



Vittringsprodukter på ”sjuka glas”

Myndighetsavrapportering





Omslagsbild: Bägare från början av 1700-talet. Karl XII:s monogram är knappt synligt på grund av den långt framskridna glassjukan. Glaset finns på Smålands museum – Sveriges glasmuseum i Växjö (M10829) och är tillverkat vid Kungsholms glasbruk i Stockholm. Foto: Carola Bohm, Riksantikvarieämbetet.



Innehållsförteckning

Sammanfattning av projektets genomförande.....	4
Arbetsgruppen	4
Spridning	4
Inledning	6
Bakgrund	6
Historisk bakgrund	6
Problemidentifikation.....	7
Projektets syfte	7
Tidigare svensk forskning	8
Kartläggning av ”sjuka” glas i några svenska museisamlingar	11
Förutsättningar	11
Urval.....	11
Provtagningsmetodik	11
Undersökning av vittringsprodukter på ”sjuka glas”	13
Vittringsprodukter	13
Saltbeläggningar.....	17
Externa analyser	18
Identifiering av glasmassa.....	23
Accelererade nedbrytningsförsök.....	24
Slutsatser	29
Tolkning av resultaten.....	29
Rekommendationer	29
Referenser	31

Bilageförteckning

- Bilaga 1: Resultat av vittringsprover analyserade på Riksantikvarieämbetet
- Bilaga 2: Föremål för analys från Nordiska museet
- Bilaga 3: Provsvar från Chalmers
- Bilaga 4: Provsvar 1 från Högskolan Dalarna
- Bilaga 5: Provsvar 2 från Högskolan Dalarna
- Bilaga 6: Provsvar 1 från Chalmers
- Bilaga 7: Provsvar 2 från Chalmers
- Bilaga 8: SEM-analys av historiska glasprover från Glasforskningsinstitutet



Sammanfattning av projektets genomförande

”Conservation science” är svårt att översätta till svenska. I själva begreppet ligger att kombinera humanistisk och naturvetenskaplig forskningsmetodik med historisk kunskap om de förutsättningar som material, teknik och utförande ger.

Forskning och utveckling inom området är ofta en svår utmaning. Försöksmaterialet är begränsat och unikt. Tillverkningsmetod och materialval är i många fall inte dokumenterat. Omständigheterna kring användning och förvaring som kan ha påverkat nedbrytningsförlopp under mycket lång tid är svåra att exakt redovisa till skillnad från kontrollerade åldringsförsök i laboratoriemiljö. Enkelt sammanfattat – det är svårt.

Projektet sjuka glas är ett exempel på den komplexiteten. Fenomenet glassjuka är sedan länge känt och med ögat kan vi se fenomenet, men att fullt ut analysera och förstå de processer som förorsakar det har visat sig svårt. Icke desto mindre är det vår uppgift att ge oss i kast med sådana uppgifter även om de innebär ett risktagande. Det ligger i själva forskandets natur att vissa projekt ger svar på frågor, medan andra snarare genererar nya.

Projektet sjuka glas har under den tid det pågått satt nytt fokus på problemet med så kallad glassjuka. Det har förutom den här rapporten resulterat i flera sidoprojekt som sammantaget lett till ökat intresse och kunskap om såväl nedbrytningsprocesser, möjliga förebyggande och aktiva åtgärder för sjuka glas men även visat på de svårigheter som finns.

Arbetsgruppen

Den fasta kadern i projektet har alla varit anställda på Antikvarisk-tekniska avdelningen på Riksantikvarieämbetet: Carola Bohm (projektledare/konservator), Anders G. Nord (analysexpert), Kate Tronner (kemist) och periodvis även Karin Grebert (konservator), Jennie Sjöstedt (kemiassistent) och Emma Wikstad (kemist). Texten i rapporten är skriven av Carola Bohm och Anders G. Nord. Redigering och sammanställning är gjord av Lisa Nilsen.

Projektet har vilat tungt på all tid, intresse, och välvilja som personal på engagerade institutioner bidragit med: Annika Tegnér och Karin Björling-Olausson på Nordiska museet, Gunnel Holmér och Johan Gustafsson på Smålands museum, Ann Hallström på Skokloster slott, Micael Ernstell på Nationalmuseum, Maria Brunskog på Stockholms stadsmuseum, Ingalill Jansson på Hallwylska museet samt Maria Lang, Hans Fredriksson och Peter Sundberg på Glasforskningsinstitutet.

Spridning

Resultat och utvalda avsnitt av projektarbetet har presenterats vid tre internationella konferenser: International Council of Museums – Committee for Con-



ervation (ICOM-CC) Glass and Ceramics Working Group interim meeting i Helsingfors 1998 (muntlig presentation), ICOM-CC Triennial Conference i Lyon 1999 och ICOM International Committee of Decorative Arts and Design (ICDAD) i Stockholm 2001. En temadag om glassjuka arrangerades i Stockholm hösten 2000 med ett trettiotal deltagande konservatorer, antikvarier och glasexperter från hela landet. Information om projektet och problematiken har också spritts vid seminarier för grupper inom Riksantikvarieämbetet och Statens historiska museer, via undervisning på Konservatorsprogrammet vid Göteborgs universitet, Föremålsantikvariska linjen vid Högskolan på Gotland, Riksantikvarieämbetets vidareutbildningskurs Tidens Tand samt ett inslag i radioserien ”Teknik nu och då” år 2001. Arbetsmetoden med nedbrytningsförsök av modellglas har kommit till vidare användning i ett annat FoU-projekt, *Återdeponering av arkeologiska fynd – analys av fyndmaterial* samt i ett fristående skolprojekt ”Bevarandets kemi”. Ett par studentarbeten inriktade på temat har genomförts inom ramen för Konservatorprogrammet vid Göteborgs universitet (Maria Franzon, 2000: *Deterioration and conservation of enamelled objects*; Ulrika Schaefer: *Glaskanalys: Skokloster slotts ljuskrona från 1670*). Problemet med glassjuka har på det stora hela fått en förnyad uppmärksamhet.

Gunilla Lagnesjö
Enhetschef Föremål



Inledning

Bakgrund

Att fokusera på fenomenet glassjuka är inte något revolutionerande nytt – det har gjorts av och till under de senaste hundra åren. Instabiliteten i dessa glas är inbyggd i glasmassan och orsakas av brister i den ursprungliga sammansättningen. Proportionerna mellan de sammansmälta råmaterialen sand, pottaska, soda, och blyoxid och kalk har blivit fel, sett utifrån produktens hållbarhet.

Vid mitten av 1900-talet genomfördes flera vetenskapligt väl underbyggda försök att skydda den här typen av glas i svenska museisamlingar, dels genom att påföra olika slags skyddande ytskikt, dels genom att kontrollera den omgivande miljön. Av olika skäl har försöken dock alla avbrutits, alternativt inte underhållits. Problemet kvarstår således och även om man inte kan räkna med att finna någon slutgiltig lösning, måste alltid bättre lösningar på förvaring och utställning sökas utifrån nya kunskaper eller förändrade förutsättningar. Allt bevarande är en kamp mot tiden och behöver ständigt utvecklas.

Historisk bakgrund

Kungsholms glasbruk (1676–1815) var en av det svenska glashantverkets pionjärer. Det var ett av de första industriella glasbruken som fick privilegier (i praktiken monopol) för tillverkning av fint bordsglas i Sverige. Brukets långa och rika produktion är vida känd inte bara för den högtstående konstnärliga kvaliteten utan tyvärr också för den undermåliga materiella kvaliteten. Så kallad glassjuka är idag utbredd på deras produkter. De största samlingarna finns i Stockholm på Nordiska museet, Nationalmuseum, Kungliga Husgerådskammaren och Stockholms stadsmuseum och utanför huvudstaden på Skokloster slott, Smålands museum – Sveriges glasmuseum samt Kulturen i Lund.

Bruket, som till en början hette Nya glasbruket och låg på Norrmalm i Stockholm, hade föregåtts av Melchior Jung, den verkliga pionjären för tillverkning av glas i större skala i Sverige.

Melchior Jungs glasbruk var verksamt 1642-1678 och importerade en rad utländska, främst italienska, glasblåsare. Efterhand lärdes här den första fasta kåren av svenska glasblåsarmästare upp. Glasbruket var uppenbarligen framgångsrikt – Jungs privilegium medförde tidvis både monopolställning och allmänt förbud mot import av utländskt glas – men under årens lopp saknades inte klagomål varken på priset eller kvaliteten på Jungs glas. Endast ett föremål som med säkerhet kan attribueras till den Jungska hyttan har bevarats till idag – ljuskronan på Skokloster, installerad i slottets stora matsal 1670. Analyser av detta gravt glassjuka objekt ingår i föreliggande studie. Konkurrensen från det 1675 nyetablerade Kungsholmsbruket innebar dock början till slutet för Jungs glasbruk och flera av hans skickligaste glasblåsare lockades att ta anställning i det nya.



Kungsholms glasbruk åtnjöt under en rad år exklusiva rättigheter att tillverka dryckesglas med graverad dekor – då en ny och efterfrågad vara. Det hade sin glansperiod vid mitten av 1700-talet. (Ernstell 1997, Seitz 1933 och 1936, Widenfelt 1993)

Problemidentifikation

Glassjuka är en defekt som drabbar glas som har en felaktigt proportionerad sammansättning. I fuktig miljö urlakas de alkaliska beståndsdelarna och glaset "gråter". Ytan kan också få en fettliknande hinna. I torr miljö utvecklas mikrosprickor i ytskiktet och glaset blir till en början ogenomskinligt, så småningom genomkrackelerat. Glaset bryts ner även under förvaringsförhållanden som inte är extremt aggressiva, men där fukt och luftföroreningar visar sig spela en avgörande roll.

