

Päivi Leppänen

Raudanpoisto vettyneestä arkeologisesta  
puumateriaalista kompleksinmuodostajien  
avulla

EDTA JA DTPA

Tekijät Otsikko Sivumäärä Aika	Päivi Leppänen Raudan poisto vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista kompleksinmuodostajien avulla – EDTA ja DTPA 32 sivua + 1 liite 27.4.2012
Tutkinto	Konservaattori amk
Koulutusohjelma	Konservointi
Suuntautumisvaihtoehto	Esinekonservointi
Ohjaajat	Lehtori Heikki Häyhä Konservaattori Eero Ehanti Konservaattori Ulla Klemelä Lehtori Ulla Knuutinen (kemia)
<p>Puumateriaalissa olevat rautayhdisteet ja raudan korroosiotuotteet katalysoivat kemiallisia reaktioita, jotka aiheuttavat puumateriaalin happamoitumista hapetusreaktioiden tuotteina syntyvien rikkivedyn sekä rikkihapon vaikutuksesta. Vasa-laivan konservointimenetelmien kehittämiseksi, tutkijat ovat testanneet rautayhdisteiden poistamiseksi eri kompleksinmuodostajia, jotka sitovat puun sisältämät rautaionit puusta vesiliuokseen. Tällaisia kompleksinmuodostajia ovat mm. EDTA ja DTPA. Tarkoitus on verrata kahden eri kompleksinmuodostajan toimivuutta raudanpoistossa vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista, joka saatiin tutkimuskäyttöön Suomen Merimuseon konservointilaitokselta.</p> <p>Puusta sahattiin noin 100g:n testikappaleita, joista rautaionit pyrittiin poistamaan kompleksinmuodostajista valmistettujen testiliuosten avulla. Puusta liuenneiden rautaionien määrää analysoitiin yhden- ja kahdenarvoisilla Merckin Merckoquant- ja Reflectoquant-testiliuskoilla sekä RQflex 10- mittauslaitteella. Testimenetelmien avulla oli mahdollista mitata vain testiliuosten sisältämien <math>Fe^{2+}</math>- sekä <math>Fe^{3+}</math>- ionien määrä raudan kokonaisarvosta eikä testin perusteella näin ollen pystyttyä selvittämään puun sisältämiä eri rautayhdisteitä tai korroosiotuotteita.</p> <p>Testin aikana huomattiin rikkivedyn kehittymistä alhaisessa pH:ssa sekä liuosten värjäytymistä vaalean vihertävästä aina tumman keltaiseen. Jo liuoksen värin perusteella voitiin todeta puusta liunneen sekä <math>Fe^{2+}</math>- että <math>Fe^{3+}</math>- ioneja liuokseen. Mittausten perusteella rauta oli puussa pääosin läsnä <math>Fe^{3+}</math>- ioneina.</p> <p>Testituloksien perusteella on mahdollista kehittää vettyneen arkeologisen puun konservointimenetelmiä soveltamalla tutkimusten tuomaa informaatiota käytännön konservointityöhön.</p>	
Avainsanat	vettynyt arkeologinen puumateriaali, konservointi, meriarkeologia, kompleksinmuodostajat, EDTA, DTPA, orgaaninen materiaali, raudan poisto

Author Title Number of Pages Date	Päivi Leppänen Removing iron from waterlogged archaeological wood with Chelating agents EDTA and DTPA 32 pages + 1 appendices 27.4. 2012
Degree	Bachelor of Culture and Art
Degree Programme	Conservation
Specialisation option	Object Conservation
Instructors	Heikki Häyhä (Lecturer) Eero Ehanti (Conservator) Ulla Klemelä (Conservator) Ulla Knuutinen (Lecturer, chemistry)
<p>Iron compounds and corrosion products are catalyzing chemical reactions and causes acidification of wood by the effect of oxidation reaction products hydrogen sulfur and sulfuric acid. To improve conservation methods in the Vasa shipwreck, scientists have tested different chelating agents to remove iron compounds from archaeological wood. Such chelating agents like EDTA and DTPA, bind iron-ions from wood to solution. The purpose of this study was to compare two different chelating agent to remove iron from waterlogged archaeological wood. Wood used in these tests for research purpose, was given by the conservation laboratory of the Maritime Museum of Finland.</p> <p>The wood was cut to small pieces, approximately 100 g each, with band saw and iron-ions were removed from the test pieces with chelating agent solutions. Merckoquant and Reflectoquant test strips from Merck were used to analyze iron extraction together with RQflex 10 measuring device.</p> <p>With these test methods, it was possible to measure only the amount of extracted <math>Fe^{2+}</math> and <math>Fe^{3+}</math> ions from the total amount of extracted iron. It was not possible to make any conclusions about the amount of different iron compounds or corrosion products in wood. Hydrogen sulfide was noticed to form in low pH and solutions were noticed to turn from clear and transparent to light green and dark yellow. It was possible to make the conclusion of extracted iron ions by the color of solutions and <math>Fe^{3+}</math> ions was noticed to be the main ion extracted from the wood to solution.</p> <p>With these test results, it is possible to develop conservation methods applying information to practical conservation work in the future.</p>	
Keywords	waterlogged archaeological wood, conservation, chelating agent, EDTA, DTPA, organic material, iron extraction

## Sisällys

1	Johdanto	1
2	Vettynyt arkeologinen puumateriaali	3
2.1	Merivesi löytökontekstina - olosuhteet	4
2.2	Rikki ja rauta	5
2.3	Tapaustutkimus - Vasa	7
3	Kompleksinmuodostajien käyttö konservoinnissa	10
3.1	EDTA	11
3.2	DTPA	12
3.3	EDMA	13
4	Kompleksinmuodostajien testaus	14
4.1	Testikappaleet ja röntgen	15
4.2	pH- mittaukset	16
4.3	XRF- mittaukset	17
4.4	Testin valmistelu	18
4.5	ICP- analyysi	20
4.6	Mittaukset ja monitorointi	20
5	Tulokset	23
5.1	Tulosten arviointi	27
6	Lopuksi	30
	Lähteet	34

## Liitteet

Liite 1. Dino-Liten digitaalimikroskooppikuvat mäntytukin pinnasta



## 1 Johdanto

Vettyneen arkeologisen puumateriaalin konservoinnissa haastavimpia ongelmia ovat rauta- ja rikkiyhdisteet, joiden poistaminen hajoavasta puumateriaalista on tuottanut aiheesta useita julkaisuja. Ongelmana on anaerobisissa olosuhteissa rikkiä tuottavan bakteerin sekä muodostuneen rikkivedyn reagointi yhdessä puun sisältämien raudan korroosiotuotteiden kanssa muodostaen sulfaatteja, jotka hapettuessaan tuottavat rikkihappoa. Seurauksena on yleensä puumateriaalin happamoituminen sekä puun rakenteen (selluloosa, hemiselluloosa) hajoaminen. Rautasuolojen (rauta II ja rauta III) poistomenetelminä on tutkimuksissa testattu eri kompleksinmuodostajia<sup>1</sup>, jotka ovat ryhmä metalli-ioneihin sitoutuvia kemiallisia yhdisteitä. Vettyneen arkeologisen puumateriaalin konservoinnissa eri kompleksinmuodostajat sitovat vettyneen puumateriaalin sisältämän raudan ja kuljettavat sen puusta liuokseen. Konservoinnissa rauta-ionien poistoon käytettyjä kompleksinmuodostajia ovat *EDTA* (ethylenediaminetetraacetic acid), *DTPA* (diethylenetriaminepentaacetic acid) sekä *EDMA* (ethylenediiminobis (2-hydroxy-4-methyl-phenyl) acetic acid).

Opinnäytetyöni pohjana oleva kirjallisuus ja artikkelit on pääosin kerätty ICOM:n vettyneen orgaanisen materiaalin työryhmän (WOAM) konferenssijulkaisuista sekä aiheeseen liittyvästä tapaustutkimuskirjallisuudesta ja opinnäytetyöaihetta käsitellään niiden perusteella kappaleessa kaksi. Kompleksinmuodostajien käyttöä konservoinnissa kappaleessa kolme tarkastellaan erityisesti *Vasa*-laivan pohjalta tehtyihin tutkimuksiin nojaten. Myös englantilaisen *Mary Rose*-hilyn sekä australialaisen *Batavia*-hilyn konservointitoimenpiteet saavat osakseen huomiota tässä opinnäytetyössä ja niihin viitataan kappaleissa esimerkein. Ne ovat osaltaan vaikuttaneet tiedeyhteisön väliseen yhteistyöhön sekä tutkimusten tuottamiseen ja sisältävät samanlaisia konservointiongelmia, kuin *Vasa*. Konservointi on monitahoinen tieteenala, joka yhdistää eri alojen osaajia työskentelemään saman päämäärän hyväksi. Konservoinnissa lähtökohtana ovat esi-

---

<sup>1</sup> Engl. Chelating agents, vrt. Chelation, Chelate complex

neet, joiden hyväksi konservaattori toimii. (Muñoz Viñas 2005, 9 - 10). Tästä syystä konservointi tulisi käsittää esinelähtöiseksi tieteenalaksi, jossa menetelmien kehittämisen lähtökohtana tulisi olla sen soveltuvuus käytännön konservointityöhön. Idea opinnäytetyöhön saatiin Suomen Merimuseon Hylkysaaren konservointilaitokselta, jossa vettyneen orgaanisen materiaalin konservointiin ja erityisesti raudanpoistoon pyydettiin lisäselvityksiä. Opinnäytetyöni lähtökohtana on tuottaa sellaista informaatiota raudanpoistosta vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista, josta on tulevaisuudessa hyötyä konservoinnin tieteenalalle sekä museoissa työskenteleville konservaattoreille.

Selvitän opinnäytetyössäni aiheesta aikaisemmin kirjoitettujen tutkimusartikkelien pohjalta kahden eri kompleksinmuodostajan toimivuutta  $\text{Fe}^{2+}$ - ja  $\text{Fe}^{3+}$ - ionien<sup>2</sup> poistamiseen vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista. Kompleksinmuodostajiksi valikoituivat EDTA sekä DTPA pääosin niiden helpon saatavuuden vuoksi. EDMA:n saatavuus osoitautui lukuisten sähköpostikyselyjen tiimoilta melko haasteelliseksi, vaikka Vasan yhteydessä kemikaalia on käytetty melko yleisesti. Asiaa hankaloittaa EDMA:n käyttötarkoitus pääosin alkalisen maaperän lannoitteena, jolloin sen tarkoitus on laskea maaperän pH:ta ja sitoa maaperän raskasmetalleja. Tässä tapauksessa kemikaaliin on jo valmiiksi lisätty rautaa, eikä se näin ollen sovellu konservointikäyttöön rautaionien poistoon vettyneestä puusta. Puhdasta EDMA:ta ilman lisättyä rautaa on tutkimusartikkelien perusteella käytetty kompleksinmuodostajana raudanpoistossa, mutta tutkimuksesta vastaavalla tutkimusryhmällä on tällöin ilmeisesti ollut valmiiksi kontaktit kyseisen kemikaalin valmistajiin.

Kompleksinmuodostajia on tarkoitus tässä opinnäytetyössä testata vesiliuoksissa eri pitoisuuksina sekä analysoida tuloksia testiliuskojen sekä mittauslaitteen avulla. Tässä opinnäytetyössä ei ollut valmiuksia lähteä testaamaan rautaionien liukenemista teoreettiselta kannalta, vaan pikemmin pyrittiin tarkastelemaan kompleksinmuodostajien käyttöä konservoinnissa käytännönläheisemmin keskittymällä liuosten pH:n sekä liuenneiden  $\text{Fe}^{2+}$ - sekä  $\text{Fe}^{3+}$ - ionien monitorointiin. Menetelmiä sekä testin kulkua käsitellään syventävämmiin kappaleessa neljä. Rautaionien pitoisuudet liuoksissa on tarkoitus myöhemmin varmentaa ICP- analyysin avulla pakastetuista liuosnäytteistä. Testissä käytettävä vettynyt puumateriaali on saatu tutkimuskäyttöön Suomen Merimuseon

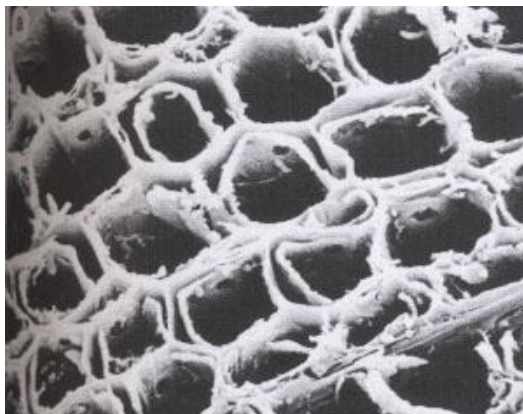
---

<sup>2</sup> Eri hapetusluvun omaavat rauta-ionit, jotka ovat positiivisesti varautuneita eli vastaanottavat elektroneja.  $\text{Fe}^{2+}$  voi hapettua  $\text{Fe}^{3+}$ - ioniksi olosuhteista riippuen (Zumdahl 2007, 974).

konservoitilaitokselta Helsingin Hylkysaaresta ja on peräisin *Vrouw Maria*- hylystä, joka haaksirikkoutui Nauvon edustalle 1771 (Yle Uutiset 2008: verkkodokumentti). Testeissä on tarkoituksena käyttää sekä mänty- että tammipuuta ja arvioida kompleksimuodostajien toimivuutta kahden eri puulajin tiimoilta. Tutkimuksen kohteena ja käytettävänä testimateriaalina on Suomen rannikon merivedestä eli murtovedestä nostettu puumateriaali, joten makea vesi sekä orgaanisen materiaalin löytökontekstina että sen vaikutukset itse puumateriaalin kuntoon ja säilymiseen, jäävät auttamatta tämän opinäytetyön aiheen ulkopuolelle.

