösättas (Glete 2010, pp. 328–422).

Svärdet gick ner i strid mot danska och holländska fiendeskepp, vid samma tidpunkt som för skeppet *Kronan*, år 1676. Skeppet tog eld vilket ledde till att krutförrådet exploderade och förstörde stora delar av skrovet (Fors et al. 2014, p. 2).

Det var inte förrän 2011 som dykargrupper hittade *Svärdet* utanför Ölands kust, på omkring 90 m djup med delar av skrovet nere i sedimenten (Fors et al. 2014, p. 2). Sedan dess har det gjorts försök att bilda en uppfattning om hur skeppet sett ut eftersom större delen av aktern är helt förstörd (Eriksson 2017). Material från skeppets skrov har dessutom undersökts och analyserats. Bland annat har röntgenfluorescens (XRF) analys utförts på bitar från *Svärdets* skrov som visade på höga koncentrationer av järn i träets yta (Fors et al. 2014).

För analyserna och testerna i denna studie togs ett prov benämnt ”E” från ett obehandlat och redan sågade provet från *Svärdet*. Provet är 130x30x30 mm (lxbxh) och kommer från en ekplanka från *Svärdets* skrov som förvarats fuktigt i ett kylrum under flera år på Institutionen för kulturvård på Göteborgs universitet. Provet förflyttades till institutionen för marina vetenskaper i Göteborg där analyser och experiment i denna uppsats utfördes. Träet är mer nedbrutet vid ytan som också har en karaktäristisk svart färg. Under studien har provet förvarats i ett kylskåp vid 8 °C inlindat i plastfolie och i en fyndpåse med lite vatten.

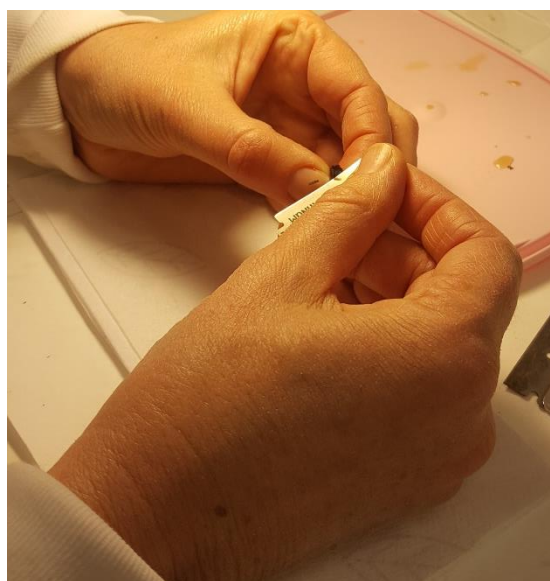
2.1.1 Provtagning

Proverna för de olika undersökningarna togs i flera omgångar och presenteras i tabell 1 och figur 7.

Till Umax, *maximum water content*, togs sex stycken prover på omkring 5x5x30 mm, med en vikt som varierade mellan 0,476–1,298 g, för hand med ett rakblad. Proverna indelades efter var de togs, där 3=ytan och 1=längst in i veden.



Figur 5 Epitafium från Kalmars domkyrka som illustrerar *Svärdet* (Sternreter 2011).



Figur 6 Snitt från träet togs med ett dubbelsidigt rakblad för hand.

<i>Tabell 1 Sammanställning av alla provnummer</i>	
Metod	Provrnr.
Umax och asktest	1:1
	1:2
	2:1
	2:2
	3:1
	3:2
Ljuskopiering	L
Urlakning med DTPA	D1
	D2
	D3
	D4
	D5
	D6
Urlakning med EDTA	E1
	E2
	E3
	E4
	E5
	E6
Avjoniserat vatten	V1
	V2
Utfällningsreaktion	D7
Ramanspektroskopi	R1
	R2
	R3

För ljuskopiering studier av vedanatomi och nedbrytning togs snitt från provmaterialets yta till ca. 31 mm in i träet. Tunna snitt togs för hand med ett dubbelsidigt rakblad (se figur 6), både tvärsnitt samt längdsnitt som följer fiberriktningen (Hoadley 1990, pp. 83–84). Dessa snitt användes därefter för att analysera den nedbrytning som skett och de skillnader som kan observeras mellan det mer nedbrutna till det mer friska träet.

Till urlakningsexperimentet togs ett delprov från ytområdet med rakblad. Från detta delprov snittades 14 tunna tvärsnitt för hand ca. 2 mm in i träets yta med ett dubbelsidigt rakblad. Varje snitt namngavs med den komplexbildare de behandlades med, där D=DTPA och E=EDTA. Två snitt placerades i avjoniserat vatten och benämndes med V. För utfällningsreaktionen antogs det behöva en större mängd järn i lösning än den mängd som kom att urlakas ur de tunna snitten. Därför togs ett större prov med måtten 8x6x11 mm som placerades i DTPA och numrerades D7. Provet delades upp med ett rakblad i fyra mindre bitar för att påskynda extraktionen genom att öka antal ytor för komplexbildaren att diffusera in i träet.

Inför analysen med Raman togs tre tunna snitt från samma delprov som använts för snitt till urlakningen, och numrerades med R. Snitten togs för hand vid ca. 2 mm in i träytan med ett dubbelsidigt rakblad.

2.2 Metoder

2.2.1 Umax

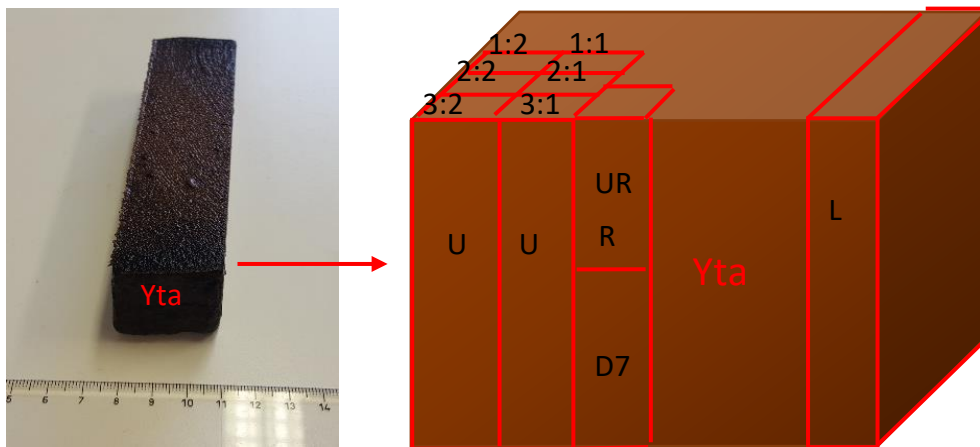
Umax betyder den mängd vatten i procent som träprovet innehåller. Testet är enkelt att utföra och det ger en bra uppskattning för hur nedbrutet materialet är (Hoffmann 2013, p. 23). Vanligtvis brukar en procenthalt på >185% indikera att träet är lite nedbrutet, medan ett värde på >400% visar att träet är mycket nedbrutet (Florian 1990, p. 8). Umax beräknas utifrån denna formel:

$$((\text{våtvikt-torrsvikt}) / \text{torrsvikt}) \times 100 = \%$$

där våtvikten är provets vikt innan torkning och torrsvikten är vikten efter torkning (Skaar 1988, p. 7). Proverna vägdes på en analytisk våg med en noggrannhet på 0,1 mg och placerades på objektglas. De torkades i en värmeugn i 104 ± 5 °C över natten omkring 20 timmar. Efter torkningen var klar, vägdes proverna på nytt och Umax kunde beräknas utifrån provernas våtvikt.

2.2.2 Asktest

Liksom Umax är denna metod destruktiv och irreversibel, dock finns det en hel del information att utvinna. Asktestet valdes att utföras på samma prover som för Umax för att återanvända proverna och utvinna ytterligare information.



U = Umax
 UR = Urlakning
 R = Ramanspektroskopi
 D7 = Utfällningsreaktion
 L = Ljutmikroskopi

Figur 7 Schematisk illustration över var proverna togs från provmaterialet. Ej enligt skala.

Askhalten, mineralmängden i träet, beräknas genom att bränna torrt trä vid en hög temperatur för att bränna bort det organiska materialet i träet och därefter väga askan (Rowell, Pettersen & Tshabalala 2012, p. 63). Vanligtvis betyder askhalten det oorganiska innehållet i träet, vilket innefattar bland annat en mängd olika mineralsalter och metaller. Generellt är askhalten i trä inte mer än 0,5% (Rowell, Pettersen & Tshabalala 2012, p.47), vilket innebär att detta test kan ge en indikation på hur mycket mer oorganiska ämnen det arkeologiska provet i denna studie innehåller. Det har påvisats så höga askhalter som 10% för arkeologiskt trä (Hedges 1990, p. 137).

Endast två prover kunde brännas samtidigt, därför valdes turordning och metod för dessa slumpmässigt för att minimera påverkan på resultaten (Morgan 1991, p. 51–53). Proven lades i två olika stora porslinsdegler med lock, som innan testet hade rengjorts noggrant och bränts i en muffelugn (se avsnitt 1.8) vid $575 \text{ °C} \pm 25 \text{ °C}$ till en konstant vikt för att bli av med eventuella kontaminationer. Deglar och prover vägdes på en analytisk våg med en känslighet på 0,1 mg.

Två olika metoder användes. Metod 1: Rowell, Pettersen & Tshabalala 2012 och metod 2: Babiński, Izdebska-Mucha & Waliszewska 2014. Enligt metod 1 behövde proven bli helt förkollnade innan förbränningen. Detta moment utfördes i dragskåp, genom att hålla degeln direkt över en låga från en alkoholbrännare för att bränna träet tills det inte längre brann eller glödde. Under detta steg var deglarna helt eller delvis täckta av lock. Därefter placerades deglarna utan lock i en muffelugn och brändes vid $575 \pm 25 \text{ °C}$ i minst tre timmar eller tills inga svarta partiklar kunde observeras (Rowell, Pettersen & Tshabalala 2012, p. 63). Enligt metod 2 placerades de torra träproverna direkt i muffelugnen vid $575 \pm 25 \text{ °C}$ och därefter tilläts de förbrännas i minst fyra timmar (Babiński, Izdebska-Mucha & Waliszewska 2014, p. 375).

Efter förbränningen tilläts deglarna svalna något och täcktes igen med lock. Därefter placerades de i en exsickator (se avsnitt 1.8) över natten för att svalna helt. Därpå vägdes deglarna med askan för att beräkna askhalten mot det torra träprovets vikt.

Tabell 2 Sammanställning av proverna från urlakningen.		
Provnummer	Komplexbildare	Dagar
D1	DTPA. PH 9	14
D2		14
D3		13
D4		14
D5		13
D6		13
E1	EDTA. PH 5	13
E2		13
E3		13
E4		14
E5		13
E6		13
V1	Avjoniserat vatten.	13
V2		13

2.2.3 Ljusbildning

Snitten placerades på objektglas, färgades in med 0,1 % Astra Blue i 50% mjölksyra och täcktes sedan med täckglas. Färgen hjälper att identifiera vad som är nedbrutet i cellerna, då dessa områden färgas blå och de friska delarna bibehålls relativt ofärgade (Björdal, Nilsson & Daniel 1999, p. 64; Schwarze 2007, p. 134). Därefter analyserades och dokumenterades snitten i ljusbildning (Leica DM LB) kopplad till en kamera (Leica DFC295). Mikroskopet har förstoringarna X10, X20, X40 och X63.

2.2.4 Urlakning

Experimentet gick ut på att testa och observera urlakning med komplexbildare på tunna snitt och dokumentera processen med ljusbildning. De komplexbildare som testades i denna studie var DTPA och EDTA dinatriumsalt.