En brett accepterad rekommendation avseende temperatur och relativ luftfuktighet för förvaring av glassjuka glas, 43 % RF vid 18 °C (den så kallade jämviktshumiditeten för kaliumkarbonat) har i långa tider varit gällande. Den bygger på tidigare undersökningar vid bland annat British Museum (Organ 1957) och Corning Museum of Glass i New York (Brill 1975). Denna rekommendation har nu börjat ifrågasättas bland annat därför att den bygger på förutsättningen att glas med glassjuka är tillverkade av pottaska och utsöndrar kalium, vilket långt ifrån alltid är fallet. Glassjuka drabbar även sodaglas och utöver luftens koldioxid finns även andra ämnen i form av luftföroreningar och emitterade gaser i museimiljö att ta hänsyn till. Förvaringsförhållanden liksom tidigare konserveringsåtgärder kan också inverka. Denna, mer holistiska, syn fann stöd i undersökningar som utförts vid University of Strathclyde i Glasgow i samarbete med flera museer i Storbritannien och Holland samt vid Fraunhofer-Institut für Silikatforschung i Würzburg, Tyskland. Resultaten visade att både svavel- och komplexa kolväteföreningar avsätts på glasytorna (Tennent 1994 och Römich 2000).

Projektets syfte

Projektet syfte var att öka insikten om de nedbrytningsprocesser som pågår vid glassjuka samt att förbättra kunskapen om de yttre faktorer som inverkar. Våra inledande studier tydde på att själva grundvalen för beräkningen av hittills rekommenderat förvaringsklimat, det vill säga de ämnen som avsätts på glaset under nedbrytningsprocessen var, om inte felaktig, så åtminstone förenklad. Projektet avsåg att närmare studera vittringsprodukter på ett stort antal glassjuka glas och därigenom få bättre underlag för beräkning av glasens klimatkänslighet, genom att:

- kartlägga ytliga vittringsprodukter på "sjuka" glas och identifiera saltbeläggningar
- identifiera glassammansättningar
- utföra accelererade nedbrytningsförsök i laboratoriemiljö.

Genom att identifiera saltföreningar som avsatts på glas i ett antal olika museimiljöer kunde sambanden sökas mellan förvaringsmiljö och nedbryt-



ning. Sambanden skulle också kunna verifieras eller stödjas genom accelererade nedbrytningsförsöken på modellglas av den sammansättning som man fann i de sjuka historiska glasen. Genom att kalkylera de funna föreningarnas jämviktsfuktigheter, skulle man kunna bedöma den etablerade rekommendationens relevans och, vid behov, modifiera den. De accelererade nedbrytningsförsök lades till för att se om de gamla rekommendationerna var relevanta.

Tidigare svensk forskning

Under gångna decennier har ett flertal, vetenskapligt väl underbyggda försök gjorts för att skydda glasen i svenska museisamlingar. Dessa har gått ut på att belägga föremålet med ett skyddsskikt eller att kontrollera den omgivande miljön. På olika grunder har de dock alla avbrutits eller inte underhållits.

John Böttiger

John Böttiger, överintendent vid de Kungliga Slotten vid 1900-talets början, lämnade redan 1905 rekommendationer för hantering och förvaring av sjuka glas (Böttiger 1905). Han stödde sig framför allt på studier gjorda av den tyske forskaren Gustaf Patzaurek och sammanfattar dennes slutsatser för svenska läsare. Vikten av att hålla glasen rena, att skydda från damm, fukt, solljus och hög värme understryks. En skonsam rengöring följd av noggrann avtorkning rekommenderas, varefter glasen bör förvaras i dammtäta (helst lufttäta skåp) tillsammans med "chlorcalcium" eller "nyglödgd" pottaska för att absorbera luftens fuktighet. Böttiger introducerar i artikeln också, som först i Sverige, tanken att de värst drabbade glasen skulle kunna isoleras från luftens skadliga inverkan genom behandling med 'Zaponlack', ett cellulosanitratlack – då en relativt ny produkt, som börjat tillverkas kommersiellt på 1880-talet. Av brev som återfinns i Skokloster slotts arkiv (Sko 1968 57 B), framgår att Böttiger vidare rekommenderat medlet till grevinnan Anna Brahe, då han själv använt lacket som skyddsmedel för glas vid de kungliga slotten och, får man förmoda, funnit resultatet tillfredsställande.

Heribert Seitz

Heribert Seitz (1904-87) var konst- och vapenhistoriker. Han publicerade mycket om svenskt glas, men också om keramik och porslin. Seitz var museiman och satt bland annat i styrelsen till Armémuseum 1949-69. Han utgav *Glaset förr och nu* (1933) och den betydande doktorsavhandlingen *Äldre svenska glas med graverad dekor – en undersökning av det bevarade 1700-tals beståndet* (1936). Han arbetade också på Nordiska museet, där han i sitt arbete katalogiserade museets glassamling. Av katalogkorten framgår att han även gjort flertalet försök att skyddslacka glasen med bland annat 'Zaponlack' (cellulosanitratlack).

På några glas applicerade han klorkautschuk utspätt med xylen. Han upptäckte efter några år att resultatet inte hade blivit tillfredsställande – glasen såg nu brunaktiga ut. Han rengjorde då glasen och ersatte ytbehandlingen med zaponlack. Vad vi vet idag, finns inga glas kvar med gummibehandlingen på. Han tog också tillfället i akt att experimentera med olika lackbe-



handlingar på olika områden på samma glas, men detta tog han också bort och ersatte med zaponlack (Seitz 1938).

Dessvärre är nu glasytorna i mycket dåligt skick – de ser fjälliga ut och är inte genomskinliga. Det är svårt att vid en rent visuell undersökning se om det återstår spår av lack på föremålen, men det finns inga källor som anger att lacken tagits bort. I mikroskop syns emellertid en mycket tunn, genomskinlig hinna. Kan det vara cellulosanitrat? Analyser som gjort inom ramen för projektet visar på stora halter av klorider och svavel på ytan. Detta kan kanske vara spår från lackerna, men en mer trolig gissning är att det är luftföreningar, åtminstone svavlet.

Vi vet idag inte om Seitz var en praktiskt lagd man som kombinerade sitt akademiska kunnande med att utföra experimenten själv. Det är emellertid troligt att han hade en assistent till hjälp. I sin artikel om glassjuka (Seitz 1938) ger han mycket detaljerade instruktioner, som dessutom är mycket roligt skrivna, om hur det skyddande lacket ska appliceras. Här ger han också förvaringsrekommendationer: cirka 40 % relativ luftfuktighet i en lufttät låda med silikagel eller en mättad lösning av kalciumklorid. Han övervägde också möjligheten att eliminera koldioxid med ”kalciumsoda”. Blev dessa förebyggande åtgärder någonsin utförda? Vi vet i alla fall att de inte är det idag.

Arvid Hedvall och Gillis Olson

Andra försök till stabilisering av glassjuka föremål utfördes av Arvid Hedvall, kemist och professor på Chalmers och Gillis Olson, ingenjör och dåvarande chef för Historiska museets konserveringsavdelning. De experimenterade med ytbehandling med polymetylmetaakrylat (PMMA) i vakuumkammare och sökte patent för detta 1943 respektive 1949. Patentansökningarna föregicks av mycket grundlig forskning på nedbrytning av glas, olika polymerer, händelseförlopp vid vacuumimpregnering, upphettning med mera (Hedvall 1943 och Hedvall 1951). Metoden ser ut att ha använts på Historiska museet några år på sextiotalet. Som bevis finns för övrigt en vakuumkammare i mässing kvar i konserveringslokalerna som hörde till museet på den tiden. I museets arkiv (ATA) finns ett fåtal knapphändiga rapporter om behandling av föremål från samlingar, även privata, runtom i landet. Projektledaren har sett två av dessa föremål, varav ett från Nationalmuseum. Utan att kunna undersöka dem närmare, såg de ändå ut att vara i förvånansvärt gott skick.

I teorin fungerar proceduren på följande sätt: föremålet avfettas i koltetra-klorid. De ur glaset utsöndrade alkaliska produkterna tas bort med 5 % salpetersyra, och rengörs noggrant i destillerat vatten varefter det lufttorkas. Därefter sätts föremålet in i vakuumkammaren som upphetas till 60-70 °C (förmodligen för att sänka vakuumtrycket i kapilläerna och förbättra inträngning). Kammaren fylls så med en 50-procentig lösning av PMMA. Slutligen töms akrylatlösningen ut ur kammaren och föremålet får torka innan det lyfts ut.



Tor Boström

I Nationalmuseets samlingar finns cylindrar tillverkade av Plexiglas, special-designade till varje par av bågare med lock i venetiansk stil (1690-talet) från Kungsholms glasbruk. Tor Boström, en konservator med ingenjörsbakgrund, lät tillverka dessa och fylla dem med argongas. Han publicerade behandlingsmetoden (Boström 1962). Boström är pensionerad sedan många år, men är fortfarande aktiv inom sitt yrkesområde. Han intervjuades för detta projekt, och berättade att cylindrarna idag används enbart som dammskydd – de ansågs vara oestetiska och slutade användas som förvaringsboxar någon gång runt 1980. Då hade Boström redan flyttat till ett annat museum och kunde varken protestera mot eller dokumentera eventuella förändringar. Bågarna hann med ungefär 25 år i argonatmosfären innan de togs ur. Idag är de svårt nedbrutna, men dessvärre har vi inga fotografier på hur de såg ut runt 1980.