## 2 Vettynyt arkeologinen puumateriaali

Puu koostuu solukosta, jossa varsinaisina tukisoluina toimivat puusyyt. Tukisolujen seinät ovat usein huomattavasti paksummat, kuin puun muiden solujen. Soluseinät koostuvat pääosin selluloosasta sekä hemiselluloosasta ja näiden lisäksi solurakenteissa on myös pektiiniä ja ligniiniä. Puusolukon rakenne vaihtelee hieman sen perusteella, onko kyseessä puun runko, oksa tai juuri ja lisäksi solukon rakenteeseen vaikuttavat puun geneettiset ominaisuudet sekä puulaji. (Fagerstedt et. al 2005, 14, 17.) Vettyneessä puumateriaalissa soluseinät ovat heikentyneet selluloosan ja hemiselluloosan haurastumisen tuloksena, mistä johtuen puusolukon rakenne (kuva 1) ei ole yhtä tukeva ja luja, kuin kuivassa puussa.



Kuva 1. Kuvassa näkyy vettyneen arkeologisen puumateriaalin soluseinien haurastuminen. (Kuva: Jones, Mark 2003. Teoksessa: For Future Generations: Conservation of a Tudor Maritime Collection. Mary RoseTrust, Portsmouth.)



Vettyneessä puussa soluja ylläpitävät rakenteet, kuten selluloosa ja hemiselluloosa ovat korvautuneet vedellä. Puun sisällä oleva vesi on ainut solukkoa tukeva elementti ja on selvää, että veden poistuessa ja puun kuivuessa, solurakenne vaurioituu soluseinien romahtaessa (Pearson 1987, 56). Vettynyt puu ei kellu, vaan painuu pohjaan ja puu vaikuttaa usein turvonneelta (Fors 2008, 5). Merenpohjassa puumateriaalia hajottavat lisäksi biologiset tekijät, kuten bakteerit, sienet ja muut mikro-organismit. Hapettomissa olosuhteissa bakteeritoiminta on kuitenkin melko vähäistä ja tästä johtuen mikrobikasvustoa esiintyy useimmiten puun pinnassa eikä sisäosissa, jossa myös hapen määrä on vähäisempi (Almkvist 2008, 20). Lisäksi Mary Rosen- hylkyyn liittyvissä tutkimuksissa tutkijat ovat havainneet, että vettyneen arkeologisen puun uloimmassa osassa, siis lähimpänä pintaa, orgaaniset komponentit ovat useimmin korvautuneet epäorgaanisilla alkuaineilla, kuten esimerkiksi raudalla ja kalsiumilla (Rowell & Barbour 1988, 6). Lisäksi Mary Rosen puumateriaalia on suurelta osin haurastuttanut eroosibakteeri. Tämän perusteella vettynyt puu saattaa vaikuttaa hauraalta pelkkää pintaa tarkastelemalla, vaikka puun sisäosa olisikin olosuhteisiin nähden melko hyvässä kunnossa. Tutkimukset ja analyysit tulisi aina ulottaa puun pintaa syvemmälle.

## 2.1 Merivesi löytökontekstina - olosuhteet

Vettynyt arkeologinen puumateriaali sisältää useita eri alkuaineita. Tavallisesti puuhun on sen vedessäoloaikana imeytynyt eri alkuaineita ja yhdisteitä, kuten rikkiä, rautaa, magnesiumia, kalsiumia, kaliumia sekä klorideja (Almkvist 2008, 13 – 14). Hapettomassa anaerobisessa tilassa, kuten meriveden pohjassa, puumateriaali saattaa säilyä satoja vuosia vähäisen mikrobi- ja bakteeritoiminnan ansiosta. Merivesi vettyneen orgaanisen materiaalin löytökontekstina sisältää sekä epäorgaanisia suoloja, liuenneita kaasuja että joitakin orgaanisia yhdisteitä. Epäorgaanisista suoloista merkittävimmissä määrin ioneina esiintyy klooria ( $\text{Cl}^-$ ), natriumia ( $\text{Na}^+$ ), magnesiumia ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sulfaatteja ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sekä kalsiumia ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ja kaliumia ( $\text{K}^+$ ). Lisäksi ionien esiintymismääriä säätelevät monet fysikaaliset prosessit, kuten sademäärä, haihtuminen, sulaminen, jäätyminen, tuuli sekä veden aaltoliike. Ionien määrä on suoraan verrannollinen meriveden suolapitoisuuteen ja suolapitoisuuteen taas vaikuttaa meriveden lämpötila. Suolapitoisuuden eli saliniteetin on laskettu olevan suurin meriveden pinnalla ja valtameren suo-

lapitoisuudeksi on yleensä laskettu n. 35 massapromillea. Itämeren murtoveden<sup>3</sup> suolapitoisuus on huomattavasti pienempi, jopa alle 10 massapromillea. (Jones 2003, 13; Myrberg: www-dokumentti.)

Tärkeimpiä meriveden sisältämiä kaasuja ovat happi ja hiilidioksidi, joiden määrä on suoraan riippuvainen meriveden suolapitoisuudesta sekä lämpötilasta. Kaasujen määrä merivedessä pienenee, jos lämpötila ja suolapitoisuus ovat varsin korkeita. Anaerobisissa eli hapettomissa ympäristöissä orgaaninen materiaali, kuten puu, nahka ja tekstiili säilyvät huomattavan kauan, mutta aerobisissa olosuhteissa usein noston yhteydessä orgaaninen materiaali ajan myötä haurastuu juuri hapen vaikutuksesta. Hiilidioksidi, toisin kuin happi, reagoi meriveden kanssa ja vaikuttaa näin meriveden alkalisuuteen. Meriveden luonnollinen pH on noin 7,5 – 8,5. Meriveden pH vaikuttaa suoraan orgaanisen materiaalin säilymiseen ja esimerkiksi jotkin proteiineista vahingoittuvat korkeassa pH:ssa. Liian matala pH hajottaa ja haurastuttaa orgaanista materiaalia. (Jones 2003, 14.)

## 2.2 Rikki ja rauta

Rikki esiintyy luonnossa usein sulfaatteina ja merivedessä rikkiä tuottavat myös bakteerit. Hapettomissa olosuhteissa rikkiä tuottavan bakteerin toiminnan tuloksena syntyy rikkivetyä, joka reagoiessaan puumateriaalin kanssa muodostaa rikkihydrideitä ja raudan kanssa reagoiessaan rauta II- sulfideja sekä alkuainerikkiä<sup>4</sup>. Rikki- ja rautayhdisteiden hapettumisen tuloksena syntyy rikkihappoa, joka edesauttaa puumateriaalin happamoitumista (Sandström et al. 2005a, 181; Hall- Roth & Malmberg 2005, 171). Rautasulfidit ovat epävakaita aerobisissa eli happipitoisissa olosuhteissa, joissa rauta II-ionit toimivat katalyytteinä rikkihydrideiden hapettumisreaktioille. Reaktiotuotteina muodostuu mm. rikkisulfaatteja sekä happoa. Rikkihydrideiden hapettumisen seurauksena on usein myös selluloosan hapettuminen ja vahingoittuminen:

The sulfur slowly oxidizes forming sulfuric acid, which if left untreated would eventually degrade the cellulose fibers by acid hydrolysis and reduce the mechanical stability of the hull timbers. Further analyses show that accumulation of reduced sulfur compounds is common in wooden shipwrecks preserved in seawater. (Sandström et al. 2005b, 14165.)

---

<sup>3</sup> Murtovedellä tarkoitetaan itämeren vähäsuolaista merialuetta.

<sup>4</sup> Alkuainerikillä (elemental sulfur) tarkoitetaan rikkiä sellaisenaan alkuaineena (S) erotuksena hapettumistuotteina syntyneistä rikkisulfaateista (SO<sub>4</sub>). Alkuainerikki muuttuu useimmiten maassa bakteerien toimesta hitaasti sulfaateiksi. (Rikin käyttöturvallisuustiedote 2002)

Rauta II-ionien hapettuessa rauta III-ioneiksi, välituotteena muodostuu vetyperoksidia, joka reagoi rauta II- ionien kanssa, muodostaen mm. hydroksyyliiradikaaleja ( $\text{HO}\cdot$ ) hapettaen puun selluloosaa. (Sandström et al. 2005a, 182.) Raudan korrodoitumisesta voi seurata selluloosan hydrolyysi raudan katalysoimissa kemiallisissa reaktioissa esimerkiksi rikkiyhdisteiden kanssa (MacLeod & Richards 1997, 331). Rauta II- ionit muodostavat yleisesti heikompia komplekseja ja liukenevampia suoloja, kuin rauta III- ionit, jotka reagoiessaan muodostavat helpommin liukenemattomia hydroksideja ja oksideja (Sillen & Martell 1964 ja 1971, Almkvistin 2008, 14 mukaan). Rauta- ja rikkiyhdisteiden reagointiin sekä syntyneisiin reaktiotuotteisiin vaikuttavat pH, lämpötila sekä muut liuoksen (merivesi) sisältämät yhdisteet, joista tärkeimpänä mainittakoon happi (Almkvist 2008, 52). Australian Länsirannikolta nostetun Batavia- hyllyn puumateriaalin happamuus ( $\text{pH} < 2$ ) on selitetty puussa olevan pyriitin ( $\text{FeS}_2$ ) hapettumisella, sillä pyriitin hapettuessa muodostuu suolahappoa ( $\text{HCl}$ ). Myös rauta II- ja rauta III- ionien sekä alkuainerikin suuri määrä tuki väitettä hapettuneen pyriitin vaikutuksista puumateriaaliin.

Mary Rosen kohdalla tukijat ja konservattorit olivat valinneet raudan poistoon PEG 200- käsittelyn, jonka tarkoituksena oli poistaa raudan korroosiotuotteet laivan rungon puumateriaalista. Pienempiä esineitä käsiteltiin konservoinnin yhteydessä 5 % EDTA-liuoksella. PEG 200- käsittelyn katsottiin myös poistavan puumateriaalin happamuutta, kun liuoksen pH:ta nostettiin noin seitsemästä kahdeksaan. Ne puuesineet, joiden pinnan pH oli niinkin alhainen kuin 2.5, käsiteltiin 5 % nestemäisellä natriumkarbonaattiliuoksella (Jones 2003, 74). Vasan konservoinnin yhteydessä happamuutta pyrittiin poistamaan mm. ammoniakkikäsitelyllä, sekä sivelemällä natriumkarbonaattia suoraan puun pintaan. Raudan poistamiseksi ja sen haittavaikutusten estämiseksi, ovat tutkijat ehdottaneet esimerkiksi vanhojen rautapulttien korvaamista joko hapon kestävästä teräksestä tai titaanista valmistetuilla pulteilla (Sandström et al. 2002, 88). Batavian konservoinnissa puumateriaalin happamuutta poistettiin myös ammoniakkikäsitelyllä, osin siitä johtuen, että ammoniakkikaasukäsittely muuttaa happamat rautasulfaatit rauta- oksihydroksideiksi sekä rauta- hydroksisulfaateiksi (Godfrey & Richards & MacLeod 2011, 26).

### 2.3 Tapaustutkimus - Vasa

Vasassa on todettu esiintyvän samanlaisia rikin ja raudan reagointiin sekä puumateriaalin happamuuteen vaikuttavia seikkoja, kuin aikaisemmin on tavattu esimerkiksi Mary Rosen kohdalla:

The presence of iron and sulphur when we analyzed these surface deposit made it clear that we were dealing with a problem similar to that of the Batavia in Australia, the Roskilde Viking ships in Denmark, and the Mary Rose in England, namely the presence of iron sulphide and other sulphur containing species in the wood along with high acidity resulting from their oxidation. (Sandström, Hall-Roth & Karlsson 2002, 57.)

Vasan kohdalla ongelmaksi on muodostunut puumateriaalin nopea happamoituminen ja suolanmuodostus, jotka molemmat vahingoittavat laivan puumateriaalia. Happamoitumisen ja suolanmuodostuksen on katsottu olevan seurausta puun sisältämien rauta- ja rikkiyhdisteiden reaktioiden tuloksena muodostuneesta rikkihaposta (Sandström T. & Hall-Roth & Karlsson 2002, 55.) Rauta on Vasan kohdalla peräisin ruostuneista rautapulteista, jotka luovuttavat rautaioneja puumateriaaliin PEG- käsitellyssä puussa. Kosteus on läsnä PEG- käsitellyssä puumateriaalissa luonnostaan ja lisäksi puun happamoitumiseen ja rikkiyhdisteiden hapettumiseen sulfaateiksi (SO<sub>4</sub>) vaikuttaa myös suhteellisen ilmankosteuden vaihtelu Vasa-museon näyttelytilassa. Pulteista lienneet rauta II-ionit tunkeutuvat puuhun ja reagoivat usealla eri tavalla muodostaen mm. rauta II-sulfideja tai pyriittiä rikkivedyn kanssa. Syntyneet mineraalit saattavat tukkia puun huokokset, jolloin konservointiliuos ei pääse imeytymään puun ytimeen saakka. Raudan valtavasta määrästä ja vaikutuksesta puumateriaaliin sekä puun konservointitoimenpiteisiin kertoo se, että Vasassa on joissakin kohdin laskettu olevan rautaa yli 10 prosenttia puun kokonaispainosta (Elding 2010, 4).

Ilmankosteus eli vesi (elektrolyyttinä) kuljettaa yhdisteitä puusta puun pinnalle, jossa kosteuden haihduttua muodostuu erilaisia suoloja (Sandström, M. et al. 2002, 82–83). Vasan kohdalla puun happamoitumista on pyritty ehkäisemään mm. ammoniakikäsittelyllä, joka laskee pinnan pH:ta varsin tehokkaasti. Suurempana ongelmana tutkijat näkevät kuitenkin puussa edelleen olevan raudan ja sen eri yhdisteet, jotka pintakäsittelyistä huolimatta jatkavat ja edesauttavat kemiallisia reaktioita mm. puussa olevan rikin kanssa, muodostaen esimerkiksi rautasulfidia (Sandström T., Hall-Roth & Karlsson

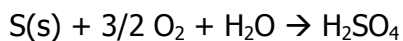
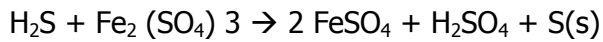
2002, 57). Vasa-museon sisäilman kosteudenvaihtelu edesauttaa kellertävien ja happamien rauta- ja sulfaattisuolojen

kiteytymistä puun pinnalle ja aiheuttaa näin ollen myös esteettisen haitan. Tärkeintä olisi pysäyttää ilmankosteuden vaihtelu, josta voi pahimmillaan seurata muiden fyysisten stressitekijöiden lisäksi puun halkeilua. Vaikka museossa on kiinnitetty huomiota sisäilman kosteudenvaihteluihin ilmastointijärjestelmää uusimalla, kesäkuukausien aikana kosteusprosentti saattaa silti nousta yli 53:n, joka on museon sisäilman keskimääräinen suhteellinen ilmankosteusprosentti (Hocker 2010, 4 – 5, 7). Ilmankosteuden vaihtelu museon sisätiloissa rajoittuu kuitenkin vain kesäkuukausiin ja vaihtelu on aikaisempaan verrattuna melko vähäistä.