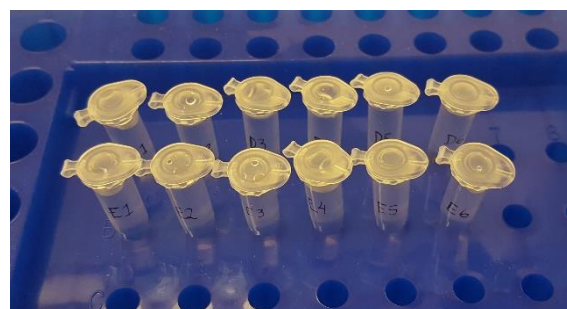
Båda komplexbildarna blandades med avjoniserat vatten till 10 mM koncentration med en volym på 200 mL. Efter blandning mättes pH med en pH mätare. DTPA mättes till pH 11 och EDTA till pH 5. DTPA rekommenderas att användas vid ett pH mellan 7–9, då den inte verkar effektivt i ett högt pH > 10 (Almkvist, Hocker & Sahlstedt 2013, p. 7). Då DTPA hade ett för högt pH värde, tillsattes några mL saltsyra (HCl) droppvis med en mätpipett tills pH för DTPA var nere på pH 9. Därefter fördelades vätskorna i sex stycken mikroprovror var (se figur 9).

Innan snitten placerades i baden, dokumenterades alla snitt i ljusbildning. De placerades på individuella objektglas för att dokumentera och studera cellerna med mörkt innehåll som kunde vara järnföreningar. För att förhindra snitten att torka ut under ljusbildning, placerades en tunn vägg av glycerol runt snitten på objektglaset med en glaspipett (se figur 8). Förhoppningen var att glycerolen skulle förhindra syre att påverka snitten. För att undvika kontamination från glycerolen efter ljusbildning, förflyttades snitten försiktigt med en nål från objektglas till mikroprovror med urlakningsvätska. Två snitt placerades i mikroprovror med avjoniserat vatten som referens.

Efter 13–14 dagar analyserades snitten igen med ljusbildning för att undersöka eventuella förändringarna efter urlakningen på samma platser som hade dokumenterats innan ur-



Figur 8 En tunn vägg av glycerol placerades runt snitten under ljusbildning.



Figur 9 Snitten förvarades i mikroprovror under urlakningen.

lakningen (se tabell 2). Detta innebar att samma platser som dokumenterats innan urlakningen skulle letas upp på snitten igen. Samma metod som ovan nämnts användes igen, skillnaden var att snitten nu var våta av urlakningsvätskan efter sin tid i badet. Experimentet utfördes i rumstemperatur.

2.2.5 Utfällningsreaktion för järn

En enkel metod valdes för att försöka bekräfta att det fanns järn i urlakningsvätskan. En utfällningsreaktion innebär att en reaktant tillsätts för att bilda utfällning då de två vätskorna reagerar med varandra. Den reaktant som användes i denna studie var natriumhydroxid, NaOH, som ska orsaka en brunröd utfällning för järnjoner när den tillsätts till koncentrerad järnkloridlösning (Kiat 2015). En lösning på 0,4 M NaOH blandades i avjoniserat vatten. Då lösningen som testas i denna studie innehåller en mängd olika ämnen samt att järnet är i komplex med DTPA, var det osäkert om denna metod skulle fungera.

Innan utfällningsreaktionen utfördes på urlakningsvätskan, testades reaktion på referensmaterial. Den lösning som fanns tillgänglig för detta test var en lösning på ren järnklorid (FeCl_3) i komplex med EDTA med en koncentration på 0,31 mM. Därefter upprepades samma metod två gånger på urlakningsvätskan från D7 som legat i bad i 15 dagar. Testen utfördes i provrör där NaOH tillsattes droppvis.

2.2.6 Ramanspektroskopi

Denna analys utfördes för att försöka bekräfta att det fanns järn i cellstrukturen. Analysen utfördes med hjälp av Åke Henrik-Klemens, konservator och masterstudent i kemi, på institutionen för marina vetenskaper på Göteborgs universitet. Under analysen användes Raman spektrometer Dilor Labram IV kopplad med ett omvänt konfokalt mikroskop (Olympus). En gaslaser av He/Ne med en excitation svåglängd på 633 nm användes som ljuskälla, vilken vanligen används vid analys av järnminerale. Snitten utsattes för fem minuters förexponering för att bleka fluorescens (se avsnitt 1.8). Ett problem med organiska material är att de fluorescerar och därmed kan störa kurvan. Spektrum genererades genom att ett område att analysera identifierades med mikroskopet, och besköts sedan tre gånger i 20 sekunders intervall och genererade ett spektrum mellan $80\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ med en upplösning på 2 cm^{-1} . För att fokusera mikroskopet användes ett X10 objektiv och den teoretiska prickdiametern beräknades till $5\text{ }\mu\text{m}$. Under analysen blev systemet upprepade gånger frekvens kalibrerat mot en kiselstandard (Informant 1).

De tre snitt som tagits från provmaterialet placerades i ett kalciumfluoridobjektglas (se figur 10). Tomma fack i objektglaset fylldes med avjoniserat vatten för att hålla miljön fuktigare för snitten och vid behov tillsattes vatten direkt på snitten med en mikropipett. Under analysen identifierades potentiella områden med järn. Även cellväggarna analyserades för att generera



Figur 10 Kalciumfluoridobjektglas för Ramanspektroskopi.

ett spektrum för rent trä, som sedan kunde jämföras med de andra spektrummen, vilka eventuellt innehåller järn. De toppar som genererades kunde därefter tolkas och jämföras med tidigare tester som utförts på olika järnföreningar (de Faria, Venâncio Silva & de Oliveira 1997), för att försöka identifiera om det är järn som kan observeras i träets cellstruktur hos provmaterialet.

3. RESULTAT

I detta kapitel redovisas de resultat som genererats från de olika metoderna som utförts. Umax och askhalt redovisas tillsammans, följt av nedbrytningsanalys med ljusmikroskopi. Därefter presenteras dokumentationen från urlakning. Kapitlet avslutas med en kort redovisning av resultaten från Ramanspektroskopi.

3.1 Umax och askhalt

Resultaten från Umax och askhalten redovisas tillsammans och presenteras i tabell 3 och 4. De beräknades enligt de formler som presenterats i avsnitt 2.2.

Provnummer	Våtvikt (g)	Torrsvikt (g)	Umax (%)
1:1	0,476	0,146	226
1:2	0,678	0,236	187
2:1	1,119	0,388	188
2:2	1,298	0,443	193
3:1	1,144	0,313	265
3:2	0,652	0,135	383

Den första förbränningen för askhalten utfördes på prov 2:2 och 3:2 där metod 1 valts. Innan förbränning vägdes inte de torra proverna på nytt, utan vikten från Umax användes här. Förbränningen skedde i 3 tim. och därefter 30 min eftervärme medan ugnen svalnade.

Den andra förbränningen skedde med metod 2 på prov 1:1 och 2:1. Inför detta test vägdes de torra träproverna tillsammans med deglarna före förbränning. Förbränning skedde i 4 tim. och därefter 30 min eftervärme. Prov 2:1 har här en högre askhalt än 1:1 även om det har ett högre Umax.

Det sista testet utfördes på prov 1:2 och 3:1 med metod 2. Förbränningen varade i 4,25 tim. och sedan 30 min eftervärme. Proverna tilläts bränna lite längre tid då det rådde osäkerhet kring när alla svarta partiklar var borta, dock märktes ingen skillnad mellan förbränning två och tre med ett tillägg på 15 min.

Provnummer	Vikt torrt fiber (g)	Vikt aska (g)	Askhalt (%)
1:1	0,1506	0,0024	1,59
1:2	0,2456	0,0027	1,10
2:1	0,4015	0,0076	1,89
2:2	0,443	0,0142	3,21
3:1	0,3271	0,0070	2,14
3:2	0,135	- 0,0089	(- 6,6)

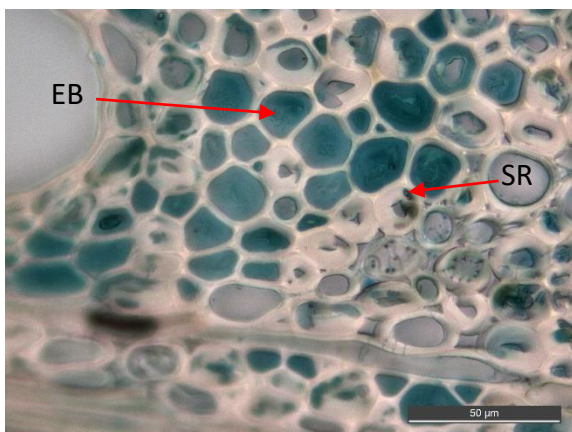
Det avvikande resultatet av askhalten för 3:2 beror troligen på att degeln blivit kontaminerad innan förbränning, troligen från hantering under momentet där proverna förkolnades med alkoholbrännare. Resultat 3:2 är därför inte användbart. Eftersom 2:2 brändes samtidigt är det möjligt att det resultatet också blivit påverkat.

3.2 Ljusk mikroskopi

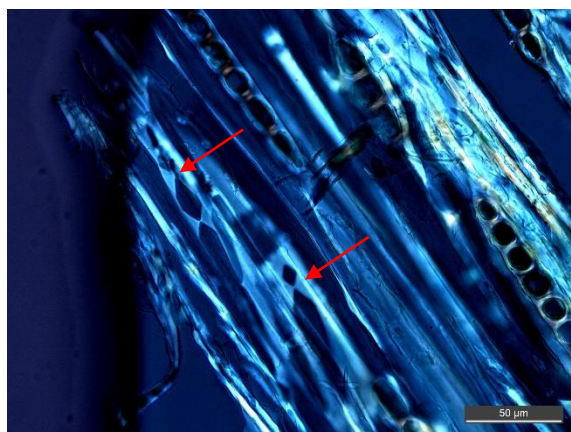
Nedbrytning av *erosionsbakterier* och *soft rot* kunde identifieras (se figur 11), både i tvär- och längdsnitt. De snitt som togs längst in, påvisade fortfarande nedbrytning, främst av *soft rot*. I vissa celler upptäcktes också att mittlamellen gått sönder (se bilaga 2).

Erosionsbakterier identifierades i tvärsnitt genom den totala nedbrytning av cellväggarna där det endast kunde observeras rester av bakterieangreppen. Det karaktäristiska mönster som *erosionsbakterier* lämnar, enstaka friska celler bredvid totalt nedbrutna, kunde också identifieras. I längdsnitt kunde det typiska v- eller tandmönstret identifieras genom polariserat ljus.

Soft rot observerades både i tvär- och längdsnitt. I tvärsnitt identifierades hyfer som hålbildning i cellernas cellväggar. I längdsnitten identifierades vad som troligen är hyfer i fibrerna. I polariserat ljus observerades ett kedjeliknande mönster (se figur 12). För full dokumentation hänvisas till bilaga 2.



Figur 11 Mikrofoto på tvärsnitt ca. 11 mm från ytan. *Erosionsbakterier* (ER) bryter ner hela cellväggen och lämnar efter sig en slempropp (färgat blå). Det är också möjligt att det är lång gångna *Soft rot*-angrepp. I cellerna runt om syns nedbrytning av *Soft rot* (SR) där hyferna skapat hålbildningar i S2. Förstoring X63.



Figur 12 Mikrofoto på tangentiellt (längdsnitt längs årsringarna) snitt ca. 4 mm från ytan. Polariserat ljus visar ett kedjemönster som troligen är från *soft rot*. (pilar). Förstoring X40.