Kartläggning av "sjuka" glas i några svenska museisamlingar

Förutsättningar

Genom arkiv- och litteraturstudier lokaliserades de större samlingarna med glassjuka glas i landet. Projektet presenterades och bemöttes välvilligt på flertalet institutioner som vi tog kontakt med. Vi gavs härigenom möjlighet att besöka samlingarna, utföra provtagningar och få tillgång till de uppgifter rörande objekten som fanns i museernas kataloger. Ett antal betydande samlingar har tyvärr inte kunnat ingå i kartläggningen, däribland den på Kulturen i Lund, vars samling under den period som provtagningarna genomfördes, var nedpackad. Likaledes har Kungliga Husgerådskammaren, Nationalmuseum, Röhsska Museet samt utställt material på Stockholms Stadsmuseum fått utgå, liksom enstaka objekt som finns på läns museer, hembygdsföreningar och i privatägda samlingar.

Urval

Av flera orsaker kom projektet att fokusera på glas tillverkade vid Kungsholms glasbruk i Stockholm. För det första utgjorde Kungsholmsglasen en klar majoritet av de drabbade objekten som vi undersökte. För det andra är det ett unikt material, sprunget ur samma "källa", men nu förvarat i olika miljöer med olika klimat och förutsättningar för magasinering och utställning. För det tredje har både bruket och dess produkter varit föremål för stort intresse bland forskare inom konst- och kulturhistoria under 1900-talet; det fanns således en omfattande dokumentation att tillgå som gav värdefull insikt i enskilda föremåls historia. Till yttermera visso, har det bevarade beståndet av produktionen från en av Sveriges första tillverkare av "kvalitetsglas" tillmätts så stor vikt att ett flertal objekt, till exempel på Nordiska museet och Skokloster, bär med sig en konserveringshistoria som sträcker sig tillbaka till 1930-talet.

Kartläggningen omfattar även ett antal glas av annat ursprung, oftast dock oidentifierat.

Provtagningsmetodik

Målsättningen var till en början att basera undersökningen på cirka 100-200 prover från ett tiotal olika samlingar. På grund av de svårigheter som tillstötte under analysarbetets gång med att få fram en tydlig identifikation av saltföreningarna i glasens ytskikt, avbröts insamlingen av ytterligare provmaterial. I stället fokuserades arbetet på att utpröva alternativa analysmetoder för att säkra en identifiering.

Kartläggningen representerar ett 50-tal glas från fem museer: Nordiska museet, Skokloster slott, Stockholms stadsmuseum, Hallwylska museet samt Smålands museum – Sveriges glasmuseum och ett från Nationalmuseum. Proverna togs i regel genom att löst sittande ytskikt på glasen borstades ner direkt på en provhållare, en så kallad stubbe, en liten aluminiumkloss med ena ytan belagd med ett lätt häftande skikt. Den används sedan direkt för



analys i svepelektronmikroskopet. I några fall anlades stubben direkt på glasets yta. För inte skada glaset, har de provmängder som kunnat tas, oftast varit mycket små.

En vidare målsättning var att ringa in olika sammansättningar eller grupper av glas med latent instabilitet, det vill säga med förutsättning att utveckla glaskorrosion. Provbereidningen innebär att ett tvärsnitt tas på en skärva för att komma åt den ursprungliga sammansättningen i glasets ovittrade kärna. Analysen är således förstörande och föreliggande studie är därför begränsat till fyra objekt från två museer: Smålands museum – Sveriges glasmuseum och Skokloster.



Undersökning av vittringsprodukter på ”sjuka glas”

Vittringsprodukter

Provmaterial

Sammanlagt 120 vittringsprover analyserades av Anders Nord och Kate Tronner, Riksantikvarieämbetet, med svepelektronmikroskop med en så kallad LINK-enhet för mikroröntgenanalys (SEM-EDS). Resultaten har samlats i en databas (bilaga 1). Förutom analysdata över ingående element i ytskikt och salter har glasens ursprung, datering, förvaring och eventuella tidigare konserveringsåtgärder registrerats, det vill säga all dokumentation som funnits tillgänglig och som bedömdes kunna ha inflytande på glasets nuvarande tillstånd. Utförligast var uppgifterna över samlingarna på Nordiska museet (se bilaga 2) liksom även Skoklostersamlingarna i flera avseenden. Ett digitalt bildregister upprättades på två CD-skivor, vilka finns tillgängliga på Antikvarisk-topografiska arkivet (ATA).

Av de 13 analyserade glasen från Nordiska museet är åtta med stor säkerhet tillverkade vid Kungsholms glasbruk. Flertalet av dessa är gravt eller mycket gravt ankomna av glassjuka. De var allt från dimmiga till helt ogenomskinliga, beroende på grad av nedbrytning. Flera hade en heltäckande fjällig yta, andra bara fläckvis. Många pjäser var också sönder, men det finns knappast fog för att härleda sönderfallet till glassjukan specifikt. Eftersom brottytor blir synliga på fragmenten, kunde man observera att där fanns en substantiell kärna av till synes opåverkat glas. För sex av de undersökta glasen fanns uppgifter, antecknade av Heribert Seitz på 1930-40-talet, att glasen skyddslackats med antingen klorkautschuk eller zaponlack eller bådadera.

Medan alla de undersökta glasen på Nordiska museet stod i magasin, var hälften (5 av 10) av glasen på Smålands museum – Sverige glasmuseum utställda och således relativt nyligen rengjorda. Några föreföll vara lackade, men inga uppgifter fanns om någon eventuell behandling. Samtliga av de här provtagna glasen var från Kungsholms glasbruk och uppvisade i stort sett samma tillstånd som de ovan beskrivna från Nordiska museet.

Tio prover insamlades från glas på Stockholms stadsmuseum. Samtliga var magasinerade. Flertalet glas är daterade till 1700-talet men där fanns inga säkra uppgifter om tillverkningsort. Dessa glas var genomgående i betydligt bättre bevarandetillstånd än alla de övriga undersökta. Bara ett par av objekten var dimmiga – de flesta uppvisade endast tunna spindelvävsartade sprickor i yttersta ytskiktet.

Glassamlingen på Skokloster slott sträcker sig från 1500-talet och in på 1900-talet. De 13 glas som togs prov på är från 16-, 17- och 1800-talet. Några glas är sannolikt från Kungsholmsbruket, ett venetianskt och så en nedfallen pärla från den unika glaskronan från Melchior Jungs glasbruk samt dess pendanger i form av lystrar (ljusstakar). Kronan och lystrarna är alla i extremt nedbrutet skick och i pärlans brottyta kan ett millimetertjockt nedbrutet ytskikt observeras.



De studerade Kungsholmsglasen är i allmänhet från 1700-talets första hälft, några från sent 1600-tal. Några 1800-talsglas av varierande ursprung, såväl svenska som tyska, ingår också i undersökningen. Dessa återfinns främst på Skokloster och Stockholms stadsmuseum. Se bilaga 1 för detaljerad lista.

Analysmetoder

Analyserna utfördes av kemisterna Anders G. Nord och Kate Tronner. För analysen användes i huvudsak Riksantikvarieämbetets tidigare svepelektronmikroskop JEOL 840A, utrustat med en så kallad LINK-enhet för mikroröntgenanalys (SEM/EDS). Detta är en ytmetod, det vill säga att endast ytskiktet analyseras. För att komma åt det inre av materialet krävs en färsk brottyta.

Glas är dåliga ledare för elektricitet och värme. Materialet är därför svårt att analysera. Även om en relativt bra SEM-bild kan erhållas i högvakuum (HV) med sekundärelektron-detektorn, blir analysresultatet inte helt korrekt på grund av att elektronstrålen inte fullständigt förmår att excitera de högre röntgenenerginivåerna. Av denna anledning blir endast halten för lättare grundämnen (natrium, kalium, aluminium, kisel, kalcium etc.) tillförlitligt bestämda. (De allra lättaste grundämnena kunde över huvud taget inte bestämmas.) Analyserna borde helst ha utförts i lågvakuum ("variable pressure"), men detta gick inte med den tillgängliga utrustningen. För att komma runt problemet sputtrades proverna före analys med ett tunt guldsikt. I många fall användes i stället en kolförångningsapparat. Båda metoderna missfärgar glaset, som får en grå beläggning. De används därför bara på små flagor av glas. Guldsputtring ger en skarp bild, men guldet stör analysen. För analyserna är därför kolputtring att föredra – det lätta kolet kunde över huvud taget inte påvisas med den använda utrustningen. För några prover var det nödvändigt att även "klä in" dem med en aluminiumfolie för att undvika uppladdning. Alla dessa metoder inskränker tyvärr något på analysnoggrannheten. Högspeänningen var normalt 20 kV, analys tiden cirka 100 sekunder. Innan analysarbetet påbörjades kontrollerades instrumentet med hjälp av några väldefinierade glas-standards.

Vid analysen användes så kallad oxidstökiometri, det vill säga syre kunde inte analyseras, men dess halt i varje prov beräknades stökiometriskt genom att övriga (analyserbara) ämnen vid den datoriserade kvantifieringen omvandlades till relevanta oxider: Si till SiO_2 , Al till Al_2O_3 och så vidare. Totalsumman för oxiderna normaliserades därefter till 100 viktsprocent ("normalized function"). De grundämnen som registrerades var Na, K, Ca, Pb, Fe, Si, Al, S, Cl, och P. Svavel och klor tillhör naturligtvis inte glasmassan utan härrör från påverkan utifrån. I enstaka prover påvisades även zink eller koppar i låga halter. Samtliga resultat är sammanställda i bilaga 1. Där det varit möjligt har tre olika slags ytsikt analyserats för varje prov: en första analys på en synbarligen ovittrad yta, en andra på ett vittrat ytsikt, och en tredje analys av en eventuell saltutfällning. För att erhålla ett så noggrant resultat som möjligt utfördes tre analyser på varje slags ytsikt, och därefter beräknades ett medelvärde.