Magnus Sandström (2002, 84 – 85) toteaa artikkelissa *Acidity and salt precipitation on the Vasa; The sulfur problem*, että ilmankosteuden laskeminen saattaa lisätä suolanmuodostumista puun pinnassa sekä aiheuttaa paikoittain puun halkeilemista. Puu reagoi ilmankosteuden sekä lämpötilan vaihteluihin usein halkeilemalla kosteuden nopean haihtumisen vuoksi. Vasa-hylky on käsitelty PEG- liuoksella, jonka sisältämä vesi toimii elektrolyytinä kuljettaen puussa muodostuvia yhdisteitä puun sisältä kohti pintaa. Vasan konservointiin käytetty PEG (polyethylene glycol) on hydroskooppinen polymeeri, joka luovuttaa sekä sitoo itseensä kosteutta ilmasta. Tästä johtuen PEG- käsittely ei automaattisesti estä ilmankosteuden vaihtelun vaikutuksia puuhun ja saattaa jopa toimia epäpuhtauksien yms. kuljettajana. Vasan puumateriaalin tutkimuksissa on havaittu, että PEG- käsittely ei ole puumateriaalissa yhtenäinen, vaan joissakin kohdissa hylkyä PEG:tä saattaa puussa itsessään olla melko vähän ja puun sisäosissa PEG:tä ei välttämättä ole lainkaan. Lisäksi suolanmuodostus sekä puun sisältämät eri rautayhdisteet aiheuttavat suolojen kiteytymistä puun pinnalle, vaikka puu itsessään on PEG-käsitelty. Puussa olevan raudan korrodoituminen aiheuttaa myös PEG:n hajoamista. (Sandström, T., Hall-Roth, Karlsson 2002.)

Vasa upposi Tukholman edustalle 1628, josta se nostettiin 1961 yhteensä 333 vedessäolovuoden jälkeen. Tukholman edustan meriveden laadun on tutkittu noina vuosina olleen melko mikrobirikasta ja sisältänyt huomattavan määrän mm. rikkivetyä (Almkvist 2008, 15). Vasan puumateriaalin sisältämä suuri alkuaainerikin määrä kertoo todennäköisesti siitä, että bakteeriperäistä rikkiä (H<sub>2</sub>S) on imeytynyt puuhun huomattavia mää-

riä jo sen vedessäoloaikana. Merivedessä on luontaisesti rikkiä usein sulfaatteina sekä muita alkuaineita ja ioneja, mutta todellisuudessa rikki on ongelma vettyneelle puumateriaalille vasta silloin, kun se reagoi esimerkiksi puun sisältämän raudan kanssa muodostaen sulfideja (Sandström T., Hall-Roth & Karlsson 2002, 57). Sulfidit hapettuvat aerobisissa olosuhteissa termodynaamisesti tasapainoisemmiksi sulfaateiksi ja tässä yhteydessä muodostuu myös rikkihappoa seuraavan kaavan mukaisesti:



Sulfidien ja alkuainerikin hapettuminen aiheuttaa mekaanista vahinkoa puumateriaalille, mutta vakavampi ongelma on rikkihapon muodostuminen, puun happamuuden lisääntyminen sekä selluloosan mahdollinen happohydrolyysi. (Sandström M. et al. 2002, 69)

Tutkijat Tom P. A. Sandström, Ingrid Hall-Roth ja Anders Karlsson (2002, 64) ovat tutkineet Vasan puumateriaalin pinnalla esiintyviä suoloja XRD:n (X-ray Diffraction) ja SEM - EDS:n (Scanning electron microscope – Energy-dispersive X-ray spectroscopy) avulla ja toteavat artikkelissa *Salt precipitation on Vasa timbers; An introduction to a problem*, puumateriaalin sisältävän mm. pyriittiä, roseniittiä, melanteriittiä ja jarosiittiä eli raudan sulfaatteja sekä raudan eri korroosiotuotteita. Suolojen sisältämien yhdisteiden ja alkuaineiden määrittäminen on kuitenkin melko vaikeaa eikä kaikkia suoloja pystytty tunnistamaan. (Sandström T. & Hall-Roth & Karlsson 2002, 64.) Tutkija Yvonne Fors (2008, 79) painottaa, että ihanteellisinta olisi jättää rikki- ja rautayhdisteet poistamatta puusta ja pyrkiä säilyttämään esineet sellaisissa olosuhteissa (ilmankosteus, lämpötila), jotka ehkäisisivät vahingollisten reaktioiden tapahtumista. Reaktioiden sattuessa, ne aiheuttaisivat kuitenkin peruuttamatonta vahinkoa puumateriaalille. Fors myös lisää, että jos rautasulfidien hapettumista ja siitä seuraavaa rikkihapon muodostumista ei ole mahdollista estää, on puussa oleva rauta poistettava mahdollisimman pian ja puun happamuutta vähennettävä. Hän kuitenkin toteaa, että jokainen konservointimenetelmä on riskialtis jo ennestään haurastuneelle puumateriaalille ja että konservointitoimenpiteiden valinnassa tulisi käyttää harkintaa. (Fors 2008, 79, 92.)

Tutkijaryhmän mukaan puun pinnan rikki on yleensä hapettuneessa sulfaattimuodossa ja syvemmällä puussa alkuainerikin muodossa. Myös rauta esiintyy puun pinnassa hapettuneessa muodossa ja syvemmällä puussa rautapitoisuudet ovat huomattavasti pienempiä, kuin puun pinnassa (Sandström, M. et al. 2002, 77–78). Tästä johtuen sisäpuun rakenne on usein paremmin säilynyt, kuin puun pinta. Samoin olivat tutkijat havainneet Mary Rosen kohdalla, jonka puumateriaalia analysoitaessa huomattiin pinta-puun olleen haurastunut, mutta pinnan alla puu oli verrattain hyväkuntoista. Vasan tapauksessa pyriittiä ei puumateriaalissa esiinny siinä määrin, kuin Batavian kohdalla, jossa sulfidien ja raudan korroosiotuotteiden reaktion tuloksena muodostui puumateriaaliin sekä pyriittiä ( $\text{FeS}_2$ ) että pyretiittiä ( $\text{FeS}$ ) (Ghisalberti et al. 2002, 281).

Aiheesta on tehty valtavasti tutkimuksia ja keskustelua on käyty kiivaasti asian tiimoilta tiedeyhteisön piirissä. Vasan kunnan selvittämiseksi sekä tulevaisuuden konservointi

menetelmien kehittämiseksi perustettiin monitieteellinen tutkimusprojekti *Preserve the Vasa*, johon haettiin rahoitusta 2003. Projekti oli kaksivaiheinen ja sen avulla selvitettiin esimerkiksi puumateriaalin mahdollista biologista hajoamista sekä pyrittiin kehittämään konservointimenetelmiä varsinkin rauta- ja rikkiyhdisteiden poistamiseksi. Projektin tarkoituksena oli myös pohtia vanhojen pulttien korvaamista esimerkiksi hiilikuidusta valmistetuilla. Projekti päättyi 2006. Uusi kolmevuotinen tutkimusprojekti *A future for Vasa* käynnistyi 2008 ja mukana toimi yhteensä viisi eri tutkimuslaboratoriota. (Hall-Roth, Malmberg 2005; Elding 2010, 1, 6.)

### 3 Kompleksinmuodostajien käyttö konservoinnissa

Kuten edellä on mainittu, raudan ja rikin reaktiot tuottavat puumateriaalille epäedullisia sulfaatteja sekä rikkihappoa. Kemiallisesti puun sisältämiä rautaioneja voidaan poistaa kompleksinmuodostajilla, joita on käytetty esimerkiksi lääketieteessä sekä alkalisen maaperän lannoitteissa. Raudanpoistossa vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista käytettyjen kompleksinmuodostajien toimintaperiaate liittyy atomien halukkuuteen luovuttaa ja vastaanottaa elektroneja. Metalliatomille tai -ionille elektroniparin luovuttaneet neutraalit molekyylit ja ionit, joita tässä kutsutaan *ligandeiksi*, asettuvat metalliatomin ympärille kovalenttisin sidoksin ja muodostavat yhdessä metalliatomin kanssa *metallikompleksin*. Metallin on tällöin kompleksin keskusatomi. Donoriatomien (metallille elektroniparin luovuttaneet) lukumäärä on ligandin *koordinaatioluku*. Kompleksi voi olla

neutraali tai sillä voi olla sähkövaraus, jolloin puhutaan kompleksionista. Moniatomissa ligandissa voi olla useita atomeja, jotka luovuttavat elektroniparin keskusatomille. Tällaista ligandia kutsutaan *monihampaiseksi ligandiksi*.

Samaan keskusatomin sitoutuvat elektroneja luovuttavat atomit muodostavat rengasmaisen atomiryhmittymän, eli yhdessä ligandissa voi olla enemmän kuin yksi atomi, jotka sitoutuvat metalli-ioniin elektroniparilla. Tällaisia ligandeja kututaan *kelaateiksi* (Zumdahl & Zumdahl 2007, 956). Kelaattirenkaat, joissa on 5-6 atomia, ovat hyvin pysyviä eikä kompleksin muodostaneita molekyylejä tai ioneja sellaisenaan havaita liuoksissa. (Laitinen ja Toivonen 1982, 317 – 319.) Kompleksinmuodostajien toimintaperiaate on muodostaa liukenemattomista metalli-ioneista ( $\text{Fe}^{3+}$ ) veteen tai vesiliuokseen liukenevia ja esimerkiksi rautaionien poistamiseen vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista on käytetty sellaisia kompleksinmuodostajia, kuin EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), DTPA (diethylenetriamine-pentaacetic acid) sekä EDMA (ethylenediiminobis (2-hydroxy-4-methyl-phenyl) acetic acid).

### 3.1 EDTA

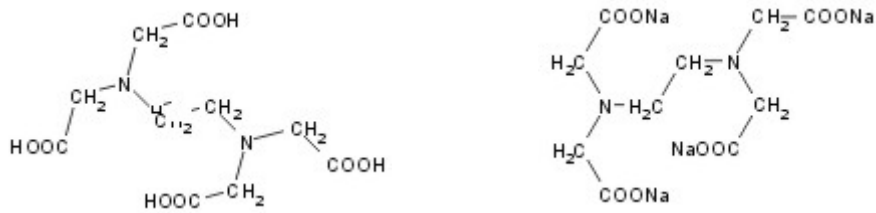
EDTA<sup>5</sup> (ethylenediaminetetraacetic acid) eli etyleenidiamiinitetraetikkahappo on ensimmäinen synteettinen kompleksinmuodostaja, jota on käytetty maaperän ravitsemiseen niin, että rauta III- ionit pysyvät liukenevassa muodossa. EDTA (kuva 1) muodostaa kompleksin metalli-ionien kanssa, sitoen itseensä esimerkiksi rautaa. Sitä voidaan käyttää sekä happona ( $\text{H}_4\text{EDTA}$ ) että useana natriumsuolana (esim.  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ ). EDTA:n funktionaaliset pääryhmät ovat kaksi amiiniryhmää sekä neljä karboksyyliiryhmää. EDTA vaatii toimiakseen melko matalan pH:n, noin 6,5, mistä johtuen EDTA:n käytön yhteydessä voi matalassa pH:ssa syntyä raudan sivutuotteina esimerkiksi goetiittia tai natrojarosiittia. EDTA on yleisin käytetty kompleksinmuodostaja raudanpoistoon vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista, mutta tällä hetkellä tutkimuksissa on enemmän keskitytty EDTA:n sijasta EDMA:n sekä DTPA:n toimivuuteen. EDTA:lla on silti oleelli-

---

<sup>5</sup> EDTA eli etyleenidiamiinitetraetikkahappo. Muita nimiä mm. etyleenidiamiinitetra-asetatti, etyleenidinitroetikkahappo ja edetiinihappo (<http://www.ttl.fi/ova/edta.html>). Kts. käyttöturvallisuustiedote <http://www.fishersci.fi/msds/35836435.pdf> ja OVA-ohje <http://www.ttl.fi/ova/edta.htm>



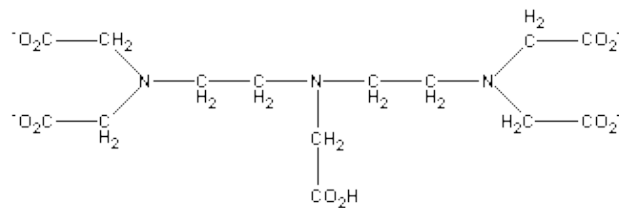
nen merkitys teollisuudessa ja lääketieteessä, jossa sitä käytetään mm. raskasmetallien poistoon ihmiskehosta. (Virtual Museum of Minerals and Molecules: verkkodokumentti.)



Kuvio 1. EDTA- hapon (vas.) ja EDTA- natriumsuolan (oik.) rakennekaavat. (Virtual Museum of Minerals and Molecules 2005: verkkodokumentti)

### 3.2 DTPA

DTPA<sup>6</sup> (diethylenetriamine-pentaacetic acid) eli dietyleenitriamiinipentaetikkahappo on melko samankaltainen kompleksinmuodostaja kuin EDTA. DTPA:ssa (kuva 2) funktionaaliset ryhmät ovat samat kuin EDTA:ssa sillä erotuksella, että amiiniryhmiä on DTPA:ssa kahden sijasta kolme ja karboksyyliiryhmiä viisi. Theo Skinner (2005) tutkimusryhmineen on testannut DTPA:n käyttöä raudanpoistoon vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista. DTPA:n lisäksi samassa testissä käytettiin vertailevina kemikaaleina vetykloorihappoa sekä natriumdithioniittia. DTPA- liuoksen pH:ksi ilmoitettiin tutkimuksissa 8, eikä tutkimustuloksissa ollut erikseen mainintaa, käytettiinkö DTPA:ta hapon vai suolan muodossa. DTPA- hapon normaali pH on niinkin alhainen kuin 2. Testipalat altistettiin käsittelyn jälkeen korkealle ilmankosteudelle, jonka jälkeen raudan liukenemista tutkittiin XANES:lla (X-ray Absorption Near Edge Structure). Tulosten mukaan DTPA ei toiminut raudanpoistossa merkittäväällä tavalla ja paremmaksi keinoksi havaittiin vetykloorihappo. Tämä saattaa johtua DTPA:n melko korkeasta pH:sta käsittelyliuoksessa, tai käsittelyyn käytetystä ajasta. (Skinner et al. 2005, 214, 223.)