3.3 Dokumentation av urlakning

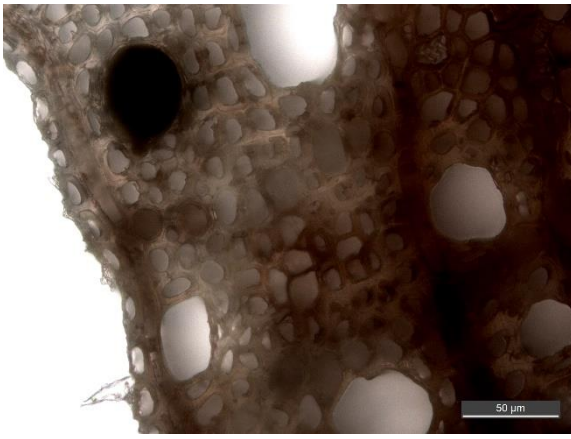
De bilder som togs efter urlakning under 13–14 dagar, jämfördes med de bilder som tagits innan processen startat. Bilderna visar stora skillnader på snitten som urlakats med DTPA, då de svarta områden som antagits vara järn nu inte kan observeras och snitten ser ljusare och renare ut (se figur 13–14). EDTA har verkat till viss del, dock inte i samma utsträckning



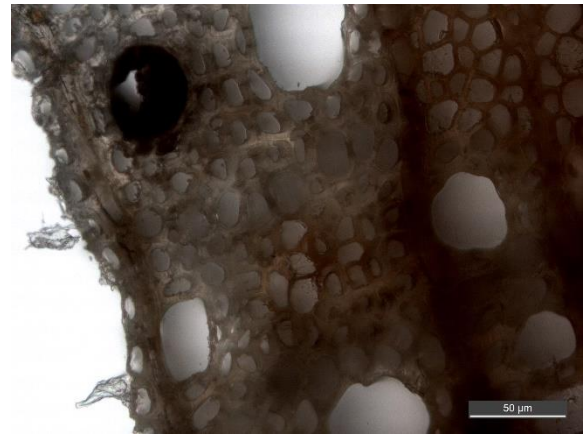
Figur 13 Prov D1 bild 4 före urlakning. Förstoring X40.



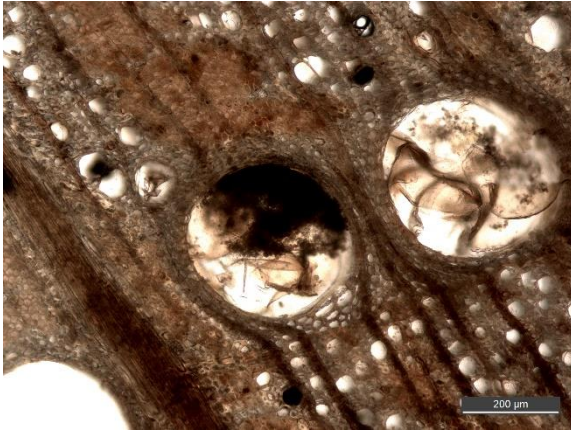
Figur 14 Prov D1 bild 4 efter urlakning i DTPA visar att de svarta partiklarna urlakats och att snitten är generellt ljusare.



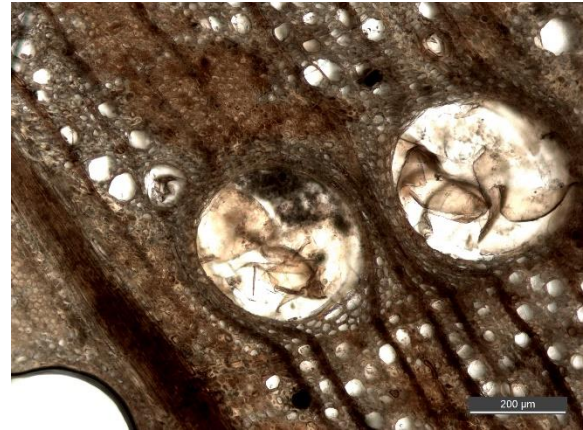
Figur 15 Prov E1 bild 7 före urlakning. Förstoring X40.



Figur 16 E1 bild 7 efter urlakning i EDTA. Lite svarta partiklar är borta. Cellväggarna ser lite skadade ut.



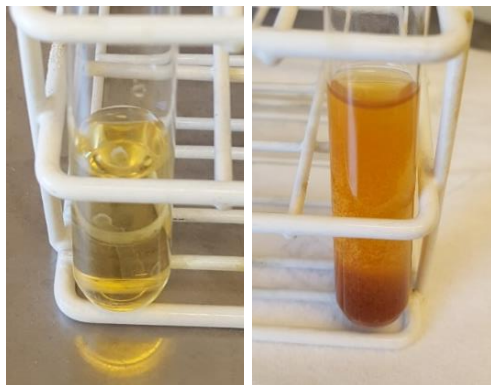
Figur 17 Prov V1 bild 9 före, referens. Förstoring X20.



Figur 18 Prov V1 bild 9 efter sköljning i avjoniserat vatten. En del svarta partiklar har försvunnit.

som för DTPA (se figur 15–16). Man kan se att en del svarta fläckar har avlägsnats men att mycket fortfarande är kvar.

En del bortfall och skador kunde observeras, främst på snittens kanter men även på cellväggar och tyloser i kärl. Detta kunde identifieras på snitt som behandlats både med DTPA och EDTA. En viss förändring av kärlets form kunde observeras. I referensproven kunde några förändring observeras (se figur 17–18). En del svarta partiklar hade försvunnit endast genom att ha sköljts med avjoniserat vatten. Dock var de mesta partiklar fortfarande kvar i cellstrukturen och opåverkade. För full dokumentation hänvisas till bilaga 1.



Figur 19 Utfällningsreaktion för referensprovet. Före (vänster), efter (höger).



Figur 20 Utfällningsreaktion för urlakningsvätskan från D7. Före (vänster), efter (höger).

3.4 Utfällningsreaktion för järn

Reaktionen mellan referensprovet med koncentrerad FeCl_3 och NaOH var positivt och visade en brunröd utfällning (se figur 19). Detta påvisade att reaktionen fungerar trots att järnet är i komplex med EDTA.

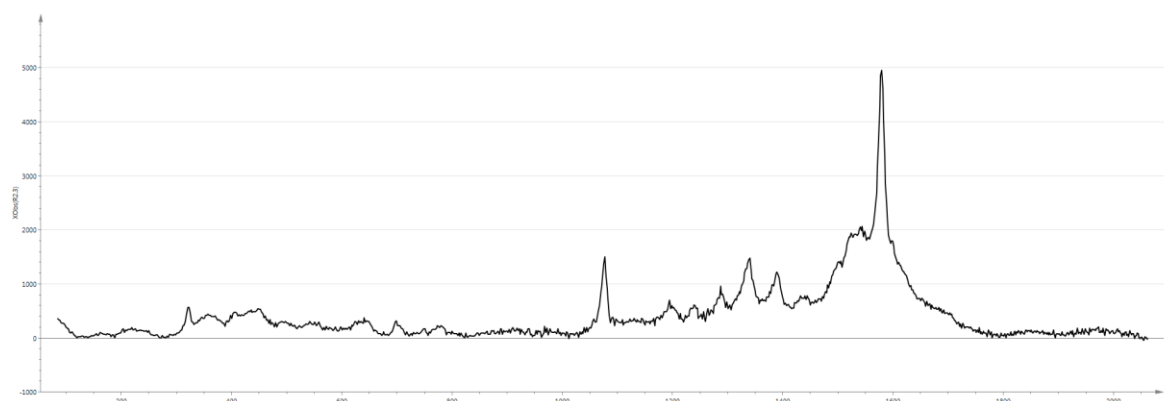
Vid utfällningsreaktionen mellan urlakningsvätskan och NaOH utfördes två försök som båda gav en liten utfällning men inte samma mängd som för referensprovet (se figur 20). Lösningarna lämnades ett dygn för att observera om något hänt med vätskan över en längre tid. En liten förändring kunde noteras där fler partiklar bildats i vätskan.

3.5 Identifikation av järnföreningar med Ramanspektroskopi

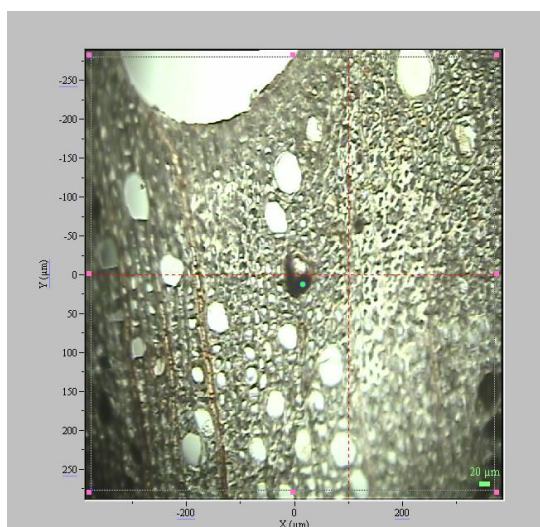
Resultaten från analysen presenteras i figur 21 som visar spektrumet för prov R2 test 3 (se figur 22), vilket genererade ett spektrum som är representativt för alla resultat. Spektrumet visar ingen tydlig indikation på en järnförening. Dock förekommer topparna vid 1290 cm^{-1} och 1390 cm^{-1} hos *iron gall ink*, en substans som liknar järn-tanninföreningar som förekommer i trä (Almkvist 2008, p. 13; Piantanida, Menart, Bicchieri & Strlič 2013; Informant 1). 1580 cm^{-1} är troligen grafit/kol då den skarpa toppen verkar vara typiskt för just detta ämne. Troligen är 1338 cm^{-1} också relaterat till kol. 700 cm^{-1} och 1077 cm^{-1} är förmodligen någon form av karbonat dock osäkerhet kring vilken positiv jon som är bunden i föreningen (Golovin et al. 2017; Spivak et al. 2014; Sze, Siddique, Sloan & Escribano 2001). 320 cm^{-1} är kalciumfluorid från objektglaset.

Y axel: intensitet

X axel: cm^{-1}



Figur 21 Spektrum för prov R2 test 3 vilket är representativt för alla spektrum som genererats.



Figur 22 Mikrofoto på området som genererade spektrumet för figur 19. Den gröna prickken i mitten visar lasern.

4. DISKUSSION OCH SLUTSATSER

I detta kapitel diskuteras resultaten från de olika metoderna, felkällor som kan ha påverkat resultaten, en etisk fundering samt förslag till framtida forskning och eventuell utveckling av uppsatsen.

4.1 Status för trämaterialiet

Analysen med ljusmikroskopi visade att provmaterialiet var helt eller delvist nedbrutet uppemot 31 mm in i träytan. Den mikrobiella nedbrytningen var kraftigast i ytskiktet där *erosionbakterie*angrepp dominerade. Den nedbrytningstyp som identifierades längre in i materialet var främst *soft rot*. Denna nedbrytning kan ha utvecklats under åren då träet har förvarats i vatten i kylskåp, och provmaterialiet kan även ha påverkats genom de sågade ytorna som inte tidigare varit synliga. Resultaten från U_{max} visar tydligt att träet är mer nedbrutet vid ytan. Det finns dock avvikelser, bland annat från prov 1:1 som hade ett högt U_{max} värde på 226% trots att provet togs längst in av proverna. Resultaten visar att provmaterialiet är relativt friskt bortsett från ytan (se avsnitt 3.1).

Askhalten i proverna visar skillnader i mineralhalten mellan träets ytskikt och de inre delarna. Detta stämmer väl överens med nya forskningsresultat som visar att mikrobiell nedbrytning är sammanlänkat till järnackumulering (Björdal & Fors 2019), och kan förklara varför en högre askhalt identifierades närmre ytan (se tabell 3). Då friskt trä skulle ha en askhalt på omkring 0,5%, visar detta arkeologiska trä en tydlig ackumulering då halten varierar mellan 1,10–3,21%.

4.2 Urlakningsstudien

Resultaten från studien visar att det är möjligt att undersöka effekten av urlakningsmetoder genom att studera tunna snitt av trä i ljusmikroskop. Svarta partiklar kunde lätt identifieras i de tunna snitten. Många fanns i märkestrålar och kärn. Det var tydligt att DTPA var mer effektiv då många svarta partiklar har försvunnit efter urlakningen (se figurer 13–14). Trots detta fanns det ibland svarta partiklar kvar på vissa snitt (se bilaga 1). Det var också väntat att EDTA inte skulle producera lika bra resultat då den inte kan bilda komplex alla olika järnföreningar (Almkvist, Hocker & Sahlstedt 2013, p. 5). Som presenterats i avsnitt 1.2, har EDTA använts för urlakning tidigare men de mest vanligt förekommande komplexbildaren som används är DTPA och EDDHMA (Almkvist & Persson 2006; Richards, Kasi & Godfrey 2010). Troligen kan den sämre effekten av EDTA som observerats i denna studie bero på att det fanns järnföreningar som EDTA inte kan bilda komplex med.