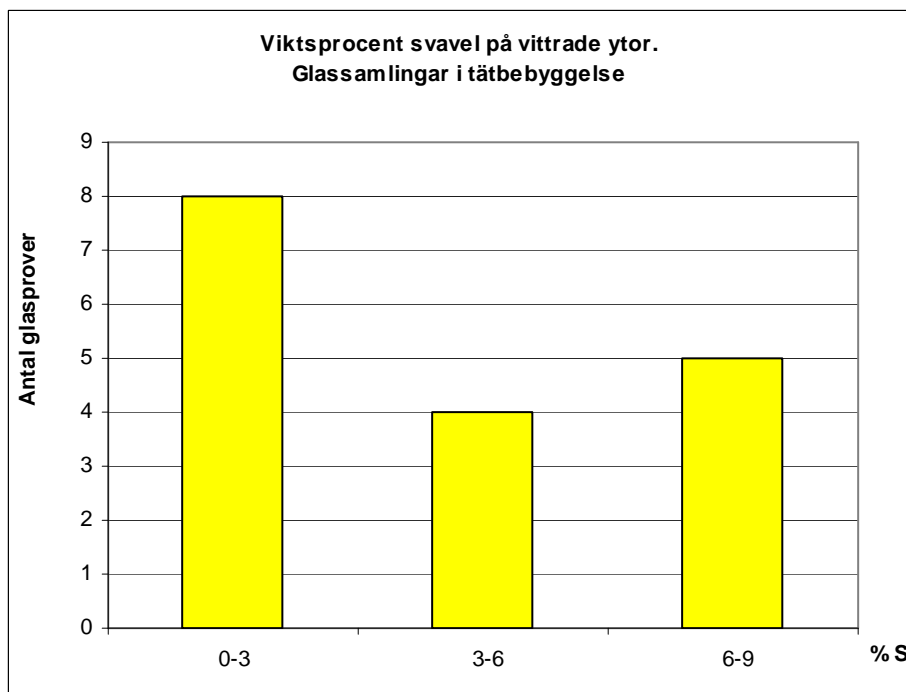


Diagram 1: Viktsprocent svavel på vittrade ytor från glassamlingar i tätbebyggelse. Utdrag ur bilaga 1.

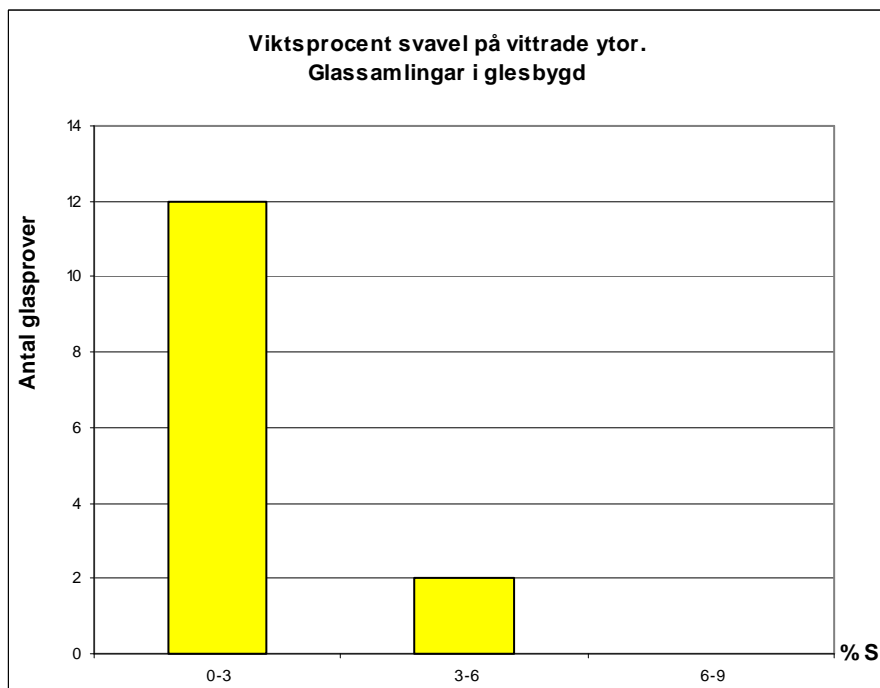
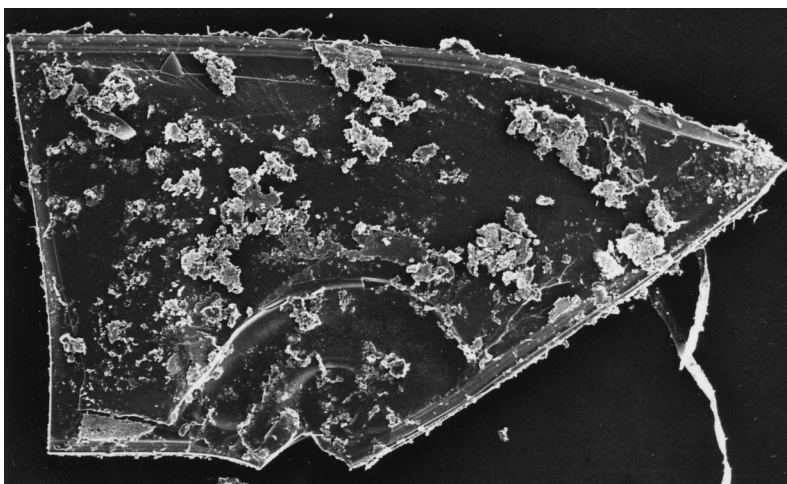


Diagram 2: Viktsprocent svavel på vittrade ytor på glassamlingar i glesbygd. Utdrag från bilaga 1.

Analysresultat vittringsprodukter:

EDS-analysen är användbar för små provmängder – och här var det frågan om flarn på högst någon millimeter – men den ger sällan information om vilka föreningar som ingår, endast om närvarande grundämnen och deras koncentrationer. Informationen är ändå vägledande eftersom grundämnen inte förenar sig urskillningslöst. Vi kunde åtminstone i ett avseende konstatera en klar skillnad mellan olika museer. Glasproverna från samlingarna i Stockholm hade en avsevärt högre halt av svavel som komponent i vittringsskikten än vad proverna från samlingar i mindre tätbebyggda områden som Skokloster och Växjö uppvisade (se diagram 1 och 2). Ytterligare en orsak till avsaknad av mätbara saltbeläggningar på flera av de undersökta objekten, är sannolikt att dessa blivit rengjorda under senare år för att ingå i nyinstallerade utställningar. Som exempel kan nämnas att fem (provnummer Växjö 1-5b) av tio analyserade glas från Smålands museum - Sveriges glasmuseum stod i utställningen. Av de fem som stod i magasin finns två med mätbara svavelhalter, om än väsentligt lägre än vad som uppmättes på Stockholmsobjekten. Detsamma noteras beträffande Skoklosters lystrar där den ena har rengjorts inför slottets sommarutställning om glas 1993 (provnummer Sko 8 och 14).



Flera prover fotograferades i svepelektronmikroskopet. Bilden visar saltutfällningar av kaliumkarbonat och kaliumsulfat på en flisa av Kungsholmsglas som är 2 mm lång. Foto: Anders G. Nord



Saltbeläggningar

Provmaterial

Samma som för vittringsprodukter.

Analysmetoder

Samma som för vittringsprodukter.

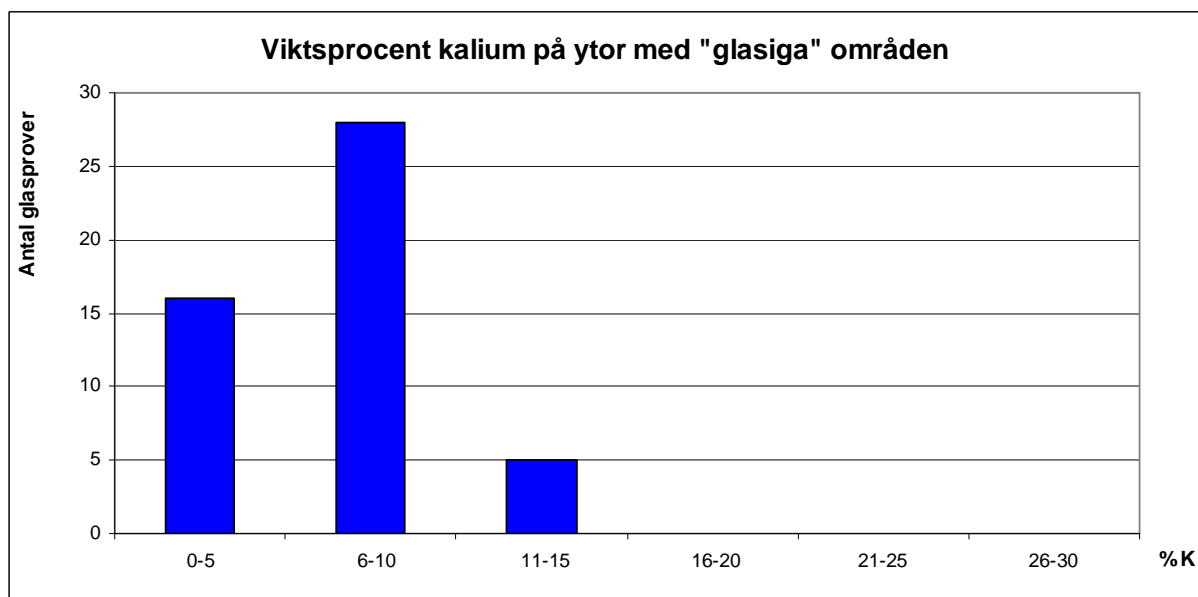


Diagram 3: Analys av ovittrade områden, det vill säga områden som fortfarande ser ut som riktigt glas. Utdrag ur bilaga 1.