<sup>6</sup> Kts. käyttöturvallisuustiedote <http://www.fishersci.se/msds/35811189.pdf>

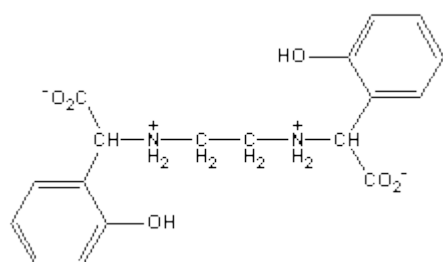
Kuvio 2. DTPA- rakennekaava (Sandström: verkkodokumentti. Luettu 2012)

### 3.3 EDMA

EDMA (myös EDDHMA) (Ethylenediaminobis(2-hydroxy-4-methyl-phenyl)acetic acid) muodostaa vakaan vesiliukoisen kompleksin rauta III- ionien kanssa ja pystyy liuottamaan rautayhdisteitä jopa alkalisissa liuoksissa, pH 10–11. EDMA (kuva 3) muodostuu kolmesta eri kompleksoivasta ryhmästä: karboksylaalista, aromaattisesta fenolaatista sekä tyypeä sisältävästä amiiniryhmästä. Kaupallista Fe- EDMA- kompleksinmuodostajaa käytetään yleisesti alkalisen maaperän lannoitteissa saattamaan maaperän sisältämä rauta (usein rauta III-ionit) kasveille hyödyllisempään liukenevaan muotoon. Korkeassa pH:ssa ja alkalisessa maaperässä kasvit eivät pysty hyödyntämään maaperän sisältämää rautaa, sillä rauta on korkeassa pH:ssa usein liukenemattomassa muodossa. Tästä syystä rauta on muutettava vesiliukoiseen muotoon, jotta kasvien juuret pystyisivät hyödyntämään sitä maaperästä. Vettyneen arkeologisen puun konservoinnissa EDMA sitoo itseensä puun sisältämiä rauta-ioneja ja kuljettaa ne puusta liuokseen. Korkea alkalisuus estää rauta III- ionien hapettumisen ei-liukoiseksi rauta III- hydroksiyhdisteiksi. Raudan liukenemisen indikaattorina toimii liuoksen värin muuttuminen kirkaasta punaiseksi, joka pestään käsittelyn jälkeen pois juoksevalla vedellä (Sandström et al. 2005a , 183; Almkvist et al. 2005, 204).

Vasa-tutkimuksissa on melko todennäköisesti käytetty puhdasta EDMA:ta ilman Fe-lisää, jotta aine sitoisi mahdollisimman paljon rautaa. Kompleksinmuodostaja laskee vapaiden rauta III- ionien määrää ja edesauttaa niiden liukenemista liuokseen. Käsittelyn kestoon ja tehokkuuteen vaikuttavat pH:n lisäksi lämpötila sekä liuoksen konsentraatio (Almkvist et al. 2005, 204). EDMA poistaa puusta raudan lisäksi myös muut vesiliukoiset aineet kuten PEG:n, jolloin esineet vaativat uuden PEG- käsittelyn raudanpoiston jälkeen (Elding 2010, 4). EDMA- käsittelyn korkea alkalisuus ehkäisee goetiitin tai natrojarosiitin syntymisen, jotka tavallisesti esiintyvät alle 6 pH:ssa. EDMA on tehokkaampi kompleksinmuodosta verrattuna esimerkiksi pelkän karboksyyliiryhmän avulla reagoivaan EDTA:han, sillä EDMA:n sisältämä fenoliryhmä muodostaa voimakkaan sidoksen rauta III- ionien kanssa.

Kuten edellä mainittiin, Vasa-laivassa rauta on peräisin rautapulteista ja tykinkuulista, jotka korrodoituvat ja joista liukenee raudan korroosiotuotteita puumateriaaliin. Gunnar Almkvist (et al. 2005, 203 – 204) on tutkimuksissaan todennut, että suurin osa puuhun liuenneesta raudasta sijaitsee lähellä puun pintaa samoin kuin eri rikkiyhdisteet. Almkvist painottaa, että hyllyn noston jälkeen aerobisissa olosuhteissa rauta II- ionit ovat sulfaattien kanssa reagoidessaan muodostaneet suoloja ja mineraaleja sekä osa on hapettunut rauta III- ioneiksi ja lopulta muodostaneet hydroksidi- ja oksidihdisteitä. Almkvistin mielestä tärkeintä on estää rikkiyhdisteiden jatkohapettuminen esimerkiksi poistamalla puusta rautayhdisteet kompleksimuodostajien avulla. (Almkvist et al. 2005, 203–204.) Kompleksimuodostajia testaamalla on osoitettu, että rautaa liukenee puusta nopeammin ja enemmän testin alkuvaiheessa ja että sekoittaminen vaikuttaa liukenemisnopeuteen. Almkvistin tutkimusryhmän suorittamassa EDMA – pikatestissä testipalojen koko vaihteli 25 g: ja 200 G:n välillä käsittelyajan ollessa 10 viikkoa. Testin aikana liuoksen pH laski ja happamuus lisääntyi (Almkvist et al. 2005, 205 – 208). Magnus Sandström (2002, 86) toteaa, että vettyneen raudanpoistokäsittelyssä olisi kiinnitettävä huomiota liuoksen riittävään alkalisuuteen (pH>6) happamuuden vähentämiseksi ja tämä onnistuu mm. EDTA:lla sekä EDMA:lla. Hän lisää, että hyviä tuloksia rautaionien poistossa on saatu kahden edellä mainitun sekoituksella, kun sekoitukseen on lisätty vielä natriumvetykarbonaattia sekä natriumkarbonaattia. Liuoksen pH tulisi olla noin 10–11. Aikaisemmin on todettu, että EDTA toimii parhaiten pH:n ollessa alle kuusi, mutta EDMA:ta lisäämällä pH:ta voi helposti puskuroida ylöspäin, sillä EDMA toimii parhaiten pH:n ollessa 10 tai 11.



Kuvio 3. EDMA- rakennekaava (Sandström: verkkodokumentti. Luettu 2012)

#### 4 Kompleksimuodostajien testaus

Kompleksimuodostajista DTPA:ta (kuva 4) sekä EDTA:ta testattiin Metropolia ammattikorkeakoulun konservoinnin osastolla keväällä 2012. Testi, monitorointi ja analysointi

suoritettiin esinekonservoinnin luokassa, jossa on vetokaappi sekä kohdepoisto kemikaalihaittojen ehkäisemiseksi. Kuten edellä on mainittu, testissä käytetty puumateriaali saatiin tutkimuskäyttöön Merimuseon konservointilaitokselta ja kompleksinmuodostajien sekä muiden kemikaalien ja analysointiin tarvittavien välineiden hankinnasta vastasi Metropolia ammattikorkeakoulu. Vrouw Maria- hylystä nostettu puumateriaali on ollut säilytyksessä Hylkysaaren konservointilaitoksella, jossa puumateriaali on pidetty maakeavesikylvyssä (hanavesi) vettä säännöllisesti vaihtaen. Varsinaiseen testiin kului aikaa noin 3 viikkoa, mutta yhteensä käytännön työhön, järjestelyihin sekä esitestaukseen kului aikaa noin 2 kuukautta. Testin tarkoituksena oli testata kahta kompleksinmuodostajaa (DTPA ja EDTA) sekä analysoida puumateriaalista liuenneet rautaionit. Raudasta pystyttiin mittausratkaisella toteamaan vain kokonaisrautapitoisuus<sup>7</sup> sekä Fe<sup>2+</sup>-ionien määrä, joiden erotuksella saatiin Fe<sup>3+</sup>- ionien määrä. Raudan eri korroosiotuotteita tai syntyneitä reaktiotuotteita ei tässä testissä pystytty tunnistamaan mittaamaan.



Kuva 4. 12 millimolaarinen DTPA- liuos. Alussa väritön liuos on värjäytynyt tummankeltaiseksi.

#### 4.1 Testikappaleet ja röntgen

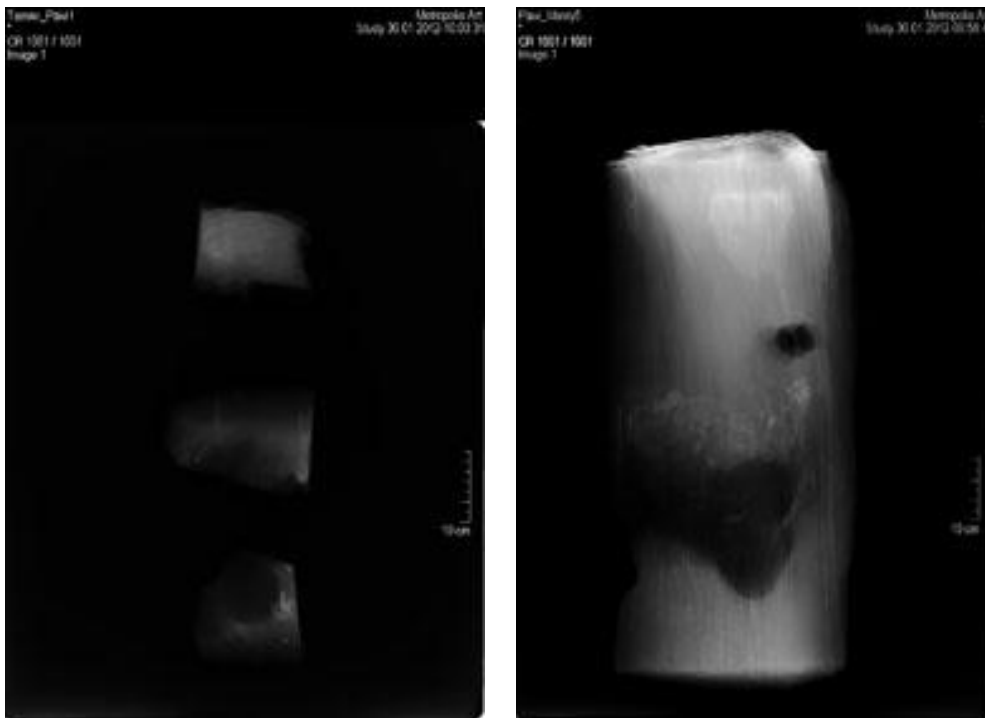
Testattavasta puumateriaalista (mänty, tammi) otettiin ennen sahaamista ja testin aloitusta röntgenkuvat (Shimadzu mobileArt Eco, kV: 45, mAs: 2,8), joiden perusteella osassa kohtaa puuainesta esiintyi vahvasti valkoisia kohtia (kuva 5). Mäntypuuta oli yhteensä kolme noin hieman alle puolenmetrin pituista tukkia, kun taas tammipuuta saatiin tutkimuskäyttöön vain kolme pientä alle sadan gramman kappaletta, jotka oli

---

<sup>7</sup> Kokonaisrautapitoisuudella tai kokonaisrauta-arvoilla tarkoitetaan Fe<sup>2+</sup>- ja Fe<sup>3+</sup>- ionien yhteenlaskettua määrää.

pakattu erikseen Minigrip- pusseihin pieneen vesimäärään. Puumateriaalin huuhteluvesi oli vaihdettu materiaalin saavuttua koululle eikä sitä sen jälkeen vaihdettu. Sekä tammi- että mäntypuun huuhteluvesistä otettiin noin 100 ml:n näytteet pulloihin ja ne pakastettiin jatkoanalyysia varten.

Röntgenkuivissa (kuva 5) valkoiset kohdat on tulkittavissa rautaesiintymiksi ja ne sijaitsevat puumateriaalissa epämääräisesti. Joissakin kohdin rauta oli selvästi havaittavissa puun pinnalla oranssinruskeana pulverimaisena aineena, joka on ilman muuta seurausta puussa olevan raudan korrodoitumisesta. Tästä johtuen jotkin kohdat puussa saattavat olla rautapitoisempia kuin toiset ja yleensä pulttien tai naulojen kohdissa esiintyy enemmän rautaa kuin puun muissa kohdissa. Mäntytukkien pinnat olivat kauttaaltaan tummentuneet ja niiden huuhteluvesi oli myös värjäytynyt mustaksi. Huuhteluvedestä sekä itse puumateriaalista pystyi haistamaan melko vahvan rikin tuoksun.



Kuva 5. Tammikappaleet (vas.) ja mäntytukki (oik.)

#### 4.2 pH- mittaukset

Mäntypuiden pinnalta mitattiin pH- arvot WTW pH 330i – SET – mittarilla (kuva 6), joka kalibroitiin pH-4 ja pH-7- standardiliuoksilla. Myös mäntypuun huuhteluvedestä

mitattiin pH. Testimateriaaliksi sahattavan mäntytukin pH:n keskiarvoksi saatiin mittarilla noin 6,5 ja 5,9 kohdasta, jossa rautaa havaittiin olevan suoraan puun pinnalla. Huuhteluvedestä, jossa puumateriaali oli lionnut yli kolme viikkoa, mitattiin pH-arvoksi 6,5. Huuhteluvedestä pH-arvo mitattiin myös pH-liuskalla, jonka antama arvo oli sama kuin mittarilla otettuna. Tammikappaleiden (3) pinnalta mitattiin pH-arvot mittarilla kahdesta eri kohtaa ja keskiarvoksi saatiin noin 6,6 – 6,7. Yhden tammipuun huuhteluveden pH-arvoksi mitattiin pH-mittarilla 6,6 ja liuskalla 6,5. Almkvist (2008, 35 – 36) summaa, että liuoksen happamuus indikoi vain osittain liuoksen todellista happamuutta, jos heikkoja happoja on läsnä.