Ett resultat som förvånade var att snitten från referensvattenbadet också uppvisade skillnader, liksom snitten behandlade med EDTA. I båda fall var det främst svarta partiklar från kärnen som hade diffuserat ut ur vedstrukturen. Det är möjligt att dessa partiklar inte var kemisk bundna till träet och därför lätt kunde sköljas ut eller att dessa inte var järnpartiklar. Vatten är ett så kallat sequestreringsmedel, *sequestering agent*, och kan endast avlägsna partiklar som är vattenlösliga, och inte de partiklar som är olösliga i vatten, som exempelvis metaller (Wilks, Weaver & Moncrieff 1992, pp. 121–122). Det är därför möjligt att de skillnader som observerades på snitten som legat i vatten, var vattenlösliga föreningar som avlägsnats, och det som lämnats kvar är de föreningar som behöver en komplexbildare som kan bilda komplex med kemiskt bundna eller olösliga metaller.

Ljusmikroskopitekniken ger inte lika hög upplösning som när man använder SEM och visar inte heller elementkomposition av materialet. Dock är ljusmikroskopet billigare att använda och kräver minimal förberedelse för proven (Hoadley 1990, pp. 73–76). För de bilder som producerats i denna undersökning var förstoringen med ljusmikroskopet tillräckligt för att observationer skulle kunna göras. Dock är det tydlig skillnad i kvalitet av upplösning på före-

och efterbilderna. Den varierande kvalitén beror främst på min ovana att justera ljus inför fotografering med kameran kopplad till ljusmikroskopet. Dock var det också svårt att få en ljus och upplöst bild även när automatiska ljusinställningar användes.

På ett fåtal snitt hade cellstrukturen skadats eller deformerats efter urlakning. Som observeras på figur 26, syns en del förändring av strukturen där svarta partiklar tidigare suttit. Det är möjligt att den diffusion och komplexbildning som skett haft en påverkan på dessa celler, men detta har i tidigare undersökningar inte kunna påvisats (Almkvist & Persson 2006, p. 683). En annan orsak kan vara att snitten utsatts för en del fysisk påfrestning genom förflyttning mellan objektglas och mikroprovvrör speciellt om cellstrukturen har varit utsatt för mikrobiell nedbrytning, som har försvagat materialet.

Det är möjligt att observationerna hade varit ännu tydligare om urlakningen hade pågått under ännu längre tid än de två veckor från detta experiment. Tidigare undersökningar har visat att koncentrationen som används, DTPA 10 mM, är tillräcklig (Almkvist & Persson 2006; Henrik-Klemens et al. 2016), men en högre koncentration hade kanske fungerat snabbare och mer effektivt. Även omrörning av vätskan hade kunnat påskynda reaktionen (Almkvist & Persson 2006, p. 681). Även pH kan haft en påverkan på medlens effekt (Almkvist & Persson 2006). EDTA hade ett lätt surt pH på 5. Ett lägre pH innebär att komplexbildningen hämmas (Almkvist, Hocker & Sahlstedt 2013, p. 5). Detta innebär att EDTA kunde varit effektivare vid ett högre pH, dock valdes värdet utifrån tidigare forskning där ett pH på 5 använts. DTPA rekommenderas att användas vid ett pH mellan 7–9, då den inte verkar effektivt i ett högt $\text{pH} > 10$ (Almkvist, Hocker & Sahlstedt 2013, p. 7). För detta test användes ett pH på 9 vilket borde vara tillräckligt för att kunna bilda ett stabilt komplex med järn. Ett högt pH har påvisats vara fördelaktigt vid urlakning eftersom det samtidigt neutraliserar det låga pH från syror ifrån träet (Almkvist & Persson 2006). Då pH reglering av DTPA endast skedde med en mindre mängd HCl är den tillsatta mängden troligen försumbar. Vanligtvis behöver badet med urlakningsvätskan bytas ut regelbundet samt att pH måste justeras eftersom stora mängder järn och syror dras ur från träet. Då proverna i denna studie var väldigt små, och placerats i mycket lösning gentemot provmaterial, fanns inte detta behov eftersom den mängd syror och järn som urlakas antogs vara så liten att de inte skulle ha en större påverkan på lösningen.

Utfällningsreaktionen visade en indikation på att järn fanns i vätskan och därför är det mycket troligt att det är järn som har lakats ur. Genom resultaten som redovisats i figur 17 syns en skillnad på vätskan före och efter att NaOH tillsatts. Referenstestet gav en tydlig utfällning och påvisade att reaktionen skulle fungera trots att järnet var i komplex. I praktiken använder konservatorer endast färgen på urlakningsvätskan som en indikation på när den ska bytas ut och när urlakningen är klar (Almkvist & Persson 2006, p. 680; Phillips & Godfrey 2010, p. 507). Färgen på urlakningsvätskan från denna undersökning uppvisade en stor färgförändring och borde därför innehålla järn. Vätskan jämfördes med vatten där vattendränkt trä legat i. Tanniner i ek bidrar dock också till en färgändring, vilket troligen kan vara den färg som observeras i vattnet utan komplexbildare. Det finns också en liten möjlighet för att den gula färgen kommer från eventuella vattenlösliga järnföreningarna som funnits i träet. Utfällningsreaktionen var baserat på en video och oxidationsreaktion. Det är möjligt att en annan koncentration av NaOH eller att en annan reaktant hade fungerat mer effektivt. Men det är även troligt att järnkoncentrationen i urlakningsvätskan var så liten att det var svårt att få tydligare utfällning.

Ramanspektroskopin utfördes för att bekräfta att det fanns järn i cellstrukturen. Tidigare Raman undersökningar har kunnat påvisa att de svarta partiklarna är järn (Rémazeilles et al. 2016). Resultaten från vår analys gav dock inga tydliga indikationer på detta vilket kanske beror på att analysen skedde vid låg förstoring. Högre förstoring hade gett ett tydligare spektrum då lasern hade kunnat skjutas direkt på en kristall (Łucejko, Modugno, Ribechini,

Tamburini & Colombini 2015, p. 591). En indikation på att det som analyserades var en järnförening visades genom att topparna vid 1290 cm^{-1} och 1390 cm^{-1} har identifierats som *iron gall ink* som kan liknas järn-tanninföreningar i ek, vilket stärker argumenten för att det var järn som urlakats och som identifierats i cellstrukturen.

4.3 Slutsatser

Resultaten från denna studie visar att urlakningens effekt kan observeras dokumenteras med ljusmikroskopisk teknik. Observationerna visar att de svarta partiklarna och kristallerna som observerats i cellstrukturen är järn och försvinner från trästrukturen när komplexbildare tillsätts. De två komplexbildarnas effektivitet är olika och visar att EDTA inte fungerar för att urlaka alla järnföreningar, medan DPTA har bra effekt. Metoden, att utvärdera urlakning av tunna snitt med ljusmikroskop, är snabb och enkel och kan användas när nya urlakningsmetoder ska testas och utvärderas. Som beskrivits i avsnitt 1.2 kan urlakning av järn ur stora träbitar ta flera månader, till och med år.

Mycket nedbrutna träsnitt kan dock vara svåra att använda eftersom de kan vara väldigt sköra och det finns en risk att material går förlorat i hanteringen.

4.4 Framtida forskning

Ytterligare analyser vore intressant att utföra på materialet i denna studie, både på askan och urlakningsvätskan, för att styrka argumenten för att det var järn som urlakades. En ESEM analys av provmaterialet vore också spännande att utföra efter urlakning, dels för att undersöka de svarta partiklarna men också för att generera mer detaljrika bilder på cellstrukturen.

Det vore intressant att undersöka urlakning av andra träslag än ek och även testa fler urlakningsmetoder. Tidigare studier beskriver att det är svårare att urlaka järn ur ek än ur gran (Almkvist 2008, p. 66).

5. SAMMANFATTNING

En hög järnhalt hittas ofta i arkeologiskt trä som legat begravt på havsbotten. Genom korroderande järnföreningar och biokemiska processer kan järn diffusera in i träets cellstruktur och bilda olika järnföreningar. Tidigare studier visar att järn kan identifieras i cellstrukturen i form av svarta partiklar. Efter utgrävning medför dessa föreningar flera problem för träet. Järnet kan katalysera oxidationsreaktioner som leder till att cellulosa och även impregneringsmedlet PEG, som används vid konserveringen, bryts ner. För att avlägsna järnet i träet innan impregnering, sker ofta en urlakning med komplexbildare som DTPA och EDTA.

Syftet med denna uppsats är att bidra till ökad kunskap om urlakning av järn med komplexbildare samt att undersöka om mikroskopi och behandling av tunna snitt, istället för tjocka träbitar, kan vara en tidsbesparande genväg vid test av nya urlakningsmetoders effekt. Målet är att studera och fotodokumentera urlakningsprocessen i ljusmikroskop och undersöka den effekt som urlakningsmedlet har på borttagning av mörka partiklar (järn) som har trängt in i träets cellstruktur. Denna metod verkar inte tidigare testats. I experimentet testades två vanliga komplexbildare, DTPA och EDTA. Frågeställningarna är:

- Kan järnurlakning observeras och dokumenteras i tunna snitt med hjälp av ljusmikroskopi?
- Vilka skillnader i urlakningsprocessen kan observeras mellan de två komplexbildarna?
- Har jag hittat en ny tidsbesparande metod för att testa urlakningsmetoder?

Materialet som användes i studien var en ekplanka från regalskeppet *Svärdets* skrov, som enligt tidigare undersökningar visade sig innehålla järn. Träets nedbrytningsstatus undersöktes med Umax analys och ljusmikroskopi för att identifiera omfattningen av den mikrobiella nedbrytningen. Ett asktest utfördes för att bestämma mineralhalten och analys med Ramanspektroskopi utfördes för att försöka identifiera järn i cellstrukturen. Härfter genomfördes den experimentella delen av uppsatsen, där tunna snitt dokumenterades i ljusmikroskop innan de placerades i urlakningsvätskan. Efter 13–14 dagar avbröts urlakningen och samma snitt dokumenterades på nytt i ljusmikroskop för att upptäcka om mörka föreningar hade försvunnit från trästrukturen. Efter urlakningen utfördes en utfällningsreaktion för järn på urlakningsvätskan för att bekräfta att det var järn som urlakats.

Undersökningarna visade att provmaterialet var mest nedbrutet i ytskiktet där också askhalten (mineralhalten) var högre. Nedbrytning var orsakat av *soft rot* och *erosionsbakterier* som kunde identifieras upp till 31 mm in i träets yta.

Experimentet visade att metoden fungerade och att det fanns tydliga skillnader mellan de två komplexbildarna. DTPA var mer effektiv än EDTA, som lämnade mycket partiklar kvar i cellstrukturen. Detta kan bero på att EDTA inte kan bilda komplex med alla järnföreningar, något som tidigare påvisats, eller att längre urlakningstid är nödvändig. Teorin att de svarta partiklarna består av järn stärktes genom test av urlakningsvätskan och Ramanspektroskopi. Framöver vore det intressant att använda denna metod för att utvärdera andra urlakningsmetoder för järn och att även undersöka andra träslag.

6. KÄLL- OCH LITTERATURFÖRTECKNING

6.1 Otryckta källor

Informant 1: Åke Henrik-Klemens, mastersstudent i Kemi, Institutionen för marina vetenskaper, Göteborgs universitet. Samtal: 3/5 2019.