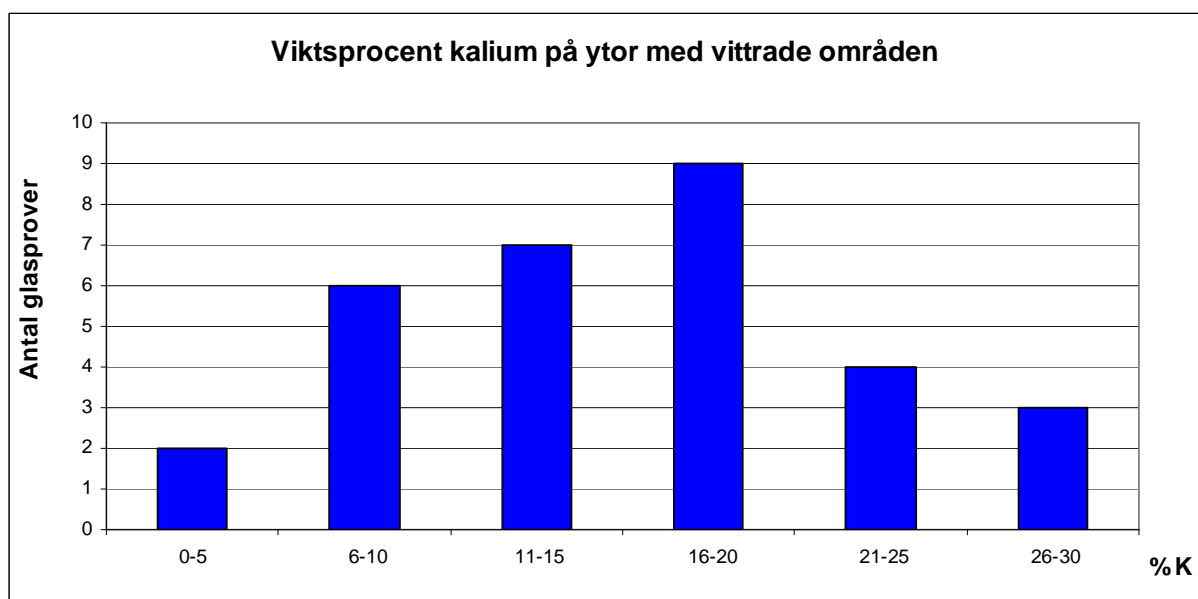


Diagram 4: Analys av de visuellt vittrade områdena. Utdrag ur bilaga 1.

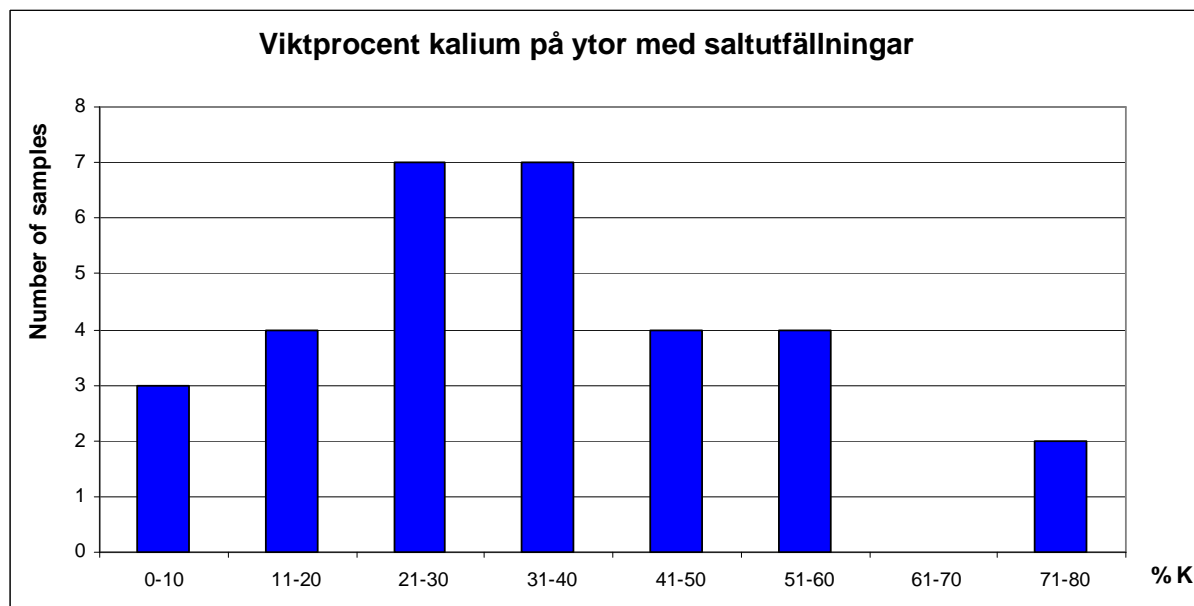


Diagram 5: Punktvis analys vid saltutfällningar. Utdrag ur bilaga 1

Analysresultat saltbeläggningar – blå diagram

I första hand diskuteras glasproverna från Kungsholmsglas, eftersom detta glas allmänt anses ha stora problem med glasvittring. Halterna i ovittrat Kungsholmsglas var tämligen likartade för de olika föremålen, med exempelvis cirka 40 % kisel (alltid viktsprocent i angivelserna). Kaliumhalten var alltför hög, vanligen 8-10 %, medan det ”stabiliserande” ämnet kalcium bara hade halter runt 1 %. Blyhalten var normalt cirka 2 %. Aluminium och järn förekom bara i mycket låga halter. Se diagram 3-5. Samtliga värden är angivna i bilaga 1.

Det är helt klart att den höga halten av kalium, i kombination med låg kalciumhalt, har orsakat glasvittringen. Kaliumhalten i Kungsholmsglasens vittrade ytor låg nämligen i området 10-25 %, och i de analyserade saltutfällningarna fanns halter upp till 80 %. Utfällningarna var vanligen basiska, vilket kunde påvisas med ett pH-indikatorpapper. Glasföremålen på Skokloster har en ”brokigare” bakgrund, men även dessa glas visade sig ha höga kaliumhalter och låga kalciumhalter i ovittrade partier, och mycket höga kaliumhalter i vittrade partier.

Externa analyser

Röntgendiffraktion (XRD), den mest självklara metoden att identifiera kristallina kemiska föreningar/salter, prövades vid Riksantikvarieämbetet och vid Arrheniuslaboratoriet vid Stockholms universitet, men provmängderna visade sig vara alltför små och framför allt för orena, med inblandning av vittrat glaspulver. Proverna var också hygroskopiska, vilket omöjliggjorde en adekvat provberedning. Därför beställdes ytterligare analyser från en rad laboratorier för att söka identifikation av saltbeläggningarna på glasen. Kemisk analysteknisk expertis konsulterades vid Chalmers tekniska högskola,



Arrheniuslaboratoriet i Stockholm, Ångströmlaboratoriet i Uppsala, Högskolan i Dalarna och Link Nordiska. Resultaten presenteras nedan.

Chalmers – Avdelningen för bygg- och miljöteknik

På Chalmers tekniska högskola, Avdelningen för bygg- och miljöteknik, gjordes en undersökning av en glasskärva (NM105212) med Laser Ablation-ICP/MS (Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry), se bilaga 3. Metoden går ut på att med laser sputtra loss (förånga) material från provets yta och analysera det med ICP-MS. Analysen gav dock inga användbara resultat dels därför att man valt att skanna över ytan i stället för att gå på djupet och dels bara analyserat positiva joner. Det framgår också av rapporten att man inte uppfattat frågeställningen helt korrekt, vilket kan tjäna som exempel på några av de problem som kan uppstå i kommunikationen med specialister med helt annan fokus än vår kulturhistoriska.

Högskolan i Dalarna

Vid Högskolan i Dalarna, ämnet Materialvetenskap, gjordes analys av en spräckt pärla från ljuskronan på Skokloster (Inventarienummer 598/prov Sko 13) samt en glasskärva (NM48305) med ToF-SIMS (Time-of-Flight Sekundärjonmasspektrometri). Metoden bygger, liksom ovanstående, på att provets yta sputtras med en laserstråle, medan analysinstrumentet skiljer sig från ICP/MS. Resultaten presenteras som profilkurvor där de olika elementens förekomst i materialet framkommer i djupled, se diagram 6 för negativa joner och 7 för positiva joner (se även bilaga 4 och 5). Här framgår hur halterna av förorenings- och vittringsprodukter (kol, svavel, klor, kalium, natrium) minskar med djupet medan kisel- och syrehalterna ökar. Sputtringstiden (vågrätt i profilkurvan) var mellan 50 och 80 minuter, men det förblev oklart vad det representerade för djupmått. Instrumentet var nytt och operatörerna inte helt vana vid att studera glas.