Kuva 6. WTW pH 330i – SET – pH- mittarilla

#### 4.3 XRF- mittaukset

EDXRF (Energy dispersive XRF Spectrometer) mittaa esineen tai kohteen alkuainepitoisuuksia ja laitteen mittausmetodi perustuu lähetettäviin röntgen- tai gammasäteisiin. Vettyneestä puusta on mahdollista mitata XRF: n avulla raskaampia alkuaineita, kuten tässä tapauksessa esimerkiksi rautaa, rikkiä sekä magnesiumia ja kalsiumia. Röntgenkuvien perusteella havaitun raudan analysoimiseksi puumateriaalista tehtiin XRF- mittaukset Innov – x Alpha Series XRF Analyser (a portable energy-dispersive X-ray spectroscopy machine)- laitteella yhteensä kahdesta eri kohtaa jokaisesta mäntytukista.

Kohdasta (1), jossa rautaa oli puumateriaalin pinnassa, mitattiin raudan määräksi yli 10 %. Kappaleen toisesta päästä otetussa mittauksessa raudan määräksi mitattiin 36,308 ppm. Mittaustulosten (taulukko 1) mukaan puumateriaali sisälsi myös kalsiumia sekä rikkiä. Rautarikkaasta kohdasta otetuissa mittauksissa ei saatu rikin arvoa lainkaan, mikä saattaa johtua raudan suuresta osuudesta. Tammikappaleista ei XRF- mittauksia suoritettu lainkaan.

Taulukko 1. Mäntytukin XRF- mittaukset

Mittauskohta	Rauta (Fe)	Kalsium (Ca)	Rikki (S)
1	10 %	52,76 ppm	-
2	36,308 %	29,89 ppm	144,66 ppm

#### 4.4 Testin valmistelu

Testattava mäntytukki sahattiin testikappaleiksi vannesahalla ja yhden testikappaleen keskimääräiseksi painoksi punnittiin noin 100 grammaa. Yksi testikappale jätettiin vaille käsittelyä (referenssi) ja siitä mitattiin kosteusprosentti yleistä laskukaavaa<sup>8</sup> soveltamalla. Tammi käytettiin kokonaisuudessaan testimateriaalina eikä mahdollista referenssikappaleita kosteusprosentin laskemiseen jäänyt lainkaan. Yhden sahatun mäntytestikappaleen pintaa analysoitiin myös Dino-Liten digitaalimikroskoopilla (AM413T Pro) mahdollisten pintasuolojen havaitsemiseksi (Liite 1). Liuokset valmistettiin punnitsemalla kompleksinmuodostajan määrä grammoina ja sekoittamalla se 400 millilitraan deionisoitua vettä. Liuosten konsentraatiot laskettiin punnitsemalla kiinteää ainetta grammoina suhteessa veteen, jolloin esimerkiksi 10 % liuos saadaan sekoittamalla 10 grammaa kompleksinmuodostajaa 100 millilitraan deionisoitua vettä.

Sekoitettaessa huomattiin, että DTPA ei sekoittunut ja liuennut veteen vaan sakkautui rasian pohjalle. Tämä johtui siitä, että testissä käytettiin DTPA:ta sen happomuodossa eikä esimerkiksi natriumsuolana. DTPA- hapon liukoisuudeksi tarkastettiin 0,48 g/100 ml, jolloin edellä mainittua prosenttisuuden laskukaavaa ei tämän kemikaalin kohdalla pysty soveltamaan. Neljä väärinpunnittua DTPA- testiliuosta alkoivat hyvin pian sekoittamisen jälkeen tuoksua vahvasti rikiltä, ns. mädältä kananmunalta, joka johtui rikin ja

<sup>8</sup> Kosteusprosentin eli MC:n (moisture content) laskeminen vettyneestä puumateriaalista: märkäpaino-kuivapaino jaettuna kuivapainolla. Kerrotaan lopuksi sadalla.

raudan reaktion seurauksena muodostuneesta rikkivedystä. Liuosten pH oli niinkin alhainen kuin 2, joka loppujen lopuksi johtaa selluloosan ja puumateriaalin hajoamiseen happohydrolyysin tuloksena. Testiliuokset jätettiin kannellisissa rasioissa vetokaappiin odottamaan asianmukaista hävittämistä. Uudet testiliuokset (taulukko 2, kuva 7) valmistettiin noin 500 millilitran kannellisiin muovi/pakasterasioihin ja testattavat puukappaleet punnittiin digitaalivaa’alla.

Taulukko 2. Testiliuokset, käsittelyajat sekä liuennut rauta

Testiliuos	Puumateriaali	Testikappaleen paino (g)	Liuoksen pH	Käsittelyaika	Tot. Rauta (mg/l)	Fe <sup>2+</sup> (mg/l)
1)5 % EDTA + NaOH	Mänty	92,8	5	4 viikkoa	Ei tuloksia	-
2)2 % EDTA + NaOH	Mänty	90,6	5	6 viikkoa	Ei tuloksia	-
3)5 % EDTA + NaOH	Mänty	116,0	6	4 viikkoa + huuhtelu 2 viikkoa	*40 (45) + huuhtelu (ei tuloksia)	-
4)2 % EDTA + NaOH	Mänty	90,2	6	6 viikkoa	65	-
5)12 mM DTPA + NaOH	Mänty	90,2	6	3 viikkoa + huuhtelu 2 viikkoa	*38 (58) + huuhtelu (ei tuloksia)	*24 (55)
6)12 mM DTPA + NaOH	Mänty	93,6	8	4 viikkoa + huuhtelu 2 viikkoa	*28 + huuhtelu (ei tuloksia)	-
7)12 mM DTPA + NaOH	Tammi	80,1	6	4 viikkoa + huuhtelu 2 viikkoa	*53 (75) + huuhtelu (ei tuloksia)	-
8)2 % EDTA + NaOH	Tammi	50,7	5	4 viikkoa	28 (37)	-

\*Sulkujen sisällä oleva luku on arvo korkeimmillaan, ja varsinainen luku viimeisin mitattu arvo ennen poistoa tai huuhtelua. Viimeisin luku on arvo huuhtelun jälkeen

\*Huuhtelulla tarkoitetaan tässä yhteydessä testiliuoksen vaihtamista uuteen, ei testipalan huuhtelemista esimerkiksi vedellä vesihuuhtelua





Kuva 7. Testiliuokset

Uudet DTPA- testiliuokset valmistettiin punnitsemalla 2,4 grammaa DTPA:ta 500 millilitraan deionisoitua vettä. Toisen liuoksen pH:ta nostettiin kahdesta noin kuuteen sekoittamalla liuokseen 10 % natriumhydroksidia (NaOH) deionisoidussa vedessä. Toisen DTPA- liuoksen pH nostettiin natriumhydroksidin avulla kahdesta noin kahdeksaan. DTPA- liuosten konsentraatioksi laskettiin noin 12 millimoolia (mM). Toinen testattava kompleksinmuodostaja oli EDTA, josta valmistettiin sekä 2 % että 5 % testiliuos punnitsemalla toiseen 10 ja toiseen 25 grammaa EDTA:ta (dinatriumsuola) ja lisäämällä 500 millilitraa deionisoitua vettä. EDTA- liuosten pH:ta nostettiin 10 %-en ja 5 %-en natriumhydroksidiliuoksen avulla 4,5:stä viiteen sekä toinen 4,5:stä kuuteen.

#### 4.5 ICP- analyysi

Testiliuoksista on tarkoitus todentaa mitatut rauta-arvot myöhemmin ICP- analyysillä. Jokaisesta testiliuoksesta pipetoitiin n. 100 millilitran näyte muovisiin mittapulloihin ja näytteet pakastettiin. ICP- (MS) analyysi (Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry) perustuu ionien erottamiseen ja paikantamiseen ja sillä pystytään saamaan tarkkoja mittauksia esimerkiksi juuri liuoksen sisältämästä rautaionien määrästä.

#### 4.6 Mittaukset ja monitorointi

Rauta-arvojen mittaamista varten valmistettiin raudan standardiliuos sekoittamalla 0,7 grammaa ammonium rauta (II)- sulfaattiheksahydraattia 100 millilitraan deionisoitua vettä. Liuos laimennettiin vielä 1:9, jolloin saatiin 100 millilitraa raudan standardiliuosta konsentraatiolla 100mg/l. Liuoksella testattiin testissä liuosten rauta-arvojen mittaamiseen käytettävän RQflex 10- mittauslaitteen (kuva 8) tarkkuutta. Viiden mittauksen

sarjan keskiarvoksi saatiin ensimmäisellä standardiliuoksella hieman yli 100 mg/l ja toisella liuoksella hieman alle 100 mg/l (taulukko 3). Pieni heitto arvoissa johtui todennäköisesti liuoksen valmistusvaiheen mittausvirheestä. Mittauslaitteella mitattiin kahdesta esitestiliuoksesta<sup>9</sup> rauta-arvoja 3 päivän ajan noin joka kolmas tunti (9-16 välisenä aikana) ja jokainen mittaus suoritettiin kahteen kertaan. Saaduista mittaustuloksista laskettiin keskiarvo. Laitteen käytössä huomattiin pientä epätarkkuutta jo ensimmäisillä mittauskerroilla, kun huomattiin testiliuosta jäävän testiliuskasta mittaussaukkoon. Tästä johtuen mittaussaukko pyrittiin kuivattamaan ja puhdistamaan jokaisen mittauskerran jälkeen tavallisella käsipyyhkeellä, jonka jälkeen mittaustarkkuus hieman parani. Mittauslaitteen mittaustarkkuus ei tässä opinnäytetyössä ollut kehuttava, mutta tuloksissa havaitut heitot johtuvat varmasti osaltaan myös mittaajan tekemistä virheistä sekä laitteen osaamattomasta käytöstä.

Taulukko 3. Standardiliuosten mitatut keskiarvot. Standardina 100 mg/l.

Standardiliuos	Mittaustulosten keskiarvo
1)	116,6
2)	81,4

Rauta- arvojen mittaamiseksi liuoksesta, käytettiin yksiarvoisia Merckin Merckoquant- rautatestiliuskoja, joiden metodi perustuu liukenevien  $\text{Fe}^{2+}$ - ionien ja 2,2- pyridiinin väliseen reaktioon ja väriltään punaisen kompleksin muodostumiseen. Tästä johtuen testiliuska värjäytyi sitä kirkkaamman punaisella, mitä enemmän  $\text{Fe}^{2+}$ - ioneja liuoksessa esiintyi. Merckoquant- liuskat mittaavat  $\text{Fe}^{2+}$ - arvoja asteikolla 20 – 500 mg/l, mistä johtuen testiliuska ei värjäytynyt  $\text{Fe}^{2+}$ - arvon jäädessä alle 20 mg/l ja liuosta jouduttiin päinvastoin laimentamaan deionisoidulla vedellä, jos arvot ylittivät 500 mg/l. Testauksen yhteydessä huomattiin, että Merckoquant- testiliuskojen antamat arvot olivat vain viitteellisiä ja usein itse mittauslaitteen antamat arvot olivat huomattavasti pienempiä. Merckoquant- liuskojen antama viitteellinen  $\text{Fe}^{2+}$ - arvo tarkastettiin kaksiarvoisella Merckin Reflectoquant- rautatestiliuskalla kastamalla se ensin käsittelyliuokseen ja syöttämällä tämän jälkeen RQflex 10- mittauslaitteeseen.

---

<sup>9</sup> Esitestiliuoksilla tarkoitetaan tässä yhteydessä varsinaisen testin ulkopuolella valmistettuja liuoksia, joiden tarkoituksena oli antaa esitietoa varsinaisen testin toimivuudesta. Esitestausta ei dokumentoitu samalla tavalla, kuin varsinaista testiä.

Jokaisesta testiliuoksesta pipetoitiin kerralla n. 10 millilitraa liuosta pieneen dekkalasiin ja pH laskettiin tarvittaessa 1 molaarisen (M) rikkihapon avulla alle neljään, koska mittauslaite vaatii liuoksen pH- arvoksi 1-4. Liuoksesta mitattiin  $\text{Fe}^{2+}$ - arvot ensin yksiarvoisella (Merckoquant) testiliuskalla ja vasta sen jälkeen kaksiarvoisella (Reflectoquant) testiliuskalla sen jälkeen, kun rautaa oli ensimmäisen liuskatestin perusteella liuennut tarpeeksi suuri määrä (yli 20 mg/l). Kaksiarvoinen testiliuska kastettiin testiliuokseen ja syötettiin mittauslaitteeseen n. 10 sekunnin jälkeen. RQflex 10- mittauslaitteen testiaika on noin 15 sekuntia, missä ajassa testiliuska kastetaan ensin testiliuokseen ja syötetään sen jälkeen laitteeseen. Laite antaa merkkihälytyksen, kun testiaikaa on jäljellä viisi sekuntia. Testiliuos laimennettiin tarvittaessa deionisoidun veden avulla silloin, kun rautaa oli testiliuoksessa ensimmäisen mittauksen jälkeen yli 200 mg/l. Kokonaisraudan määrä sekä  $\text{Fe}^{3+}$ -arvot mitattiin mittauslaitteella samalla tavalla kuin  $\text{Fe}^{2+}$ - arvot, mutta kokonaisraudan määrittämisessä 10 millilitran näytteeseen lisättiin noin 0.1 grammaa askorbiinihappoa.  $\text{Fe}^{3+}$ - arvo saatiin vähentämällä  $\text{Fe}^{2+}$ - arvo raudan kokonaisarvosta.



Kuva 8. RQflex 10- mittauslaite

Varsinaisista testiliuoksista mitattiin sekä pH että rauta-arvot kahdesti päivässä ja mittari kalibroitiin kerran päivässä aamuisin. DTPA- liuosten pH lähti laskemaan melko nopeasti sen jälkeen, kun testikappale oli lisätty liuokseen. pH pidettiin halutussa arvossa lisäämällä liuokseen laimeaa natriumhydroksidia. DTPA- liuoksissa tapahtui värimuutoksia kirkkaasta kellertävään melko nopeasti testin edetessä ja kyseisten liuosten rauta-arvot kasvoivat huomattavasti nopeammin kuin EDTA- liuosten. DTPA- liuos, jon-

ka pH oli noin kuusi, luovutti rautaa liuokseen mitattavissa olevan määrän kahdessa päivässä, kun taas muista liuoksista ei rautaa näyttänyt liukenevan laisinkaan. Kolmantena testipäivänä valmistettiin kaksi uutta EDTA- liuosta (taulukko 4), mutta tällä kertaa pH nostettiin natriumhydroksidin sijasta natriumvetykarbonaatilla ( $\text{NaHCO}_3$ ). Tarkoituksena oli selvittää, minkälainen vaikutus lisätyn emäksen ominaisuuksilla on raudan liukenemiseen. Emästä lisättiin spatulan avulla sekoittaen, kunnes liuos saavutti halutun pH:n. Lisättyä emäksen määrää ei punnittu erikseen.