Kiat, Y.Y. (2015). *Cation Test: Iron(III) Ions* [video].
<https://www.youtube.com/watch?v=yIZMpafE4OM> [2019-05-18]

6.2 Tryckta källor och litteratur

Al-Hamdani, Z. & Appelqvist, C. (2011). The Baltic Sea Environment. In: Björdal, C.G. & Gregory, D. with assistance from Athena Trakadas (eds.) *WreckProtect: Decay and Protection of Archaeological Wooden Shipwrecks*. Oxford: Archaeopress Ltd, pp. 35-50.

Almkvist, G. (2008). *The Chemistry of the Vasa : Iron, Acids and Degradation*. Diss. Uppsala: Acta Universitatis Agriculturae Sueciae. Tillgänglig online:
<http://epsilon.slu.se/200857.pdf> [2019-05-20]

Almkvist, G., Hocker, E. & Sahlstedt, M. (2013). *Iron Removal from Waterlogged Wood : WOAM 2013*. Uppsala: SLU Repro, pp. 1–16. Tillgänglig online:
https://www.vasamuseet.se/globalassets/vasamuseet/dokument/bevarande/iron_removal_from_waterlogged_wood.pdf [2019-05-11]

Almkvist, G., Norbakhsh, S. & Persson, I. (2013). Extraction of Iron Compounds from Archaeological Wood – Results and Experiences from the Vasa Museum. In: Grant, T. & Cook, C. (eds.) *Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Istanbul, Turkey 13-17 May 2013, pp. 194-196.

Almkvist, G. & Persson, I. (2006). Extraction of Iron Compounds from Wood from the Vasa. *Holzforschung*, 60(6), pp. 678-684. DOI: 10.1515/HF.2006.114

Almkvist, G. & Persson, I. (2008). Analysis of Acids and Degradation Products Related to Iron and Sulfur in the Swedish Warship Vasa. *Holzforschung*, 62(6), pp. 694-703. DOI: 10.1515/HF.2008.130

Appelqvist, C. (2011). Wood Degradation in the Baltic Sea. In: Björdal, C.G. & Gregory, D. with assistance from Athena Trakadas (eds.) *WreckProtect: Decay and Protection of Archaeological Wooden Shipwrecks*. Oxford: Archaeopress Ltd, pp. 57-64.

Babiński, L., Izdebska-Mucha, D. & Waliszewska, B. (2014). Evaluation of the State of Preservation of Waterlogged Archaeological Wood Based on its Physical Properties: Basic Density vs. Wood Substance Density. *Journal of Archaeological Science*, 46(1), pp. 372-383. DOI: 10.1016/j.jas.2014.03.038

Berko, A., Smith, A.D., Jones, A.M., Schofield, E.J., Mosselmans, J.F.W. & Chadwick, A.V. (2009). XAS Studies on the Effectiveness of Iron Chelating Treatments of Mary Rose Timbers. *Journal of Physics: Conference Series*, 190(1), p. 4. DOI: 10.1088/1742-6596/190/1/012147

Björdal, C. (1999). Trämateriäl – historiskt och arkeologiskt. I: Fjæstad, M. (red.) *Tidens tand : förebyggande konservering : magasinshandboken*. Stockholm:

Riksantikvarieämbetet, ss. 113–127. Tillgänglig online:
<http://kulturarvsdata.se/raa/samla/html/295> [2019-03-26]

Björdal, C.G. (2000). *Waterlogged Archaeological Wood : Biodegradation and its Implication for Conservation*. Diss. Uppsala: Acta Universitatis Agriculturae Sueciae.

Björdal, C.G. & Appelqvist, C. (2011). General Decay Processes of Wood Timbers. In: Björdal, C.G. & Gregory, D. with assistance from Athena Trakadas (eds.) *WreckProtect: Decay and Protection of Archaeological Wooden Shipwrecks*. Oxford: Archaeopress Ltd, pp. 73-74.

Björdal, C.G., Fors, Y. (2019). Correlation between Sulfur Accumulation and Microbial Wood Degradation on Shipwreck Timbers. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 140, pp. 37–42. DOI: 10.1016/j.ibiod.2019.03.010

Björdal, C.G., Nilsson, T. & Daniel, G. (1999). Microbial Decay of Waterlogged Archaeological Wood Found in Sweden: Applicable to Archaeology and Conservation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 43(1-2), pp. 63-73. DOI: 10.1016/S0964-8305(98)00070-5

Blanchette, R.A., Nilsson, T., Daniel, G. & Abad, A. (1990). Biological Degradation of Wood. In: Rowell, R.M. Barbour, R.J. (eds.) *Archaeological Wood : Properties, Chemistry and Preservation*. Washington, D.C.: American Chemical Society, pp. 3-32. DOI: 10.1021/ba-1990-0225

Brorson Christensen, B. (1970). *The Conservation of Waterlogged Wood in the National Museum of Denmark: with a Report on the Methods Chosen for the Stabilization of the Timbers of the Viking Ships from Roskilde Fjord*. Copenhagen: The National Museum.

Cartwright, C.R. (2015). The Principles, Procedures and Pitfalls in Identifying Archaeological and Historical Wood Samples. *Annals of Botany*, 116(1), pp. 1-13. DOI: 10.1093/aob/mvc056

Dahlgren, T., Wistrand, S. & Wiström, M. (2004). *Nordiska träd och träslag*. 4 uppl. Stockholm: Stift. ARKUS.

de Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S. & de Oliveira, M.T. (1997). Raman Microspectroscopy of some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(11), pp. 873-878. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRSI77>3.0.CO;2-B

Daniel, G. (2009). Wood and Fibre Morphology. In: Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (eds.) *Pulp and Paper Chemistry and Technology - Wood Chemistry and Wood Biotechnology, Volume 1*. Berlin: Walter de Gruyter, pp. 45–70. Tillgänglig online: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPPCTWCW5/pulp-paper-chemistry/pulp-paper-chemistry> [2019-05-10].

Emery, J.A. & Schroeder, H.A. (1974). Iron-Catalyzed Oxidation of Wood Carbohydrates. *Wood Science and Technology*, 8(2), pp. 123-137. DOI: 10.1007/BF00351367

Eriksson, N. (2017). Svärdet (1663–1676): Ett regalskepp byggt på holländskt manér. *Meta Historiskarkeologisk Tidskrift*, ss. 7–26. Tillgänglig online: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:sh:diva-33526> [2019-05-02].

Florian, M.-L.E. (1990). Scope and History of Archaeological Wood. In: Rowell, R.M. Barbour, R.J. (eds.) *Archaeological Wood : Properties, Chemistry and Preservation*. Washington, D.C.: American Chemical Society, pp. 3-32. DOI: 10.1021/ba-1990-0225

Fors, Y. (2014). *Forsknings- och kunskapsbehov för bevarande av arkeologiskt trä : Sammanställning av kunskapsluckor inom arkeologiskt trä och kemi*. Visby: Riksantikvarieämbetet. Tillgänglig online: <http://kulturarvsdata.se/raa/samla/html/7503> [2019-03-28]

Fors, Y., Grudd, H., Rindby, A., Jalilehvand, F., Sandström, M., Cato, I. & Bornmalm, L. (2014). Sulfur and Iron Accumulation in Three Marine-Archaeological Shipwrecks in the Baltic Sea: The Ghost, the Crown and the Sword. *Scientific Reports*, 4(4222), pp. 1-6. DOI: 10.1038/srep04222

Fors, Y., Jalilehvand, F., Damien Risberg, E., Björdal, C., Philips, E. & Sandström, M. (2012). Sulfur and Iron Analyses of Marine Archaeological Wood in Shipwrecks from the Baltic Sea and Scandinavian Waters. *Journal of Archaeological Science*, 39(7), pp. 2521-2532. DOI: 10.1016/j.jas.2012.2012.03.006

Fors, Y. & Sandström, M. (2006). Sulfur and Iron in Shipwrecks Cause Conservation Concerns. *Chemical Society Reviews*, 35(5), pp. 399-515. DOI: 10.1039/b507010b

Gellerstedt, G. (2009). The Worldwide Wood Resource. In: Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (eds.) *Pulp and Paper Chemistry and Technology - Wood Chemistry and Wood Biotechnology, Volume 1*. Berlin: Walter de Gruyter, pp. 1–12. Tillgänglig online: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPPCTWCW5/pulp-paper-chemistry/pulp-paper-chemistry> [2019-05-10].

Glete, J. (2010). *Swedish Naval Administration, 1521-1721 : Resource Flows and Organisational Capabilities*. Leiden: Brill.

Golovin, A.V., Korsakov, A.V., Gavryushkin, P.N., Zaitsev, A.N., Thomas, V.G. & Moine, B.N. (2017). Raman Spectra of Nyerereite, Gregoryite, and Synthetic Pure $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$: Diversity and Application for the Study Micro Inclusions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(11), pp. 1559-1565. DOI: 10.1002/jrs.5143

Gregory, D., Jensen, P. & Strætkvern, K. (2012). Conservation and In Situ Preservation of Wooden Shipwrecks from Marine Environments. *Journal of Cultural Heritage*, 135, pp. S140-S148. DOI: 10.1016/j.culher.2012.03.005

Hein, M. & Arena, S. (2014). *Foundations of College Chemistry*. 14 ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

Henrik-Klemens, Å., Fors, Y., Almkvist, G. & Grudd, H. (2016). Iron Extraction from Archaeological Wood with Diethylene Triamine Pentaacetic acid (DTPA): Application and Optimization. In: Williams, E. & Hocker, E. (eds.) *Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Florence, Italy 16-20 May 2016, pp. 416-420.

Hoadley, R.B. (1990). *Identifying Wood : Accurate Results with Simple Tools*. Newtown, Connecticut: The Taunton Press.

Hoffmann, P. (2013). *Conservation of Archaeological Ships and Boats – Personal Experiences*. London: Archetype.

- Hoffman, P. & Jones, M.A. (1990). Structure and Degradation Process for Waterlogged Archaeological Wood. In: Rowell, R.M. Barbour, R.J. (eds.) *Archaeological Wood : Properties, Chemistry and Preservation*. Washington, D.C.: American Chemical Society, pp. 111-140. DOI: 10.1021/ba-1990-0225
- Holmström, B. (u.å.). Fluorescens. I: *Nationalencyklopedin*. Tillgänglig online: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/fluorescens> [2019-06-16]
- Jonsson, M. (u.å.) Elektrofores. I: *Nationalencyklopedin*. Tillgänglig online: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/elektrofores> [2019-05-13]
- Łucejko, J.J, Modugno, F., Ribechini, E., Tamburini, D. & Colombini, M.P. (2015). Analytical Instrumental Techniques to Study Archaeological Wood Degradation. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(7), pp. 584-625. DOI: 10.1080/05704928.2015.1046181
- Macchioni, N., Capretti, C., Sozzi, L. & Pizzo, B. (2013). Grading the Decay of Waterlogged Archaeological Wood According to Anatomical Characterisation. The Case of the Fiváve Site (N-E Italy). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84, pp. 54-64. DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.05.028
- Morgan, E. (1991). *Chemometrics: Experimental Design*. Chichester: Published on behalf of ACOL by Wiley.
- Muñoz Viñas, S. (2005). *Contemporary Theory of Conservation*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Nationalencyklopedin* (u.å.a). Exsickator. Tillgänglig online: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/exsickator> [2019-05-13]
- Nationalencyklopedin* (u.å.b). Muffelugn. Tillgänglig online: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/muffelugn> [2019-05-13]
- Nationalencyklopedin* (u.å.c). Polymer. Tillgänglig online: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/enkel/polymer> [2019-05-13]
- Nationalencyklopedin* (u.å.d). Röntgenfluorescens. Tillgänglig online: <https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/röntgenfluorescens> [2019-06-16]
- Nguyen, J.N.T. & Harbison, A.M. (2017). Scanning Electron Microscopy Sample Preparation and Imaging. In: Espina, V. (eds.) *Molecular Profiling : Methods and Protocols*. 2 ed. New York, NY: Humana Press, pp. 71-84. DOI: 10.1007/978-1-4939-6990-6
- Nilsson, T. (2009). Biological Wood Degradation. In: Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (eds.). *Pulp and Paper Chemistry and Technology - Wood Chemistry and Wood Biotechnology, Volume 1*. Berlin: Walter de Gruyter, pp. 45–70. Tillgänglig online: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPPCTWCW5/pulp-paper-chemistry/pulp-paper-chemistry> [2019-05-10].
- Nilsson, T. & Daniel, G. (1990). Structure and the Aging Process of Dry Archaeological Wood. In: Rowell, R.M. Barbour, R.J. (eds.) *Archaeological Wood : Properties, Chemistry and Preservation*. Washington, D.C.: American Chemical Society, pp. 67-86. DOI: 10.1021/ba-1990-0225