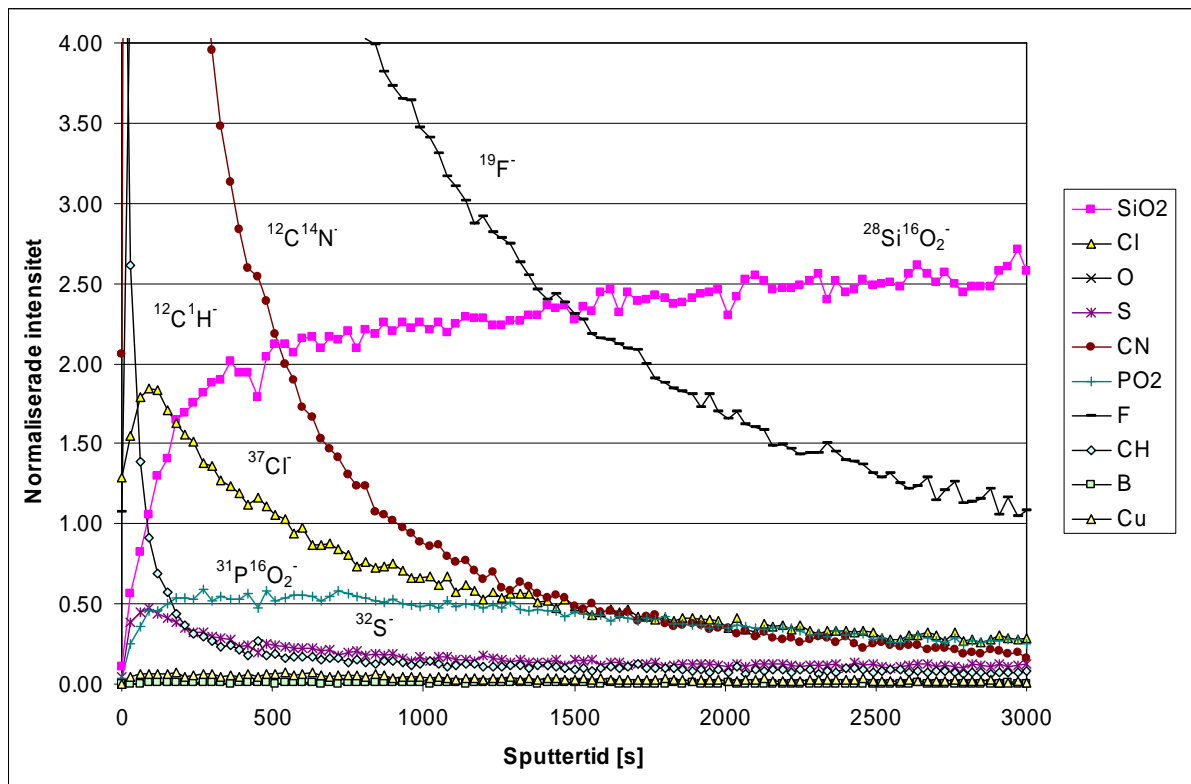


Diagram 6. Elementfördelning (normaliserad intensitet) som funktion av sputtringstid (djup) hos prov Sko 13 vilken visar fördelningen av de element som uppvisar en relativt låg intensitet i ytskiktet (klor, fosfor, svavel och kisel).

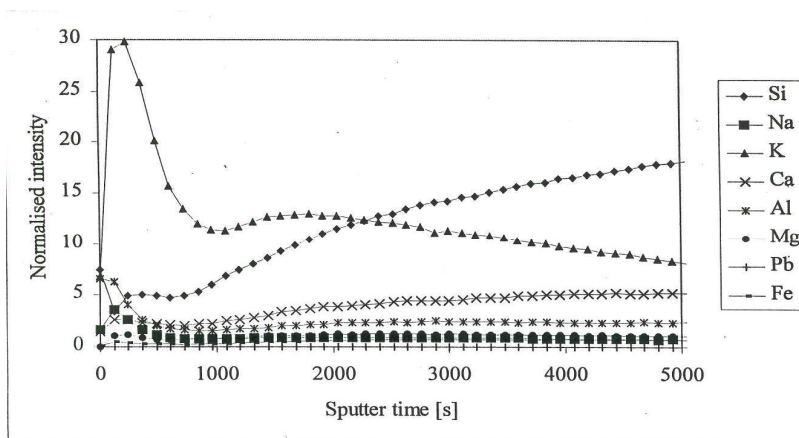


Diagram 7: Elementfördelning som funktion av sputtringstid (djup) hos Sko 13 som visar på fördelning av de huvudsakliga elementen i glasets ytskikt (kisel, natrium, kalium, kalcium, aluminium, magnesium bly och järn).

Chalmers – SIMS-laboratoriet

En liknande djupprofilanalys gjordes också på SIMS-laboratoriet, Institutionen för mikroelektronik och nanovetenskap vid Chalmers. Det var åter igen pärlan från Skoklosters ljuskrona som analyserades, samt en skärva av en pokal med Fredrik I:s monogram från Smålands museum (M20442), tillverkat på Kungsholms glasbruk på 1720-talet. Se bilagor 6 och 7 och diagram 8 och 9. Det visade sig här att vittringsskiktet på Skoklosterpärlan var alldeles för tjockt för att kunna sputtra helt igenom till glasets ovittrade kärna, medan profilerna för pokalen visar en tydlig gräns vid 17-20 mikrometer (= 2 hundradels millimeter) där halten av vätejoner sjunker drastiskt. Det kan sannolikt tolkas som att det hydratiserade, nedbrutna skiktet i detta glas inte är djupare än så.

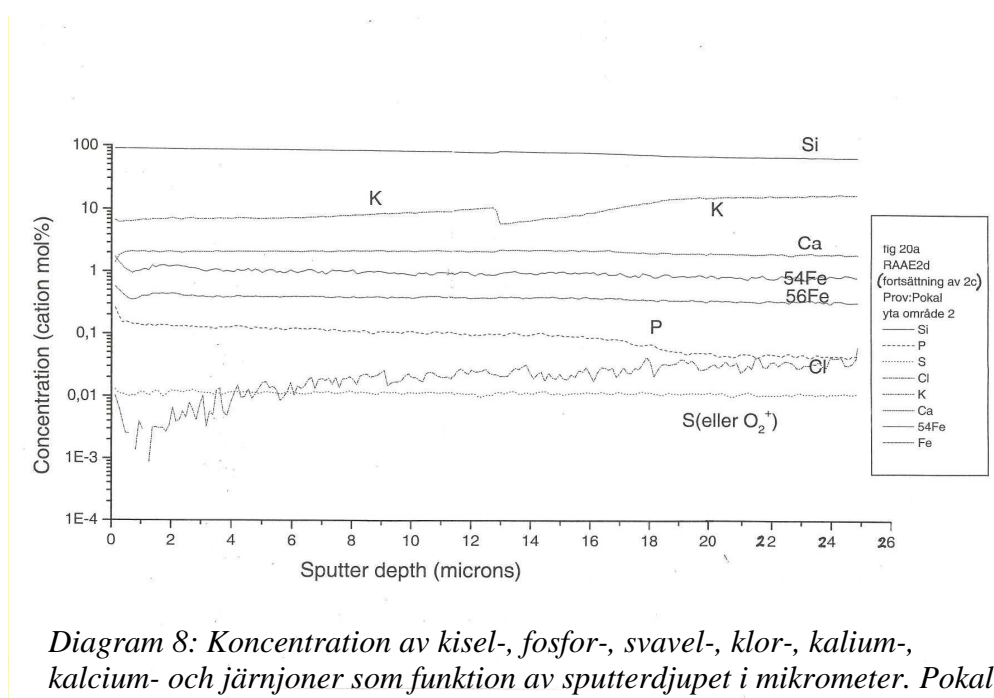


Diagram 8: Koncentration av kisel-, fosfor-, svavel-, klor-, kalium-, kalcium- och järnjoner som funktion av sputterdjupet i mikrometer. Pokal från Smålands museum – Sveriges glasmuseum, inventarienummer M20442.

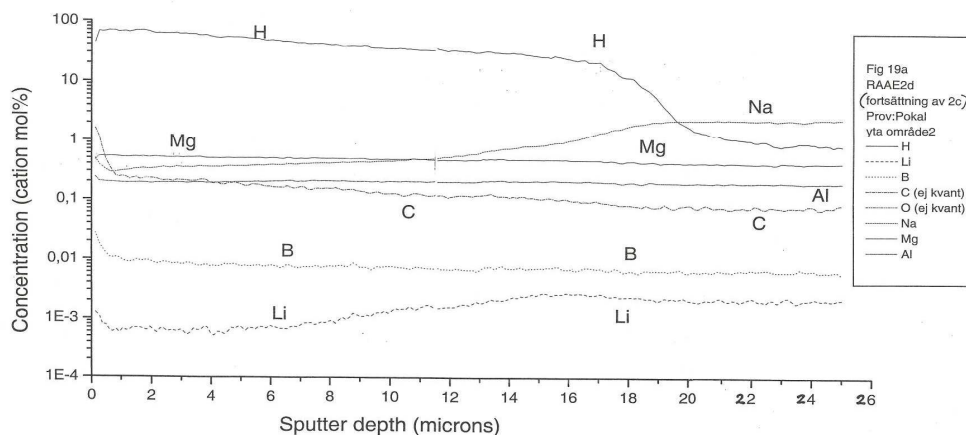


Diagram 9: Koncentration av väte-, litium-, bor-, natrium-, magnesium- och aluminiumjoner som funktion av sputterdjupet i mikrometer. Pokal från Smålands museum – Sveriges glasmuseum, inventarienummer M20442

De utförda analyserna visar på den potential som tekniken med lasersputtring har för att komma åt glasets inre utan att göra en helt destruktiv snittytsanalys. Metoden kan betraktas som semi-destruktiv genom att ytan perforeras med lasern på en yta ca 25 x 25 mikrometer. De gav dock ingen vägledning för att identifiera salterna i vittringsprodukterna.