Taulukko 4. Lisätyt testiliuokset

Testiliuos (nro)	Puumateriaali	Testikapaleen paino/g	Liuoksen pH	Käsittelyaika	Tot. Rauta	$\text{Fe}^{2+}$ (mg/l)
9)5 % EDTA + $\text{NaHCO}_3$	Mänty	116	5 - 6	3 viikkoa + huuhtelu 2 viikkoa	*43 (85) + huuhtelu (ei tuloksia)	85
10)2 % EDTA + $\text{NaHCO}_3$	Mänty	120	5 - 6	3 viikkoa + huuhtelu 2 viikkoa	*39 (62) + huuhtelu (ei tuloksia)	*41 (45)

\*Sulkujen sisällä oleva luku on arvo korkeimmillaan, ja varsinainen luku viimeisin mitattu arvo ennen poistoa tai huuhtelua. Viimeisin luku on arvo huuhtelun jälkeen

Edellä mainittujen testiliuosten lisäksi valmistettiin seuraavana päivänä vielä yksi ylimääräinen EDTA- testiliuos (11), jossa tarkoituksena oli monitoroida rautaionien liukenemisnopeutta molempia edellä mainittuja emäksiä lisäten vuorotellen. Testien perusteella lisätyllä natriumvetykarbonaatilla oli vaikutusta rautaionien liukenemisnopeuteen sekä liuenneiden  $\text{Fe}^{2+}$ - ionien määrään, joten ylimääräisen testiliuoksen perusteella pyrittiin todentamaan lisätyn emäksen ominaisuuksien vaikutus rautaionien liukenemiseen

## 5 Tulokset

Testiliuoksesta 5 mitattiin joka kerta kasvavia sekä  $\text{Fe}^{2+}$ - että kokonaisrauta-arvoja, kunnes ne vihdoin lähtivät laskuun noin kolmen käsittelyviikon kuluttua, jolloin kokonaisrauta-arvoksi mitattiin 55 mg/l. Samoin tapahtui testiliuos 9 kohdalla noin kahden käsittelyviikon kuluttua, jolloin kokonaisrauta-arvoksi mitattiin n 85 mg/l. Kummassakin tapauksessa  $\text{Fe}^{2+}$ - sekä kokonaisrauta-arvot olivat lähes samat eikä näin ollen  $\text{Fe}^{3+}$ -arvoiksi saatu kuin hieman alle 10 mg/l mittauskerrasta riippuen. Tästä voidaan päätel-

lä että rautaionit ovat kummassakin testiliuoksessa enimmäkseen  $\text{Fe}^{2+}$ -ioneja. Liuoksista 9 ja 10 mitattiin noin viikon kuluessa kokonaisrauta-arvoiksi 85 mg/l (9) sekä 45 mg/l (10), kun taas aikaisemmista EDTA- testiliuoksista ei vielä tässäkään vaiheessa saatu mitattavia tuloksia  $\text{Fe}^{2+}$ - ioneja määrittävillä testiliuskoilla. Ylimääräisen testiliuoksen liuenneiden rautaionien kokonaismääräksi saatiin kahden viikon kuluttua n. 45 mg/l. Testiliuoksissa, joista tuloksia ei saatu lainkaan, ajateltiin rautaa olleen puumateriaalissa alun perinkin melko vähän.

Kun testiliuokset 5 ja 9 päätettiin laittaa huuhteluun käsittelyliuos uusimalla, jokaisesta testiliuoksesta mitattiin samalla kertaa kokonaisrauta-arvot, vaikka yksiarvoiset  $\text{Fe}^{2+}$ -testiliuskat eivät värjäytyneet niitä liuoksiin kastettaessa. Jokaisesta liuoksesta pipetoiitiin noin 10 millilitran näyte dekkalasiin ja liuoksen pH laskettiin alle neljään 10 % rikkihapon avulla. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 1 milligrammaa askorbiinihappoa varovasti spatulalla sekoittaen. Näytteestä laskettiin kokonaisrauta-arvot kaksiarvoisilla testiliuskoilla sekä mittauslaitteella. Tuloksissa havaittiin, että lähes jokainen testiliuos antoi jonkinlaisen kokonaisrauta-arvon, vaikka  $\text{Fe}^{2+}$ - arvoja ei saatu laisinkaan. Tästä voitiin päätellä, että rautaionit ovat liuoksissa pääosin  $\text{Fe}^{3+}$ - ionien muodossa ja  $\text{Fe}^{2+}$ -ioneja ei esiinny liuoksissa laisinkaan tai sitten niitä on alle mitattavan määrän eli alle 20 mg/l (kts. taulukko 2 ja 3). Ne testiliuokset, jotka antoivat pieniä mitattavia kokonaisrauta-arvoja, jätettiin vielä käsittelyyn. Tarkoituksena oli selvittää, kasvaako mahdollinen rautaionien liukeneminen käsittelyaikaa pidentämällä. Tästä johtuen taulukoissa esitetyt testiliuosten käsittelyajat poikkeavat hieman toisistaan. Huuhteluun ei laitettu niitä liuoksia, jotka eivät alun perinkään antaneet tuloksia, kuten esimerkiksi testiliuokset 1 ja 2. Koska liuoksista mitatut kokonaisrautamäärät, toisin sanoen  $\text{Fe}^{3+}$ -arvot tulivat yllätyksenä, valmistettiin lisäksi neljä uutta testiliuosta (Taulukko 5). Liuoksista oli tarkoitus mitata rauta-arvoja edellä mainitulla tavalla ja selvittää, missä ajassa ja kuinka nopeasti rauta liukenee puusta liuokseen. Testiliuosten käsittelyaika oli vain noin seitsemän päivää ja monitorointi eli pH:n ja mahdollisten liuenneiden rautaionien mittaus suoritettiin säännöllisin väliajoin kahden ensimmäisen testipäivän aikana ja viikonlopun jälkeen vielä kolmena päivänä.

Taulukko 5. Lisätestiliuokset

Testiliuos	Puu- mate- riaali	Testikappaleen paino (g)	Liuoksen pH	Käsittelyaika	Tot. Rauta (mg/l)	Fe <sup>2+</sup> (mg/l)
12) 5 % EDTA + NaOH	Mänty	114,8	5.6 → 5.6	7 päivää	*37 (45)	-
13) 2 % EDTA + NaHCO <sub>3</sub>	Mänty	114,1	6.5 → 7.8	7 päivää	*- (33)	-
14) 12mM DTPA + NaHCO <sub>3</sub>	Mänty	118,0	6.0 → 7.1	7 päivää	*- (26)	-
15) 12mM DTPA + NaOH	Mänty	114,5	9.0 → 7.7	7 päivää	-	-

\*Sulkujen sisällä oleva luku on arvo korkeimmillaan, ja varsinainen luku viimeisin mitattu arvo ennen poistoa tai huuhtelua.

Testien perusteella vaikuttaisi siltä, että rauta on testiliuoksissa läsnä lähinnä Fe<sup>3+</sup>-ioneina. Ensimmäiseen testiin lukeutuvista testiliuoksista (1- 11) vain kolmesta (5, 9 ja 10) mitattiin jossakin kohtaa käsittelyä Fe<sup>2+</sup>-arvoja, mutta muista vain kokonaisrauta-arvoja. Tästä voidaan päätellä, että rautaa on puussa valmiiksi Fe<sup>3+</sup>-ioneina tai sitten Fe<sup>2+</sup>-ionit hapettuvat käsittelyn aikana Fe<sup>3+</sup>-ioneiksi. Mielenkiintoista on, että Fe<sup>2+</sup>-arvoja mitattiin melko alhaisen pH:n DTPA-liuoksesta sekä EDTA-liuoksista, joissa emäksenä oli käytetty natriumvetykarbonaattia. Silti niistä EDTA-liuoksista, joissa oli käytetty emäksenä natriumhydroksidia, saatiin kohtalaisia kokonaisrauta-arvoja. Testiliuoksista mitatut rauta-arvot saattavat selittyä myös sillä, että rauta on epätasaisesti jakaantunut puussa, josta testipalat sahattiin. Tällöin rautaa ei välttämättä ole kaikissa testikappaleissa yhtä paljon, mikä näkyy myös rauta-arvoja mitattaessa. Toisaalta käsittelyn kesto oli lähestulkoon sama kaikissa testiliuoksissa, mutta voi olla hyvin mahdollista, että esimerkiksi EDTA vaatii pidemmän käsittelyajan, kuin DTPA. Testikappaleet olivat samankokoiset kaikissa testiliuoksissa. Mäntypuun kosteusprosentiksi laskettiin 98,7 %, joka kertoo testimateriaalina käytetyn puun olevan melko hyväkuntoista.

Jokaisessa testiliuoksessa havaittiin testikappaleen haurastumista. Liuosta sekoitettaessa havaittiin puun pinnalta irtoavan pehmeää materiaalia liuokseen, mistä johtuen liuoksen liian voimakasta sekoittamista pyrittiin välttämään. Liuosta kuitenkin sekoitettiin säännöllisesti ennen jokaista mittauskertaa ja testikappaleen asentoa vaihdettiin tasaisen liukenemisen varmistamiseksi. Jokaisesta testiliuoksesta oli haistettavissa pieni rikintuoksu, mutta yleisesti liuosten tuoksu oli melko laimea. DTPA-liuokset tuoksuivat voimakkaammin kuin EDTA-liuokset, mahdollisen kehittyneen rikkivedyn ansiosta. Ei

kuitenkaan ollut selvää, tuoksuivatko matalan pH:n liuokset voimakkaammin kuin korkeamman, jos ajatellaan rikkivedyn puuta happamoittavaa vaikutusta. Ennen testiä asetetut pH- arvot pysyivät liuksissa melko hyvin, eikä laskua tai nousua havaittu ensimmäisten käsittelypäivien jälkeen. Ainoastaan muutamassa DTPA- liuksissa jouduttiin emästä lisäämään ensimmäisen mittauskerran jälkeen, kun pH- mittarilla havaittiin liuksen pH:n laskeneen ehkä puolikkaan arvon. Kuten edellä on todettu, puun happamoituminen sen sisältämän raudan vaikutuksesta on ongelma puun säilymisen kannalta ja sen ehkäisemiseksi tulisi rauta poistaa kokonaan puumateriaalista. Testiliuosten keskimääräinen pH oli noin 5 – 6, joka on melko alhainen, mutta johtuu pääosin siitä, että EDTA:n on katsottu toimivan raudanpoistossa parhaiten juuri pH:n ollessa kuusi tai sen alle. DTPA:n kohdalla ei samanlaisia suosituksia löytynyt ja sen vuoksi testiliuksissa testattiin DTPA:ta kahdessa eri pH- arvossa, kahdeksassa ja kuudessa, joista jälkimmäinen luovutti  $\text{Fe}^{2+}$ - ioneja jo käsittelyn alkuvaiheessa, kun taas edellisestä mitattiin vain kokonaisrauta-arvoja.

Neljän viimeisen testiliuksen (taulukko 5) tulosten analysoinnissa on syytä kiinnittää huomiota pH- arvojen kasvuun lähes jokaisen liuksen kohdalla. Natriumvetykarbonaattia sisältävien liuosten pH nousi huomattavasti, joka saattaa johtua siitä, että lisätty emäs sekoittuu liukseen hitaammin kuin natriumhydroksidi ja lisäämisvaiheessa mitattu pH on vain suuntaa antava arvo. Viimeisen testiliuksen kohdalla on mielenkiintoista, että lisätyn natriumhydroksidin jälkeen pH laski yhdeksästä alle kahdeksaan. Saattaa olla, että DTPA:ssa on itsessään jokin pH:ta säätelevä ominaisuus tai sitten lasku saattaa johtua hapettumis-pelkistys-reaktiosta liuksessa. Korkeimmat kokonaisrauta-arvot laskettiin neljän viimeisen testiliuksen kohdalla kuudentena päivänä ja seitsemäntenä käsittely/mittauspäivänä kokonaisrauta-arvoja saatiin mitattua vain yhdestä liuksesta (1). DTPA-liuokset olivat värjäytyneet tumman keltaisiksi, kun taas 5 % EDTA-liuos oli melko vaalean keltainen. 2 % EDTA- liuos oli sen sijaan värjäytynyt tammiliuksia muistuttaen oranssinrusehtavaksi, vaikka testikappaleena käytettiin mäntypuuta.

Testin perusteella voidaan todeta, että lisätyllä emäksellä ei ollut suurta merkitystä DTPA- liuosten toimivuudessa, sillä tuloksia saatiin lisäämällä sekä natriumhydroksidia että natriumvetykarbonaattia. pH- arvon kohdalla voidaan todeta, että alhaisen pH:n DTPA- liuksista liuenneita rautaioneja mitattiin enemmän ja jo ensimmäisinä käsittely-

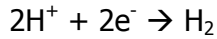
päivinä. Sen sijaan kahdesta DTPA- liuksesta, joiden pH oli yli seitsemän ja kahdeksan, rauta-arvoja ei pystytty mittaamaan lainkaan. Tämä saattaa kertoa siitä, että DTPA, kuten EDTA:kin, toimii paremmin alhaisemmassa (<6) pH:ssa. Jokaisen EDTA-testiliuoksen pH oli keskimäärin noin viisi tai kuusi, joten testaamatta jäi EDTA:n toimivuus korkeammassa pH:ssa. Aikaisempien tutkimusten ja tutkimuskirjallisuuden mukaan EDTA toimii parhaiten pH:n ollessa kuusi tai sen alle, joten tuskin pH:n nostaminen olisi tuonut näin ollen uutta informaatiota.