- Norbakhsh, S., Bjurhager, I. & Almkvist, G. (2014). Impact of Iron(II) and Oxygen on Degradation of Oak – Modeling of the Vasa Wood. *Holzforschung*, 68(6), pp, 649–655. DOI: 10.1515/hf-2013-0197
- Pelé, C., Guilminot, E., Labroche, S., Lemoine, G. & Baron, G. (2015). Iron Removal from Waterlogged Wood: Extraction by Electrophoresis and Chemical Treatments. *Studies in Conservation*, 60(3), pp. 155-171. DOI: 10.1179/2047058413Y.0000000110
- Philips, E. & Godfrey, I.N. (2010). Removing Iron Compounds from a Waterlogged Gun-Carriage Using Chelating Agent Diethylenetriamine Pentaacetic Acid (DTPA). In: Strætkvern, K. & Williams, E. (eds.) *Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Greenville, NC May 2010, pp. 505-508.
- Piantanida, G., Menart, E., Bicchieri, M. & Strlič, M. (2013). Classification of Iron-Based Inks by Means of Micro-Raman Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(9), pp. 1299-1305. DOI: 10.1002/jrs.4351
- Rémazeilles, C., Lévêque, F., Minjacq, M., Refait, P., Sanchez, C. & Jézégou, M.-P. (2016). Characterisation of Iron (II) Sulfides in Wet Archaeological Woods: the Wreck of Mandirac (IVth Century, Antique Ports of Norbonne, France). In: Williams, E. & Hocker, E. (eds.) *Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Florence, Italy 16–20 May 2016, pp. 227–236.
- Richards, V., Kasi, K. & Godfrey, I. (2010). Iron Removal from Waterlogged Wood and the Effects on Wood Chemistry. In: Strætkvern, K. & Williams, E. (eds.) *Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Greenville, NC May 2010, pp. 383-400.
- Riksantikvarieämbetet (2015). *Förstå och bevara arkeologiskt trä: utmaningar och forskning för framtiden*. Riksantikvarieämbetet. Tillgänglig online: <http://kulturarvsdata.se/raa/samla/html/8164> [2019-03-28]
- Rowell, R.M., Pettersen, R. & Tshabalala, M.A. (2012). Cell Wall Chemistry. In: Rowell, R.M. (eds.) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, pp. 33-72. DOI: 10.1201/b12487
- Sandström, M., Fors, Y. & Persson, I. (2003). *The Vasa's New Battle : Sulphur, Acid and Iron*. Stockholm: National Maritime Museums.
- Sandström, M., Jalilehvand, F., Damian, E., Fors, Y., Gelius, U., Jones, M. & Salomé, M. (2005). Sulfur Accumulation in the Timbers of King Henry VIII's Warship Mary Rose: A Pathway in the Sulfur Cycle of Conservation Concern. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(40), pp. 14165-14170. DOI: 10.1073/pnas.0504490102
- Sandström, T.P.A., Hall-Roth, I. & Karlsson, A. (2001). Salt Precipitations on the Vasa Timbers; an Introduction to a Problem. In: Hoffman, P., Spriggs, J.A., Grant, T., Cook, C. & Recht, A. (eds.) *Proceedings of the 8th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Stockholm, Sweden 11-15 June, pp. 55-65.
- Schwarze, F.W.M.R. (2007). Wood Decay Under the Microscope. *Fungal Biology Reviews*, 21(4), pp. 133-170. DOI: 10.1016/j.fbr.2007.09.001

Skaar, C. (1988). *Wood-Water Relations*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. DOI: 10.1007/978-3-642-73683-4

Spivak, A., Solopova, N., Cerantola, V., Bykova, E., Zakharchenko, E., Dubrovinsky, L. & Litvin, Y. (2014). Raman Study of MgCO₃-FeCO₃ Carbonate Solid Solution at High Pressures up to 55 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41(8), pp. 633-638. DOI: 10.1007/s00269-014-0676-y

Stuart, B.H. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. Tillgänglig online: <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.ub.gu.se/lib/gu/reader.action?docID=291268> [2019-05-14]

Sze, S.-K., Siddique, N., Sloan, J.J. & Escribano, R. (2001). Raman Spectroscopic Characterization of Carbonaceous Aerosols. *Atmospheric Environment*, 35, pp. 561-568. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00325-3

Wiedenhoeft, A.C. (2012). Structure and Function of Wood. In: Rowell, R.M. (eds.) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2. Ed. Boca Raton: Taylor & Francis.

Wilks, H., Weaver, G. & Moncrieff, A. (eds.) (1992). *Science for Conservators Vol. 2 Cleaning*. London: Conservation Unit of the Museums & Galleries Commission in Conjunction with Routledge.

7. BILDFÖRTECKNING

Omslagsbild. Mikrofoto på tvärsnitt från *Svärdet*. Infärgat med Astra blue. Foto: Felicia Bengtsson

Figur 1. Chamberlain2007 (2010). *Structure of Medta*.

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metal-EDTA.svg#file> [2019-05-20]

Figur 2. NEUROtiker (2008). *Structure of Diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA, Pentetic acid)*.

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diethylentriaminpentaessigs%C3%A4ure.svg> [2019-06-11]

Figur 4. Träguiden (2003). *Cellstruktur*. <https://www.traguiden.se/om-tra/materialet-tra/traets-uppbyggnad/traets-uppbyggnad/cellstruktur/> [2019-05-20]

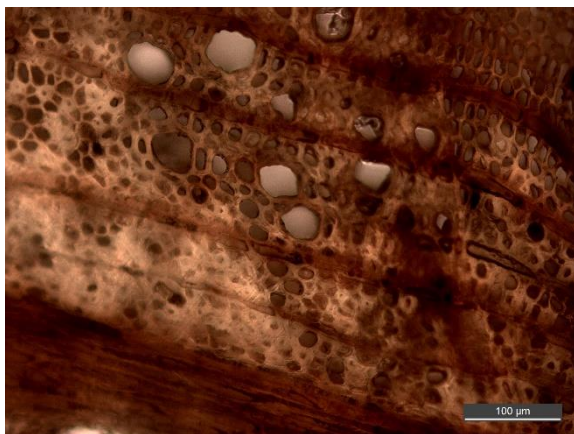
Figur 5. Sterntreter (2011). *Epitaf at the Kalmar Domkyrka with an picture of the Svärdet 1662–1676* [Fotografi].

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sv%C3%A4rdet_SWEDEN_\(1676\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sv%C3%A4rdet_SWEDEN_(1676).jpg)

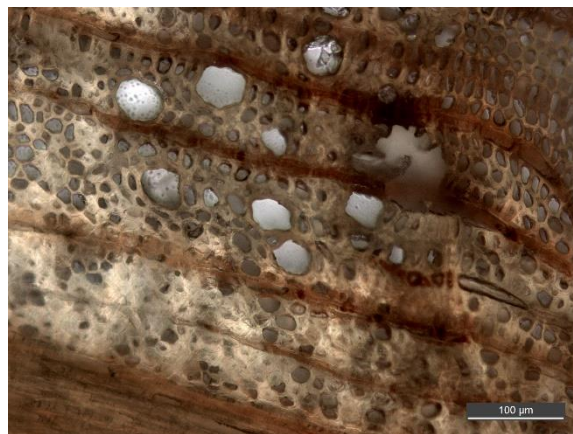
Om inte annat anges är författaren upphovsman för figurer, tabeller och fotografier.

Bilaga 1 – Bilder urlakning

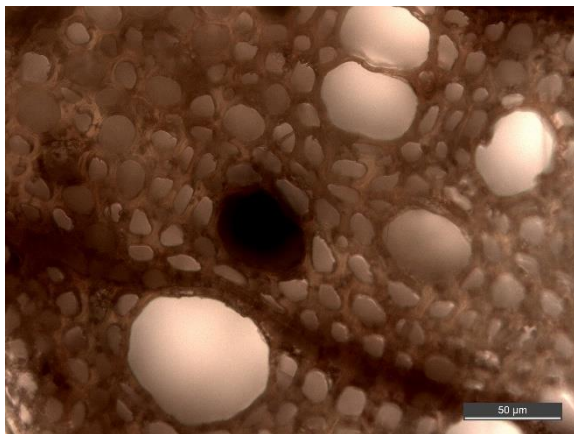
Kompletterande bilder. Foton: Felicia Bengtsson



Figur 23 D2 bild 9. Förstoring X20.



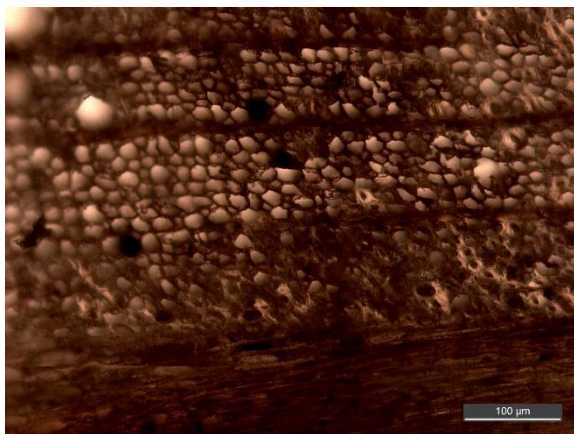
Figur 24 D2 bild 9 efter urlakning, visar på skador i cellstrukturen.



Figur 25 D2 bild 15. Förstoring X40.



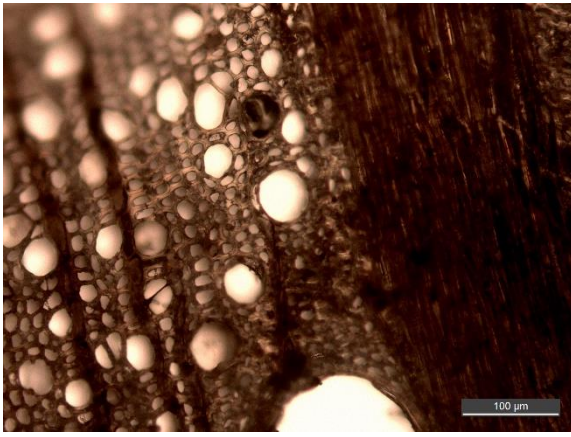
Figur 26 D2 bild 15 efter urlakning visar skador/deformering av cellstrukturen där järnet suttit.



Figur 27 D3 bild 12. Förstoring X20.



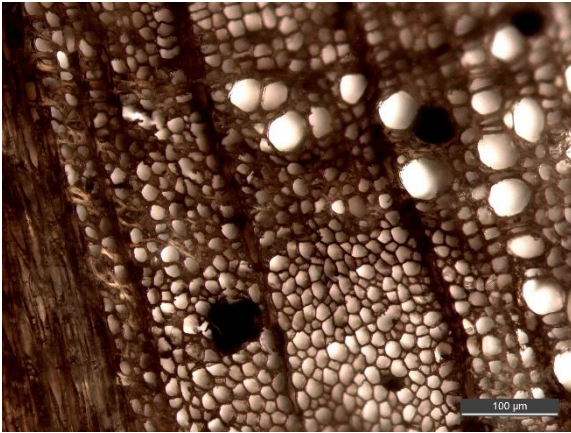
Figur 28 D3 bild 12 efter urlakning. De mesta svarta partiklar har urlakats. En del deformation av cellstrukturen kan observeras.