Sammanfattning vittringsprodukter och identifiering av saltbeläggningar

Kaliumjoner vandrar ut mot ytan vid vittringen, och bildar först kaliumhydroxid med närvarande fukt, därefter kaliumkarbonat efter reaktion med luftens koldioxid (Brill 1975, Newton 1989). Vid höga halter av SO₂ i luften omvandlas en del av kaliumkarbonatet till kaliumsulfat. Det är hydroxiden som gör att ytan ser ”fet” ut. Tyvärr kunde varken kol eller syre påvisas med befintligt elektronmikroskop. I flera fall påvisades dock svavel i höga halter, vilket är en följd av att saltutfällningarna av kaliumhydroxid eller kaliumkarbonat reagerat med svaveloxider i förorenad luft och därvid bildat kristaller av kaliumsulfat. Det var intressant att se, att glasföremål som förvarats i museer inne i Stockholm, med förorenad luft, hade en väsentligt högre halt av svavel i ytskiktet jämfört med glasobjekten från Skokloster och Växjö. En del glasobjekt på Skokloster förvarades i ekskåp. Det är rimligt att anta, att även syrorna i träet kan ha påverkat glasvittringen. I så fall torde salter som kaliumacetat eller kaliumformiat kunnat påvisas, men inte heller detta gick med befintlig utrustning. Självfallet finns det, förutom en felaktig sammansättning hos glasmassan, andra faktorer som kan orsaka glasvittring. Bland dessa kan nämnas hög luftfuktighet, luftföroreningar, damm och annan smuts, och temperaturväxlingar.



Identifiering av glasmassa

Provmaterial

Smålands museum – Sveriges glasmuseum och Skokloster slott bidrog generöst med glasfragment som vi kunde göra förstörande analys på. Detta var nödvändigt för att komma åt glasets inre och identifiera sammansättningen på det ovittrade glaset.

Tre prov var från Smålands museum – Sveriges glasmuseum:

- M 16071 och M20442 är prov från pokaler tillverkade vid Kungsholms glasbruk.
- SMO är skärvmaterial från pokallock, sannolikt även det av Kungsholmstillverkning.
-

Ett prov var från Skokloster:

- Sko 598 är ett fragment av en pärla från ljuskronan som hänger i stora matsalen på Skokloster slott, tillverkad vid Melchior Jungs glasbruk i Stockholm cirka 1670.

Analysmetoder

Analyserna av glasmassor gjordes i svepelektronmikroskop med EDS-analysator vid Riksantikvarieämbetet samt vid Glasforskningsinstitutet i Växjö. Resultaten erhållna från Glasforskningsinstitutet i Växjö redovisas i tabell 1 (se även bilaga 8).

Vikt%	M 16071	M 20442	SMO	Sko 598
Na₂O	2,4	1,6	1,9	< 0,6
MgO	0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Al₂O₃	0,5	<0,5	<0,5	<0,5
SiO₂	77,6	77,2	78,6	78,6
K₂O	15,8	15,7	14,7	16,9
CaO	1,7	1,7	1,8	<0,3
PbO	0,9	1,2	1,2	1,4
Summa	99,4	97,4	98,2	96,9

Tabell 1: Oxidhalter i fyra analyserade glasmassor

Analysresultat glasmassa

Samtliga massor uppvisar en uppseendeväckande låg halt av kalcium, vilket också är den uppenbara orsaken till glasens benägenhet för glassjuka. En halt på mindre än cirka 7 % kalciumoxid kan betraktas som riskfyllt för ett pottaskeglas stabilitet och de här analyserade glasen har i tre fall mindre än 2 % och i glaspärlan från Skokloster är innehållet mindre än 0,3 %. Den relativt höga halten av kisel skulle annars borga för att glaset varit stabilt, men kan här inte kompensera för bristen på kalcium. Den höga kiselhalten innebär också att smälttemperaturen blir hög och anger förklaringen till att relativt



mycket alkali (kalium plus natrium) har tillsatts för att uppnå en lägre smälttemperatur.

Accelererade nedbrytningsförsök

Provmaterial

Utifrån sammansättningarna i de analyserade glasmassorna (se Identifiering av glasmassa) beställdes glasprover/modellglas för att genomföra accelererade nedbrytningsförsök.

Till dessa försök användes två något olika typer av modellglas (rektangulära glasplattor) tillverkade vid Glasforskningsinstitutet i Växjö, dels en vars sammansättning efterliknade de analyserade Kungsholmsglasen, dels en modell som utarbetats vid det tyska Fraunhofer Institut für Silikatforschung speciellt för nedbrytningsförsök (se tabell 2). Den sistnämnda har, i kontrast till Kungsholmsglasen, ett extremt högt kalciuminnehåll samt en mycket lägre kiselhalt – ett förhållande som också ger ett instabilt glas.

Viktprocent	"Kungsholms" K	"Pottaske FIS" P
Na ₂ O	2,5	3,0
MgO		3,0
Al ₂ O ₃		0,7
SiO ₂	76,5	47,8
K ₂ O	18,0	26,7
CaO	2,0	15,0
P ₂ O ₅		3,8
PbO	1,0	

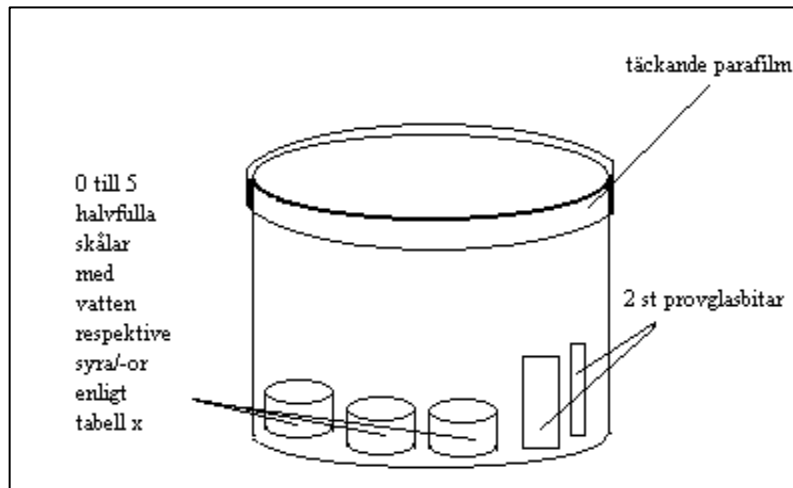
Tabell 2. Oxidhalter i modellglas för accelererade nedbrytningsförsök

Vid nedbrytningsförsöken utsattes modellglasen för olika luftfuktighetsnivåer i närvaro av gaser (till exempel svaveldioxid, formaldehyd, acetaldehyd) som förutsätts ha påverkat nedbrytningen av de undersökta glasen.

Analysmetoder

Under 31 dagar i årsskiftet 2002-2003 utsattes modellglasen för emissioner från myrsyra (HCOOH), ättiksyra (HAc), svavelsyra (H₂SO₄) och salpetersyra (HNO₃), enskilt och i kombination samt med två olika luftfuktighetsnivåer.

Kristallisationsskålar på 900 ml, 140 mm diameter, användes som "klimatrum". Häri placerades en av var typ av modellglas, "Kungsholms"-glas (K) och "Pottaska"-glas (P) på högkant, tejpad på botten med "Klebeband" från Scotch. 20 ml kristallisationsskålar med 10 ml vätska (syror och vatten) ställdes ned i "klimatrummen" (se skiss 1). Skålarna tätades med så kallad Parafilm, ett självförslutande plastfolie, och placerades i dragskåp.



Skiss 1: Försökuppställning för accelererade nedbrytningsförsök.
 Illustration: Emma Wikstad.

I tabell 3 anges de 18 kombinationer av miljöer med emissioner från syror, med och utan tillförd fukt, som användes vid försöken.

Skål-nummer	svavelsyra (H ₂ SO ₄)	salpetersyra (HNO ₃)	ättikssyra (HAc)	myrsyra (HCOOH)	vatten
1					
2					X
3	X				
4	X				X
5			X		
6			X		X
7				X	
8				X	X
9			X	X	
10			X	X	X
11	X		X	X	
12	X		X	X	X
13	X	X	X	X	
14	X	X	X	X	X
15	X	X			
16	X	X			X
17		X	X	X	
18		X	X	X	X

Tabell 3. Försökuppställningar med olika kombinationer av syror och fukttilförsel.

Analysresultat accelererade nedbrytningsförsök

Visuell iakttagelse efter 31 dagar: Proverna i prov nummer 1 tjänar som referensprover. De såg opåverkade ut efter försöket. Svavelsyran har fungerat som torkmedel och sugit upp all annan vätska. Redoxreaktion har inträffat



mellan salpetersyra och myr- respektive ättiksyra i de provskålar där de förekommer i kombination.

Efter nedbrytningsförsöket analyserades proverna med Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). Referensproven (1) har få och distinkta toppar. I övriga prover syns grad av nedbrytning men även vissa som inte visar några uppenbara tecken på nedbrytning. Se vidare tabell 4.

Sammanfattning accelererade nedbrytningsförsök

Utvärderingarna av försöken blev inte helt klara, men de tyder på att myrsyra är den enskilt mest korrosiva agenten och att närvaron av de två organiska syrorna (ättiksyra och myrsyra) katalyserar reaktionen med svavelsyra. Högre luftfuktighet medförde ökad vittring i samtliga försök.