## 5.1 Tulosten arviointi

Testissä oli tarkoitus mitata ja monitoroida erilaisten testiliuosten avulla sitä, kumpi kompleksinmuodostajista luovuttaa rautaioneja enemmän ja miten liukenemiseen vaikuttavat liuoksen muuttujat, kuten pH ja pH:n puskurointiin käytetty emäs, käsittelyaika sekä konsentraatio. Eri liuoksia testaamalla ei löydetty yhtenäistä selitystä sille, missä pH- arvossa tai konsentraatiossa  $\text{Fe}^{2+}$ - ja  $\text{Fe}^{3+}$ - ioneja liukenee enemmän tai nopeammin ja kumpi kompleksinmuodostajista toimii paremmin raudan poistossa vettyneestä arkeologisesta puumateriaalista. Ehkä testiliuosten hajanaisuus, joka tässä tapauksessa tarkoittaa testin turhaa monta muuttujaa, vaikuttaa tulosten analysointiin. DTPA-liuoksia oli yhteensä kolme ja testattavina olivat sekä tammi- että mäntykappale. pH-arvoja oli yhtä monta kuin testiliuosta ja vain yhdestä saatiin mitattavat  $\text{Fe}^{2+}$ - arvot, kun taas kahdesta muusta mitattiin pelkästään kokonaisrauta-arvot. Silti jokaisesta testiliuoksesta saatiin tulokset siitä, että rautaa on jossakin muodossa puusta liennut, kun taas osasta EDTA- liuoksia ei saatu tuloksia lainkaan. Testissä jäi kuitenkin olenaisesti havaitsematta se, kuinka nopeasti rautaa liukenee puusta ja missä vaiheessa rautaa ei enää liukene ts. mitatut rauta-arvot eivät enää kasva. Tästä johtuen ei voida olla varmoja, mikä on ollut kokonaisrauta-arvomaksimi, koska arvoja ei säännöllisesti mitattu.

Jos liuoksessa on läsnä huomattava määrä  $\text{Fe}^{3+}$ - ioneita, samoissa *Redox*- olosuhteissa myös pyriitti on vakaa suuremmalla alueella. Redox- potentiaali kuvaa systeemin hapetus – pelkistys- tilaa, joka ilmaisee atomin ja ionin kykyä menettää tai luovuttaa elektroni verrattuna normaalipotentialiin (standardi)  $E_0$ . Standardi on laskettu vedyn pelkistymisreaktiosta:

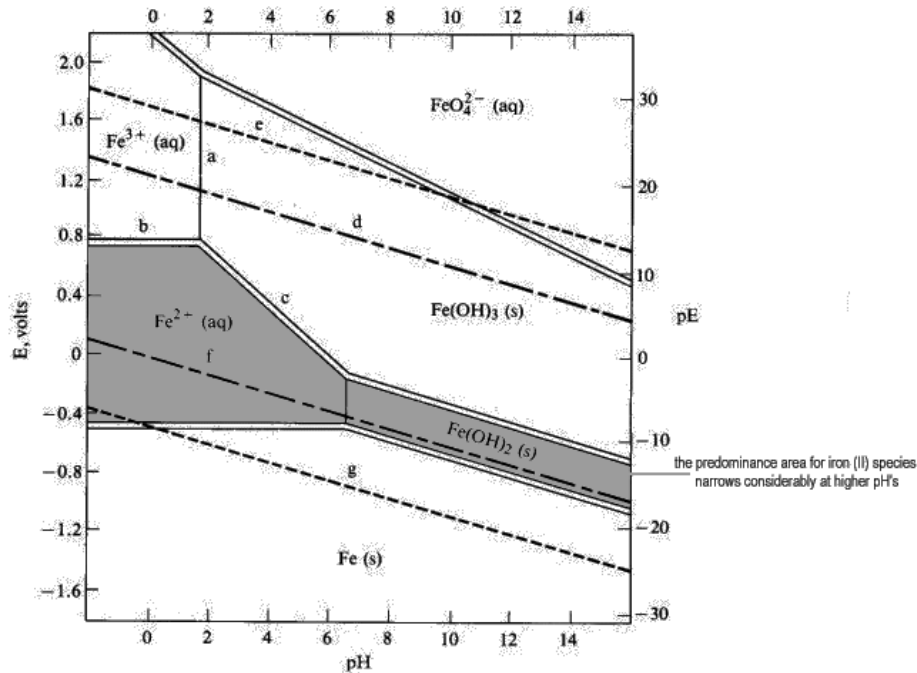




Reaktioiden redox – potentiaalia, eli reaktioiden sähkömotorista voimaa kuvataan arvolla  $E_h$  ja sen yksikkö on voltti. Redox- olosuhteet vaikuttavat metallien hapetusasteeseen ja sitä kautta niiden ulkoiseen varaukseen. (Bäckman 2009, 11 – 13; Zumdahl & Zumdahl 2007, 791 – 796.) Kaaviosta (kuvio 4) nähdään, että  $\text{Fe}^{3+}$ -ionien esiintymisalue kapenee pH:n noustessa, joten alkalisissa liuoksissa on pienempi todennäköisyys  $\text{Fe}^{3+}$ - ionien esiintymiselle. Testiliuosten väri voi myös kertoa, millaisessa muodossa rautaionit esiintyvät. Zumdahlien (2007, 954) mukaan rauta II- suolojen vesiliuokset ovat pääsoin vaalean vihertäviä, johtuen  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - ionien läsnäolosta liuoksessa. Rauta III- suolojen vesiliuokset ovat yleensä kellertäviä, vaikka  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ - ionit itsessään ovat värittömiä. Tästä päätellen lähes jokaisen testiliuoksen kellertävä väri saattaa indikoida  $\text{Fe}^{3+}$ - ionien läsnäolosta testiliuoksissa. DTPA- liuokset olivat lähes tumman-keltaisia, EDTA- liuosten värin vaihdellessa vaaleankeltaisesta vihertävään. Silti yhdestä DTPA- liuoksesta mitattiin jatkuvasti kokonaisrauta-arvojen lisäksi  $\text{Fe}^{2+}$ - arvoja. Kuten Almvkvist (2005, 61) esittää, rauta on puun pinnassa usein pääosin liukenemattomina rauta (III)- ioneina. Myös Batavian tutkimuksissa suurin osa raudasta on havaittu ICP-OES- analyysin mukaan olevan puussa läsnä liukenemattomassa muodossa, joka saattaa johtua muodostuneista rautaoksidoista, goetiitista tai pyriitistä. (Ghisalbert et al. 2002, 291)



Kuva 9. Liuokset 12, 13, 14 ja 15. EDTA- liuokset ylhäällä (vas. 5%, oik. 2%) ja DTPA-liuokset alhaalla.



Kuvio 4. Pourbaix<sup>10</sup>- diagrammi

Almkvist (2008, 64) esittää, että kompleksinmuodostajia käytettäessä, käsittelyn kokonaisaika riippuu siitä, kuinka nopeasti ligandin sekä raudan välille syntyy kompleksi ja missä ajassa rautaionit liukenevat puusta liuokseen. Rautaionien liukenemisen tarkastelun tutkimuksissa sovellettu kaavaa, jossa raudan vapautuminen on riippuvainen reaktioajan neliöjuuresta ( $t^{1/2}$ ). Rautapitoisuuden kasvu on silloin  $\log t$ , kun  $t$  on aika tunneissa (Godfrey, Kasi, Richards 2002, 446, 457). Almkvist (2008, 65) lisää, että liuoksen suurempi konsentraatio sekä liuoksen säännöllinen vaihtaminen kasvattavat liuenneiden rautaionien määrää, vaikkakin huonona puolena voidaan nähdä testiin käytettävän sekä jälkeensä hävitettävän kompleksinmuodostajan suuren määrän.

Hän myös toteaa, että raudanpoisto vettyneestä puumateriaalista voisi toimia ns. esikäsittelynä ennen varsinaisia konservointitoimenpiteitä:

<sup>10</sup> Diagrammi esittää aineen tai alkuaineen termodynaamisesti vakaimman olomuodon pelkistypotentialiin ( $E_h$ ) sekä pH:n kuvaajana. (Bäckman 2009, 14; WOU: verkkodokumentti.)

In the case of non-conserved artefacts an elemental analysis may point out potential future chemical degradation. If the analytical result reveals significant amounts of iron in the wood, iron extraction may be considered as a pre- or parallel treatment during the conservation. (Almkvist 2008, 68.)

Oikeanlaiset olosuhteet voivat hidastaa hapetus – pelkistysreaktioita ja esimerkiksi pH:n nostaminen edellä mainitun diagrammin mukaan näyttäisi vähentävän liukenevattomien  $\text{Fe}^{3+}$ - ionien muodostumista. Useimpiin redox -reaktioihin liittyy  $\text{H}^+$  ionien siirtyminen ja tästä syystä pelkistyminen pyrkii laskemaan ja hapettuminen nostamaan liuoksen pH:ta. Alhaisessa pH:ssa (alle 5) metallit voivat esiintyä liukoissa ionimuodossa, sillä matalissa pH-arvoissa vetyioneja on saatavilla enemmän kuin korkeammassa pH-arvoissa. (Bäckman 2009, 11 – 12.) pH:n nostaminen vähentää  $\text{Fe}^{3+}$ -ionien muodostumista, mutta toisaalta esimerkiksi EDMA toimii parhaiten korkeassa pH:ssa sitoen tehokkaasti  $\text{Fe}^{3+}$ - ioneja. Siinä tapauksessa matalammassa pH:ssa olisi läsnä enemmän liukenevia  $\text{Fe}^{2+}$ - ioneja, jotka hapettuessaan myös nostavat samalla liuoksen pH:ta. Vasa-laivan puumateriaalissa havaittiin niissä kohdissa, joissa pH oli melko alhainen, rautapitoisuuden olleen melko korkea ja rikki-pitoisuuden taas melko matala. (Fors 2008, 67.)

## 6 Lopuksi

Vettyneen arkeologisen puun konservointi on monitahoinen sekä aikaa vievä prosessi, jossa on otettava huomioon sekä puumateriaalin kunto että edelliset käsittelyt. Syyt puumateriaalin haurastumiseen voivat liittyä esimerkiksi aikaisempiin PEG- käsittelyihin, joiden yhteydessä puuhun on jäänyt kosteutta. Vasa-laivan tapauksessa PEG- matriisi ei ole tutkijoiden mukaan täysin yhtenäinen ja lisäksi pienemmissä esineissä on havaittu halkeamia, joiden kautta reaktioiden yhteydessä muodostuneet suolat pääsevät kiertymään puun pinnalle. Lisäksi PEG- käsittely ei kaikissa kohdin Vasa-laivaa ole imeytynyt täysin puun ytimeen saakka. Vasa-laivan puumateriaalin kuntoon on vaikuttanut myös museon sisäilman kosteus ennen ilmastointijärjestelmän uusimista. Tulevaisuudessa rautayhdisteiden poistoon käytetyt menetelmät tulevat luultavasti vaatimaan koko rungon uutta PEG- käsittelyä, sillä nykyisin käytössä olevat raudanpoistoon tarkoitetut kompleksinmuodostajat aiheuttavat PEG:n liukenemistä ja vaativat usein käsitteilyn jälkeisen huuhtelun.

Vettyneen puun konservointimenetelmät perustuvat aktiiviseen konservointiin sekä usein kemikaalien melko runsaaseen käyttöön. Ennaltaehkäisevä konservointi tässä tapauksessa perustuu usein siihen, että esine päätetään jättää nostamatta kokonaan, sillä vettynyt arkeologinen puu ei käsittelemättömänä säily museoympäristössä. Tärkeäksi seikaksi nousee myös museon tai varastotilojen olosuhteiden säätäminen arkeologisen materiaalin säilymisen kannalta ihanteellisiksi. Vettynyt arkeologinen puu on tässä mielessä vaikea materiaali muiden orgaanisten materiaalien tapaan ja sen konservoinnissa on otettava huomioon mikrobien, hapen, sekä puun sisältämien kemiallisten yhdisteiden vaikutukset. Myös konservoitavan esineen ulkonäköön liittyvät seikat asettavat haasteita sekä tutkijoille että konservaattoreille ja eritoten PEG- käsittelyn jälkeen. Aiheesta on oltu montaa mieltä ja joskus käsitellyn puun pinta saattaa konservoinnin tuloksena näyttää melko epäaidolta. Jotain on aina tehtävä puun säilyttämiseksi, vaikka se sitten olisi kuukausia tai vuosia kestävä makeavesikylpy puun kosteuden takaamiseksi. Tosiasia on, että vettynyt arkeologinen puu ei tule säilymään museotiloissa ilman aktiivisia konservointikäsittelyjä ja puussa olevat rautayhdisteet reagoivat niin kauan, kunnes ne poistetaan esimerkiksi kompleksinmuodostajien avulla. Esille nousee konservointitoimenpiteiden sekä käsittelyjen poistettavuus, joka kompleksinmuodostajien kohdalla toteutuu runsaalla huuhtelulla. Periaatteessa PEG on myös vesiliukoista, mutta uudet käsittelyt sekä vanhojen poistaminen lisäävät puumateriaaliin tai esineeseen kohdistuvaa fyysistä rasitusta. Vasan kohdalla konservointimenetelmien soveltamisen tekee vaikeaksi myös käsiteltävän esineen koko.

Puussa tapahtuvat raudan katalysoimat reaktiot voivat olla peruuttamattomia, ja velvoittavat konservaattorit etsimään tehokkaita keinoja puumateriaalin säilyttämiseksi ennen kuin on liian myöhäistä. Vettyneessä arkeologisessa puumateriaalissa rauta harvoin on tasaisesti jakautunut puussa. Yleisesti rautayhdisteitä havaitaan naulan- tai pultinreikien kohdalla sekä niiden puussa niiden ympärillä. Rautaa esiintyy usein myös paikoissa joissa rautaesineitä, kuten tykinkuulia, on säilytetty. Tämä seikka asettaa haasteita konservointikäsittelyille, jos puuta ei haluta pilkkoa pienempiin osiin, vaan konservoida sellaisenaan paikallaan esimerkiksi ruiskutuksen avulla. Tällöin on varmistettava käsittelyliuoksen ulottuminen kaikkialle puuhun.