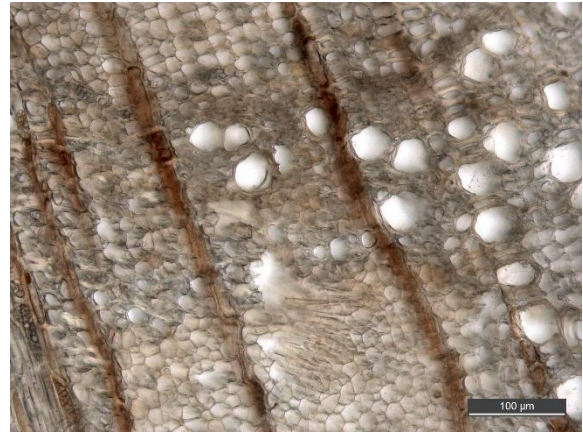
Figur 29 D4 bild 2. Förstoring X20.



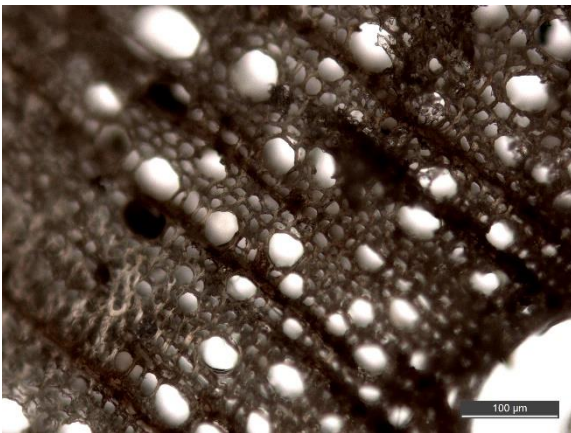
Figur 30 D4 bild 2 efter urlakning.



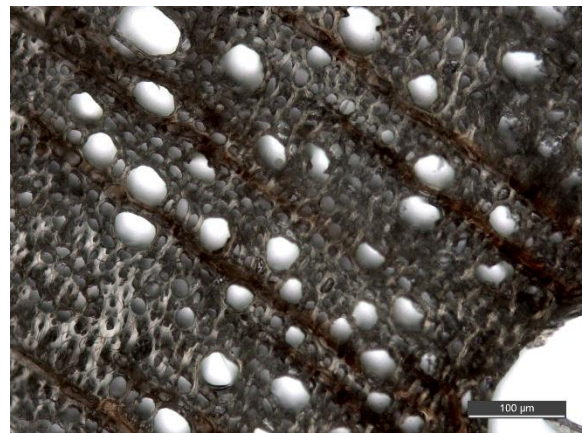
Figur 31 D4 bild 10. Förstoring X20.



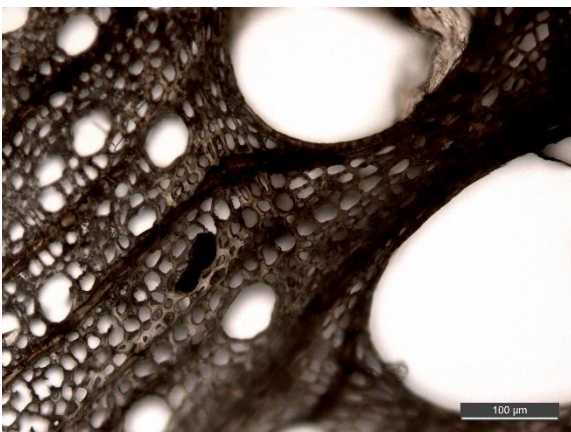
Figur 32 D4 bild 10 efter urlakning. De svarta fläckarna är borta. Märgstrålar och intakta celler är också ljusare. En del förändringar i cellstrukturen kan observeras.



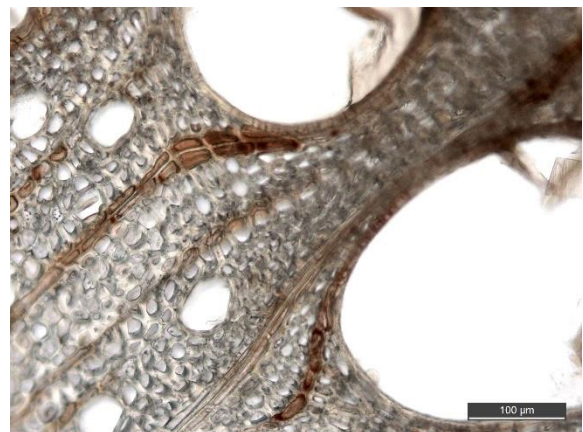
Figur 33 D5 bild 4. Förstoring X20.



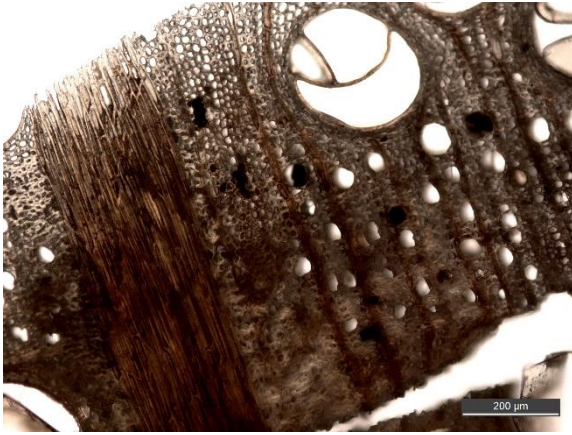
Figur 34 D5 bild 4 efter urlakning.



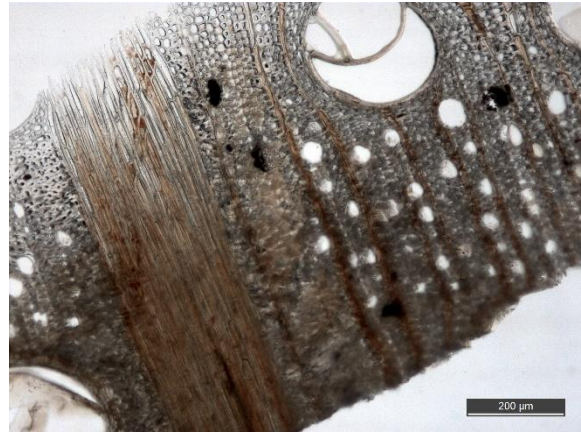
Figur 35 D6 bild 9. Förstoring X20.



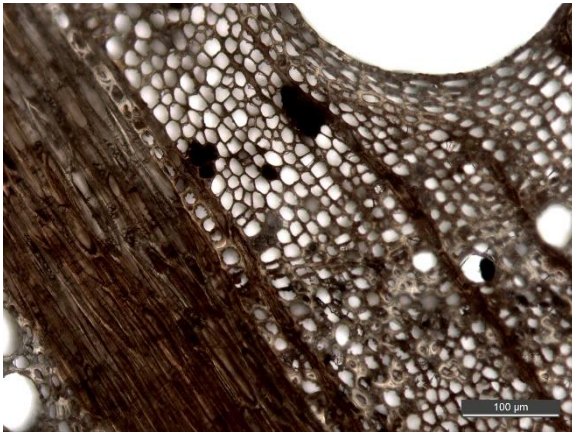
Figur 36 D6 bild 9 efter urlakning.



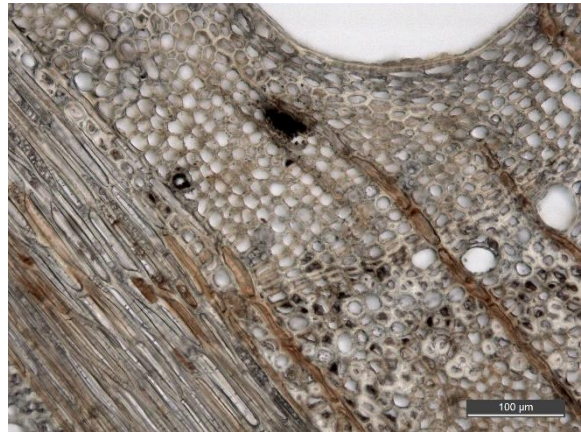
Figur 37 Prov E1 bild 1. Förstoring X10.



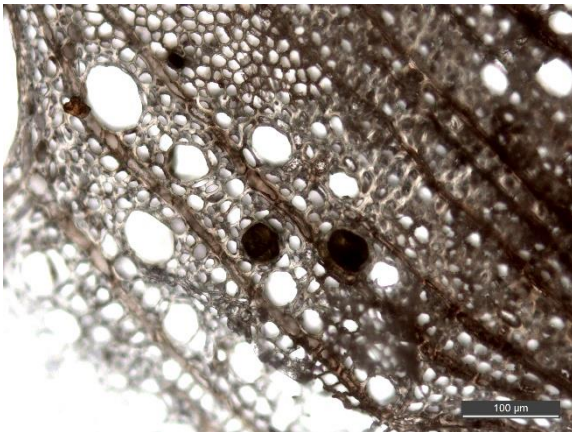
Figur 38 E1 bild 1 efter urlakning i EDTA. En del svarta partiklar har försvunnit men inte i samma nivå som med DTPA.



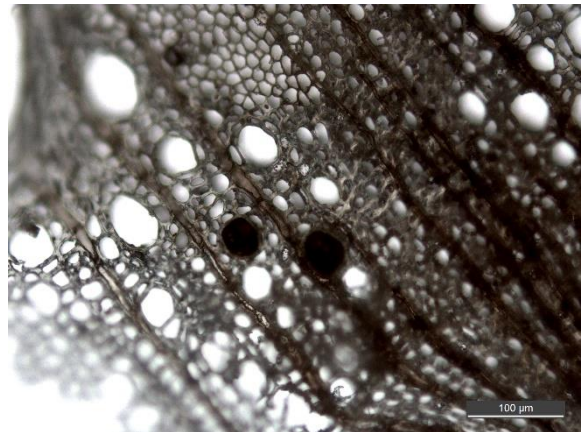
Figur 39 E2 bild 17. Förstoring X20.



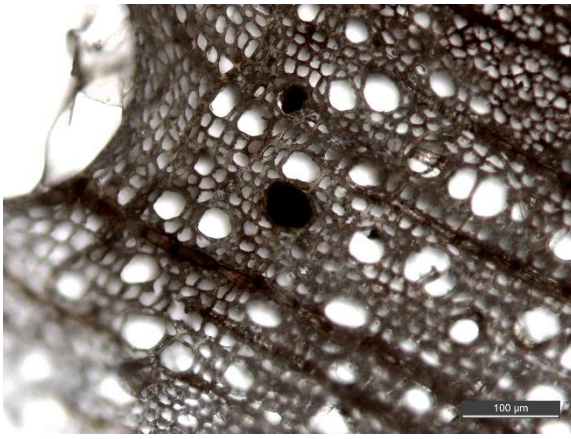
Figur 40 E2 bild 17 efter urlakning. De svarta partiklarna som är kvar är troligen de föreningar som EDTA inte kan bilda komplex med.



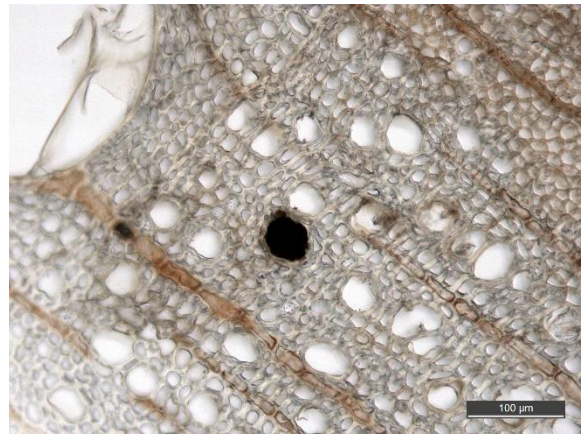
Figur 41 E3 bild 5. Förstoring X20.



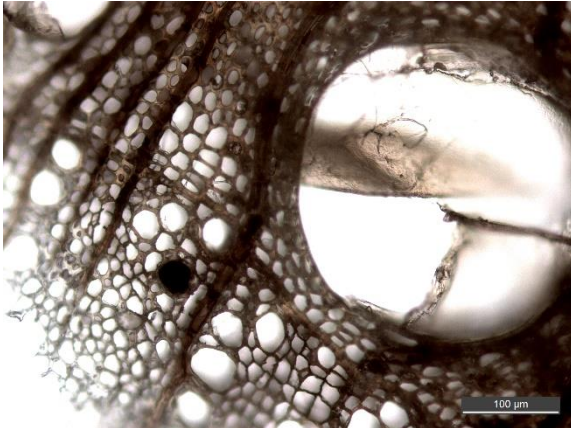
Figur 42 E3 bild 5 efter urlakning.



Figur 43 E4 bild 9. Förstoring X20.



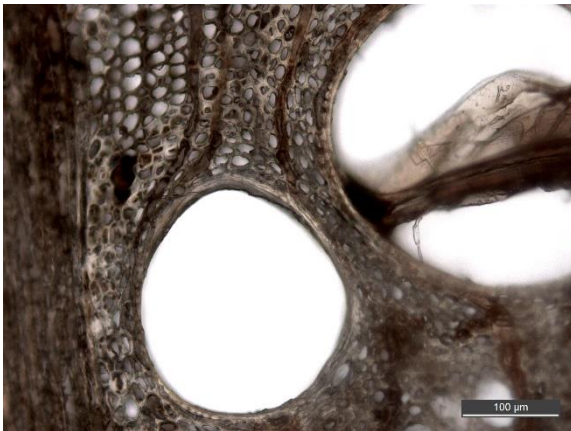
Figur 44 E4 bild 9 efter urlakning.



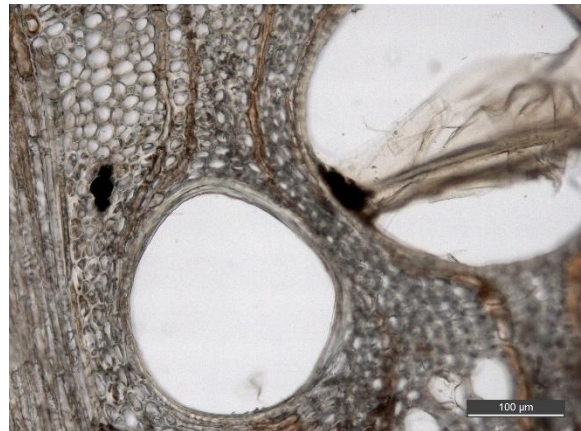
Figur 45 E5 bild 4. Förstoring X20.



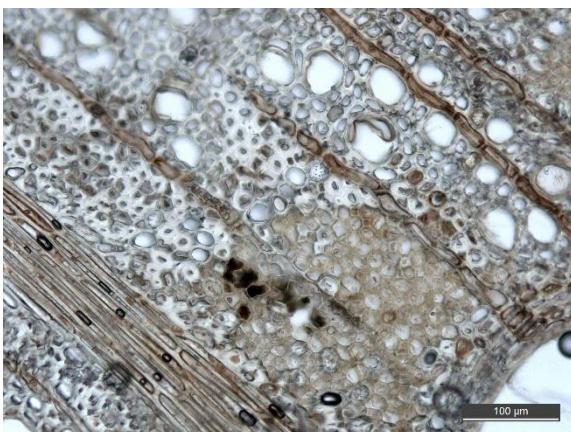
Figur 46 E5 bild 4 efter urlakning. De svarta partiklar som är kvar liknar kristaller.



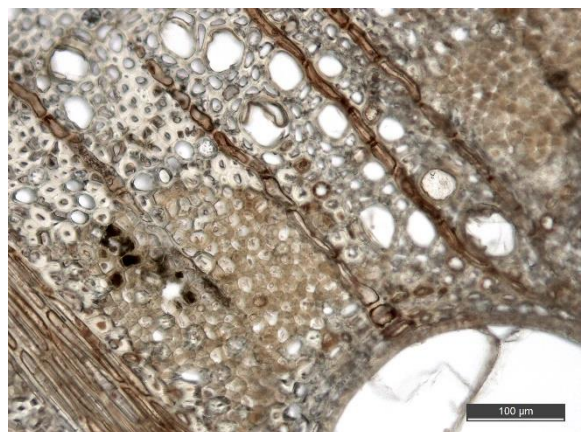
Figur 47 E6 bild 2. Förstoring X20.



Figur 48 E6 bild 2 efter urlakning.



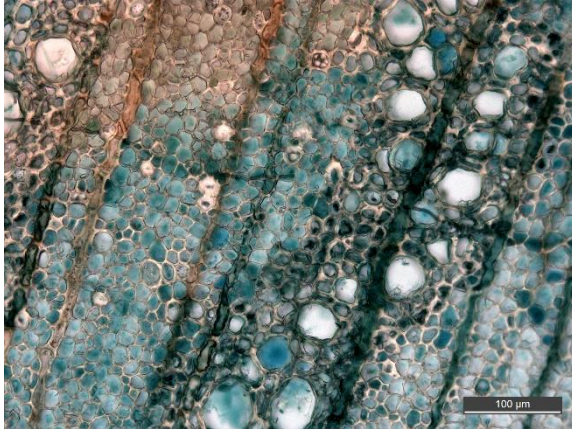
Figur 49 V2 bild 5. Förstoring X20.



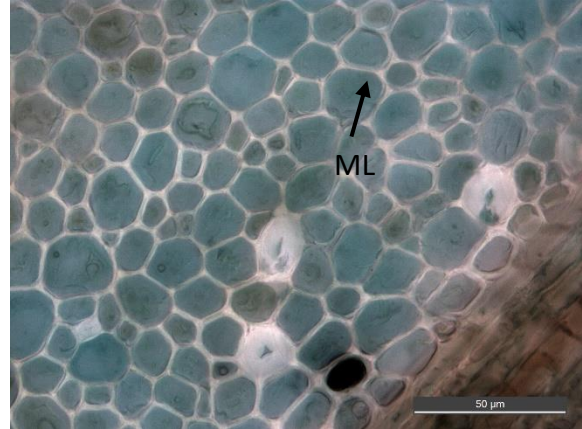
Figur 50 V2 bild 5 efter urlakning med endast vatten

Bilaga 2 – Bilder nedbrytning

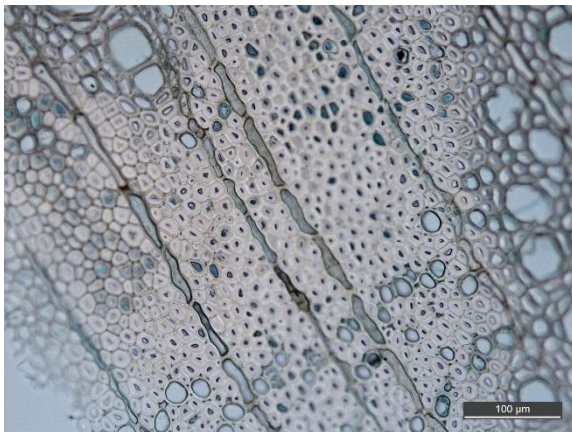
Kompletterande mikroskopibilder på den mikrobiella nedbrytningen. Foton: Felicia Bengtsson.



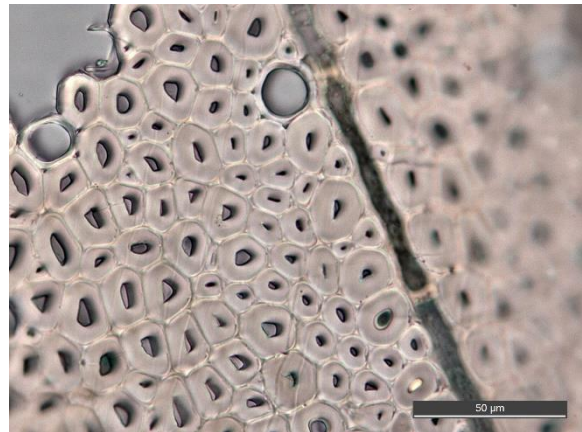
Figur 51 Mikrofoto på tvärsnitt ca. 2 mm från ytan där träet är som mest nedbrutet. Förstoring X20.



Figur 52 Mikrofoto på tvärsnitt ca. 2 mm från ytan. Ett fåtal friska eller delvis nedbrutna celler kan observeras omringad av totalt nedbrutna, där cellväggen totalt brutits ner av erosionsbakterier som lämnat efter sig en slempropp. Endast mittlamellen (ML) har lämnats kvar. Förstoring X63.



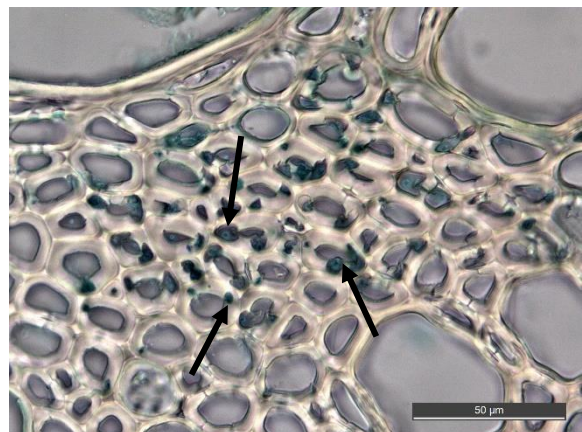
Figur 53 Mikrofoto på tvärsnitt ca. 28 mm från ytan. Stora delar av träet med friska celler. Förstoring X20.



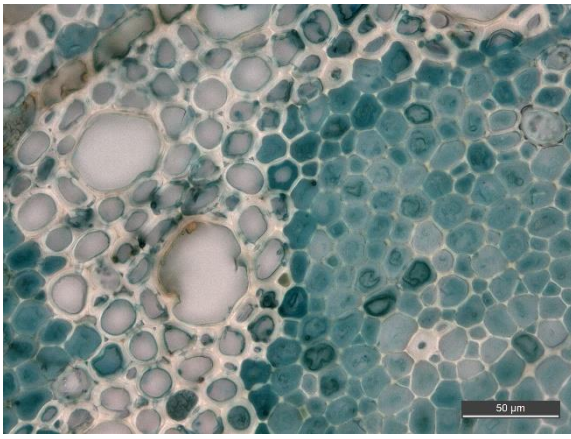
Figur 54 Mikrofoto på tvärsnitt taget ca. 28 mm från ytan. Här syns helt friska celler med intakta cellväggar. Förstoring X63.



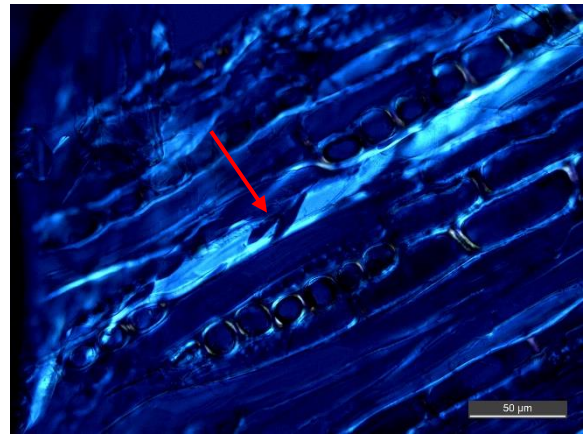
Figur 55 Mikrofoto på tvärsnitt ca. 3 mm från ytan. Här syns även mitt lamellen skadad (pilar). Förstoring X63.



Figur 56 Mikrofoto på tvärsnitt ca. 22 mm från ytan. Spår av soft rot som bildat hål i S2 (pilar). Förstoring X63.



Figur 57 Mikrofoto på tvärsnitt ca. 4 mm från ytan. Troligen spår från erosionsbakterier. Ensam cell runt totalt nedbrutna. Slemproppar bestående av restmaterial från nedbrytningen. Förstoring X40.



Figur 58 Mikrofoto på tvärsnitt ca. 3 mm från ytan. Polariserat ljus som visar ett v-format mönster, troligen erosionsbakterie (pil). Förstoring X40.