Edellä suoritettujen testien perusteella ei voida antaa tarkkoja ohjeita siitä, kuinka raudanpoistossa esineen konservointimenetelmänä tulisi tarkasti menetellä. Tämä opin-

näytetyö toimii suuntaa-antavana esimerkkinä siitä, kuinka lisätesteille olisi tarvetta konservointimenetelmien kehittämiseksi. Tutkimusartikkelien pohjalta suunniteltu testi osana opinnäytetyötä, osoittautui haastavaksi. Aikaisempia tutkimustuloksia on kyllä saatavilla, mutta usein itse testitilanteen raportointi on artikkeleissa varsin suppea tai puuttuu kokonaan. Tästä johtuen testitilanne oli suunniteltava alusta asti omaa harkintaa käyttäen. Toivomuksena olisi, että myös testin ulkopuolelle jäänyttä EDMA:ta olisi mahdollisuus testata myöhemmässä vaiheessa. Testissä käytettyjen analyysimenetelmien ja mittauslaitteiden toimintaperiaate osoittautui melko yksinkertaiseksi ja olisi sellaisenaan mahdollista hankkia esimerkiksi museoihin. Vaikka korroosiotuotteita tai raudan eri yhdisteitä ei testissä pystytty mittaamaan, rauta-ionien poistossa onnistuttiin tulosten perusteella kuitenkin melko onnistuneesti.

Vielä ei tarkasti tiedetä, minkälaisia vaikutuksia kompleksinmuodostajien käytöllä on puumateriaalin säilymiseen. Seuraukset eivät välttämättä ole vielä havaittavissa, mutta konservointia ja raudanpoistoa suunniteltaessa, olisi hyvä olla selvillä niiden mahdollisista haittavaikutuksista. Haittavaikutusten selvittäminen taas vaatii lisätestejä ja lisätetit vaativat rahoitusta. Kuten jo aikaisemmin on mainittu, tässä opinnäytetyössä testeissä käytetty puumateriaali peräisin Vrouw Maria- hylystä, jonka suhteen on Museoviraston tiimoilta suunniteltu hylyn mahdollista nostoa. Tällä hetkellä niin museo- kuin koko kulttuuriala, kärsii heikosta taloudellisesta tilanteesta, joka omalta osaltaan vaikuttaa konservoinnin tulevaisuuteen. Meriarkeologiselle vettyneelle puumateriaalille nosto merenpohjasta yli kahdensadan vuoden jälkeen on aina riski. Nostovaiheessa esine altistuu ilmassa olevan hapen vaikutuksille ja koskaan ei voida olla varmoja siitä, miten vaikutukset tulevat esineessä näkymään. Näin ollen mahdollinen hylyn nosto sekä konservointi vaativat kattavan suunnitelman onnistuakseen.

Opinnäytetyöni pohjalta voin tässä kohtaa todeta Vrouw Maria- hylyn puumateriaalin sisältävän rautaa ja testien pohjalta käsitellyn rauta-rikki-ongelman olevan läsnä myös kyseisessä hyllyssä. Kompleksinmuodostajien testaamisesta on saatavilla runsaasti tutkimustietoa, mutta Suomessa aiheeseen liittyvät tutkimukset ovat jääneet melko vähäisiksi. Naapurimaassa Ruotsissa tilanne on toinen, johtuen Vasa-laivan asemasta kansallisena symbolina. Vaikka Vasa-laivassa on tällä hetkellä monta konservointiin ja laivan säilyttämiseen liittyviä ongelmia, tutkimuksiin on satsattu paljon enemmän kuin Suomessa ja myös tutkimustuloksia sekä tietoa aiheesta on näin ollen hankittu enemmän.

Merkittävässä osassa on myös eri tieteenalojen yhteistyö sekä tutkimuslaboratoriot, jotka osaltaan kertovat siitä, että konservointi ei enää ole vain ammattitaitoisten konservaattoerien varassa, vaan monitieteellistä yhteistyötä. Tarvitseeko Suomi oman Vasalaivansa, ennen kuin tiedostetaan tutkimuksiin kohdistuva hyöty myös konservoinnin alalla?

## Lähteet

Almkvist, Gunnar; Dal, Lovisa; Persson, Ingmar 2005. Extraction of iron compounds from Vasa wood. Toim. Per Hoffman, David Gregory, James A. Spriggs. Teoksessa Proceedings of the 9th ICOM\_ WOAM Conference Copenhagen 2004. ICOM-CC WOAM. Bremerhaven, 203 – 211

Bäckman, Katri 2009. Metallien terveyst- ja ympäristöriskit maaperässä. Opinnäytetyö. Oulun yliopisto, Teknillinen tdk, ympäristö- ja prosessiteknikan osasto.

Elding, Lars Ivar (painossa): Vasa – Recent preservation research. Teoksessa Proceedings 11th ICOM – WOAM Conference Greenville 2010, N.C

Fagerstedt, Kurt; Pellinen, Kerttu; Saranpää, Pekka; Timonen, Tuuli 2005. Mikä puu – mistä puusta. Toinen painos. Helsingin yliopisto

Fors, Yvonne 2008. Sulfur-Related Conservation Concerns for Marine Archaeological Wood. The Origin, Speciation and Distribution of Accumulated Sulfur with Some Remedies for the Vasa. Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry. Stockholm University

Ghisalberti, E.L; Godfrey, I.M; Kilminster, K.; Richards, V.L; Williams, E.2002. The analysis of acid-affected Batavia timbers. Toim. Per Hoffman, James A. Spriggs Tara Grant, Glifford Cook, Andrea Recht. Teoksessa Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICOM - WOAM Conference Stockholm 2001. ICOM-CC WOAM. Bremerhaven, 281 - 305

Godfrey, Ian; Richards, Vicki; MacLeod, Ian 2011. The Batavia – Past, current and Future Conservation. Toim. Monica Ek. Teoksessa Proceedings of Shipwrecks 2011, Chemistry and preservation of waterlogged wooden shipwrecks. Royal Institute of Technology. Stockholm, (verkkójulkaisu, pdf) <http://shipwrecks2011.com/wp-content/uploads/2011/11/shipwrecks2011-proceedings-webb1.pdf> Luettu 11.4.2012

Godfrey, Ian; Kasi, Kalle; Richards, Vicki 2002. Iron Removal from Waterlogged Leather and Rope Recovered from Shipwrecksites. Toim. Per Hoffman, James A. Spriggs Tara Grant, Glifford Cook, Andrea Recht. Teoksessa Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICOM - WOAM Conference Stockholm 2001. ICOM-CC WOAM. Bremerhaven, 439 - 466

Hall Roth, Ingrid; Malmberg, Leif 2005. Save the Vasa – An introduction. Toim. Per Hoffman, David Gregory, James A. Spriggs. Teoksessa Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICOM - WOAM Conference Copenhagen 2004. ICOM-CC WOAM. Bremerhaven, 171 – 179

Hocker, Emma 2010. Maintaining a stable environment: Vasa's new climate-control system. APT Bulletin: Journal of preservation technology/ 41:2 – 3, 3 – 9. (verkkolehti) <<http://www.vasamuseet.se/Documents/Forskning%20och%20bevarande/Emma%20Hocker%20climate%20article.pdf>> Luettu 11.4.2012

Håfors, Birgitta 2010. Conservation of the Swedish warship Vasa from 1628. Toinen painos. Vasa Museo, Tukholma

Jones, Mark (ed) 2003. For future generations: Conservation of a Tudor Maritime Collection. The Archaeology of the Mary Rose (volume 5). The Mary Rose Trust, Portsmouth

Käyttöturvallisuustiedote 2002. Julkaisija: IS-VET. Verkkodokumentti (pdf) <http://www.isvet.fi/PDF/59586%20%5BFIN%5D.PDF> Luettu: 17.4.2012

Laitinen, Risto; Toivonen, Jukka 1999. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 13. painos. Otatieto. Jyväskylä

MacLeod, Ian; Richards, Vicki 1997. The impact of metal corrosion products on the degradation of waterlogged wood recovered from historic shipwreck sites. Toim. Per Hoffman, Tara Grant, James A. Spriggs, Thomas Daley. Teoksessa Proceedings of 6<sup>th</sup> ICOM – WOAM Conference York 1996. Bremerhaven, 331 – 349

Myrberg, Kai: Itämeriportaali: Itämeren kerrostuneisuus (verkkodokumentti). Suomen ympäristökeskus, Edita [http://www.itameriportaali.fi/fi/tietoa/yleiskuvaus/peruskuvaus/kerrostuneisuus/fi\\_FI/kerrostuneisuus/](http://www.itameriportaali.fi/fi/tietoa/yleiskuvaus/peruskuvaus/kerrostuneisuus/fi_FI/kerrostuneisuus/) Luettu: 11.4.2012

Muñoz Viñas, Salvador 2005. Contemporary Theory of Conservation. Elsevier Butterworth-Heinemann, London

Pearson, Colin 1987: Conservation of Marine Archaeological Objects. Butterworths series in Conservation and Museology. UK

Perttilä, Matti: Itämeriportaali: meriveden pääionit ja suolapitoisuus (verkkodokumentti). Ilmatieteenlaitos, SYKE [http://www.itameriportaali.fi/fi/tietoa/yleiskuvaus/peruskuvaus/fi\\_FI/meriveden\\_paaionit%20/](http://www.itameriportaali.fi/fi/tietoa/yleiskuvaus/peruskuvaus/fi_FI/meriveden_paaionit%20/) Luettu: 11.4.2012

Rowell, Roger M.(edit); Barbour, James R.(edit) 1990: Archaeological Wood, Properties, Chemistry and Preservation. American Chemical Society, Washington D.C

Sandström, Magnus; Jalilehvand, Farideh; Persson, Ingmar; Gelius, Ulrik; Frank, Patrik 2002. Acidity and salt precipitation on the Vasa; The sulfur problem. Toim. Per Hoffman, James A. Spriggs, Tara Grant, Glifford Cook, Andrea Recht. Teoksessa Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICOM- WOAM Conference Stockholm 2001. ICOM-CC WOAM. Bremerhaven, 67 - 89



Sandström, Magnus; Fors, Yvonne; Jalilehvand, Farideh; Damian, Emiliana; Gelius, Ulrik 2005a. Analyses of sulfur and iron in marine-archaeological wood. Toim. Per Hoffman, David Gregory, James A. Spriggs. Teoksessa Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICOM - WOAM Conference Copenhagen 2004. ICOM-CC WOAM. Bremerhaven, 181 – 199

Sandström, Magnus; Jalilehvand, Farideh; Damian, Emiliana; Fors, Yvonne; Gelius, Ulrik; Jones, Mark; Salome, Murielle 2005b. Sulfur accumulation in the timbers of King Henry VIII's warship Mary Rose: A pathway in the sulfur cycle of conservation concerns. Toim. Harry B. Grey. PNAS vol 102, no 40, 14165 – 14170. (maksullinen verkkojulkaisu, pdf)

Sandström, Magnus. Verkkodokumentti: <http://www.mmk.su.se/~magnuss/iron>. Luettu: 16.4.2012, <http://virtual-museum.soils.wisc.edu/eddha/index.html> Luettu: 24.4.2012, <http://virtual-museum.soils.wisc.edu/dtpa/index.html> Luettu: 24.4.2012

Sandström, Tom P. A.; Hall-Roth, Ingrid; Karlsson, Anders 2002. Salt precipitation on Vasa timbers; An introduction to a problem. Toim. Per Hoffman, James A. Spriggs, Tara Grant, Glifford Cook, Andrea Recht. Teoksessa Proceedings of 8<sup>th</sup> ICOM – WOAM Conference Stockholm 2001. ICOM-CC WOAM, 55 - 66

Skinner, Theo; Erpenbeck, Stephanie; McConachie, Glenn; Jones, Mark; Smith, Andy 2005. A XANES spectroscopic study of changes in sulfur speciation in waterlogged archaeological wood in response to high relative humidity. Toim. Per Hoffman, David Gregory, James A. Spriggs. Teoksessa Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICOM - WOAM Conference Copenhagen 2004. ICOM-CC WOAM. Bremerhaven, 213 - 225

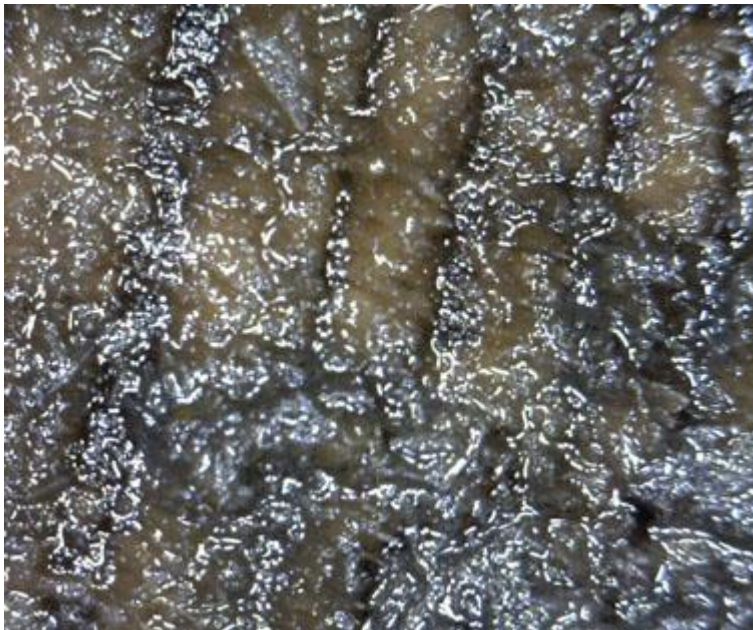
Virtual Museum of Minerals and Molecules 2005. Verkkodokumentti: <http://virtual-museum.soils.wisc.edu/edta/index.html> Luettu: 16.4.2012

Western Oregon University (WOU): Verkkodokumentti. <http://www.wou.edu/las/physci/ch412/pourbaix.htm> Luettu: 24.4.2012

Yle Uutiset (6.3.2008): verkkodokumentti. [http://yle.fi/uutiset/vrouw\\_marian\\_hylky\\_nostokunnossa/5826345](http://yle.fi/uutiset/vrouw_marian_hylky_nostokunnossa/5826345) Luettu 26.4.2012

Zumdahl, Steven; Zumdahl, Susan 2007. Chemistry. 7. painos. Houghton Mifflin Company. Boston, MA

**Dino-Liten digitaalimikroskooppikuvat mäntypuun pinnalta**



Puun pinnan rautaa