Tabell 4: Accelererade nedbrytningsförsök

Prov	Provtagning för FTIR-analys	Visuellt	FTIR (vågtalet för topparna är angivna i cm^{-1})
1P	Skrap från kant	Ingen (?) påverkan	Anv. som ref.
1K	Skrap från kant	Ingen (?) påverkan	Anv. som ref
2P	Skrap från kant	Som 1	Som 1P
2K	Skrap från kant	Som 1	Som 1K
3P	Skrap från kant		4 nya toppar 1200-1600, 2-3 nya strax under 3000
3K	Skrap från kant		Starkaste kring 1600
4P	Skrap från kant		Som 1 (p g a svavelsyra torkmedel blir utspädd? Mindre i gasfas?)
4K	Skrap från kant		Som 3K, men <u>mycket svagt</u> , (se 4P förklaring)
5P	Skrap från kant		Som 3K
5K	Skrap från kant		Huvudtoppen skiftad, starkaste kring 1600 finns, möjligen något nytt kring 17-1800 och en skarp dipp vid 650
6P	Löst pulver	Fuktigt prov, löst vitt pulver på ytan	Många toppar. De från H_2SO_4 finns med och många fler. Huvudtoppen skiftad. (Vatten hjälper här till.)
6K	Skrap från kant		Färre toppar än i 6P, en del samma, dippen från 5K längre och skarpare.
7P	Skrap från kant		Samma dipp och toppar som 6K
7K	Skrap från kant		”
8P	Löst pulver	löst vitt pulver på ytan, mer kristallint än 6P, större flagor	”Syratoppen” kring 1600 finns med. Mycket breda toppar.
8K	Skrap från kant		Samma toppar som i 7K, men mer av nedbrytning
9P	Skrap från kant		Antydning till topp kring 1600, i övrigt som 1P
9K	Skrap från kant		Låg topp kring 1600, i övrigt som 1K
10P	Löst pulver	mycket vätska med	De flesta topparna från 8P, överlapp med toppar från 6P



		vitt pulver på botten	
10K	Skrap från kant		Alla topparna finns i 8K
11P	Skrap från kant	Lite vätska	Topparna från 3P, men svagt
11K	Skrap från kant	lite vätska	Som 3K
12P	Löst pulver	Löst pulver på glaset, lite vätska	En del toppar överensstämmer med 10P. Möjligen någon med 3P. Alla täcks inte av dessa. Breda toppar.
12K	Skrap från kant		Mycket lik 10K
13P	Kladdig substans	lite vätska och kladdig substans på ytan	Annat utseende än 11P
13K	Skrap från kant	Lite vätska	Mycket lik 13P i nedbrytning, men mycket mindre nedbruten
14P	Uppgift saknas – vätska?	Mycket vätska (mest av alla prover)	Mycket lik 12P, lik 10P (se 12P), kanske mest myr- och ättiksyra som syns p g a svavel- och salpetersyra som torkmedel
14K	Skrap	Mycket vätska	Vissa toppar finns i 13K
15P	Skrap från kant		Några toppar samma som i 3P resten andra än i 3P
15K	Skrap från kant		Några toppar samma som i 3K, dock fler och mer nedbruten(?)
16P	Pulver		Mer nedbruten än 15P (förvånande med tanke på tidigare resultat)
16K	Pulver, lite vätska		Mer nedbruten än 15K (förvånande med tanke på tidigare resultat)
17P	Kristallint pulver på ytan		Mycket lik 13P
17K	Skrap från kant		Mycket lik 13K
18P	Vitt pulver		En del toppar finns i 14P
18K	Skrap från kant		Inte så likt 14K

Tabell 4: Accelererade nedbrytningsförsök. Vågtalet för IR-topparna är angivna i cm^{-1} .



Slutsatser

Tolkning av resultaten

Trots att många arbetstimmar blivit nedlagda vid avancerade analysinstrument har identifikationen av saltbeläggningarna inte kunnat bestämmas i samtliga produkter. Svårigheterna kan sammanfattas med att de prover som är möjliga att samla in är för små och för inhomogena (orena) samt att den då tillgängliga tekniken inte räckte till.

En fördjupad insikt om problematiken har dock infunnit sig under arbetets gång. Att identifiera de salter som avsätts på glasen är viktigt främst för att identifiera skadekällan, inte i första hand för att anpassa glasens miljö till eventuella, befintliga föroreningar. Föroreningar i form av emitterade gaser i slutna montrar eller förvaringsskåp kan fångas upp och identifieras med provsamlare som är specifika för organiska syror som ättiksyra, myrsyra, med flera. Men detta låg utanför den metod som valdes för projektets genomförande.

För att begränsa nedbrytningen av sjuka glas, måste ambitionen vara att vidta åtgärder för att eliminera de skadliga föroreningarna, dels genom effektiv luftfiltrering, dels genom att ersätta olämpliga material i utställningar och magasin.

Rekommendationer

Förvaring

Att för hög luftfuktighet är skadlig för instabila glas står utom all tvivel. Vissa forskare har till och med framlagt teorin att sjuka glas skulle förvaras under 20 % RF. Detta medför dock uttorkning av det hydratiserade skiktet och ökad risk för att det spjälkas av. Ett rimligt klimat för kaliglas, som är den dominerande typen av instabila glas i kulturhistoriska samlingar, bör ligga kring 35-45% RF. Om detta också är en lämplig nivå för sjuka sodaglas, förblir oklart.

Av de accelererade nedbrytningsförsöken framgick att gaser som emitteras av material som innehåller organiska syror, såsom myrsyra och ättiksyra, kraftigt förstärker nedbrytningen av instabila glas. Sådana ämnen finns i de flesta limmade träfiberprodukter (inklusive HDF-plattor) liksom i vissa träslag, exempelvis ek. De säkraste materialen som förvaringssystem är härdlackad metall och glas. Förvaringen bör vara fast, inte rörliga kompaktsystem, då sjuka glas kan ha mikrosprickor och latent spänningar och vara särskilt känsliga för vibrationer. För att undvika att damm och stoft ansamlas på glasens yta, är förvaring i skåp att föredra framför öppna hyllsystem. Damm binder fukt och luftföroreningar, som påskyndar nedbrytningen. Ett skåp bör ändå medge en viss luftcirkulation eller helst vara ventilerade, då gaser som kan ha skadlig effekt på glasen koncentreras i stillastående luft.

Luftintagen i magasinlokalerna skall ha adekvata filter för att förhindra svavel- och nitrösa gaser från att tränga in.



Hantering

Stabiliteten hos ett sjukt glas kan vara svår att avgöra enbart genom iakttagelse. Glaset kan vara både skörare eller stabilare än det ser ut. Det är därför säkrast att alltid hantera det med största möjliga respekt och utföra alla korta transporter inom museet i behållare med mjukt underlag. Även lätta stötar kan medföra att de mikrosprickor som finns i det nedbrutna glaset kan löpa vidare in i glaset så att det rämnar. Hantering av sjuka glas sker självklart alltid med tunna plasthandskar på händerna – de vita bomullshandskarna som är vanliga vid hantering av museiföremål är inte att rekommendera då bomullsfibren kan riskera att fastna i fnasiga, fjälliga glas.

Rengöring

Eftersom urlakningen av de alkaliska ämnena i sjuka glas är en ständigt pågående process, återbildas gradvis ett hydratiserat skikt med högt pH på glasens yta. Vid pH över 9, börjar även kiselbindningarna i detta skikt att brytas ned, med påföljd att ytskiktet kan flagna loss. Att med jämna mellanrum rengöra sjuka glas är därför till fördel såväl av estetiska som av bevarandeskäl. Genom rengöringen avlägsnas också den klibbighet som uppstår av de alkaliska utsöndringarna och som drar åt sig damm och smutspariklar. Ytans pH kan kontrolleras med pH-indikatorpapper som fuktats lätt med destillerat vatten.

Rengöring och sköljning bör utföras med destillerat eller avjoniserat vatten med mjuk pensel och gärna i en plastbalja för att minimera risken för hårda stötar. För rengöring av glas som stått länge och samlat på sig mycket smuts, kan en liten mängd neutral, oparfymerad, helst non-jonisk tensid tillsättas. Glasen torkas omedelbart genom att trycka lätt mot ytorna – inte gnida – med absorberande papper. Eventuellt kan en svag, sval luftström appliceras; värme får aldrig tillföras ett sjukt glas. Eftersom ytskiktet är poröst, bör glasen lämnas att torka ur ordentligt på en luftig plats innan de återställs i förvaring.

Rengöring av extremt sjuka glas där ytskiktet riskerar att lossna kan dock inte rekommenderas. De spänningar som kan uppstå vid inträngningen av vatten kan orsaka mer skada än nytta.

Utställning

Det som sagts ovan om förvaring, gäller i allt väsentligt även för de krav som ställs vid utställning av sjuka glas. Här måste också hänsyn tas till den ökade risken för vibrationer, mer damm och stoft i lokalerna samt för att ljussättningen inte får äventyra de grundläggande klimat- och miljökraven.



Referenser

- Biron, I. & Belassene, M. 1999. Reproduction de l'altération des émaux peints. *ICOM-CC Triennial Meeting, Lyon*. London, s. 764-769.
- Bohm, C., Nord, A.G. och Tronner, K. 1999. A Study of Weathering Products on Crizzling Glass. Poster på *ICOM-CC Triennial Meeting, Lyon*.
- Boström, T. 1962. Behandling av "sjuka glas". *Statens naturvetenskapliga forskningsråds årsbok*, vol. 15, s. 405- 410.
- Bradley, S. & Thickett, D. 1999. The pollution problem in perspective. *ICOM-CC Triennial Meeting, Lyon*. London, s. 8-13.
- Brill, R. H. 1975. Crizzling – A Problem in Glass Conservation. *Conservation in Archaeology and the Applied Arts*. IIC Stockholm Congress, s. 121-134.
- Brill, R. H. 1972. Incipient Crizzling in Some Early Glasses. (Summary of paper presented at the Annual Meeting of IIC –Amer. Gr.)
- Brill, R. H. 1978. The Use of Equilibrated Silica Gel for the Protection of Glass with Incipient Crizzling. *Journal of Glass Studies*, vol 20. The Corning Museum of Glass, s. 100-118.
- Böttiger, J. 1905. Om sjuka glas. *Svenska slöjdföreningens tidskrift*, s. 18-21.
- Ernstell, M. 1997. Glaskonsten. *Signums svenska konsthistoria [Bd 7], Frihetstidens konst* (red. G. Alm). Lund, s. 367-381.
- Glas på Skokloster: utställningskatalog 1993 (red. Charlotte Widenfelt).
- Hedvall, J. A. och Jagitsch, R. 1943. Über das Problem der Zerstörung antiker Gläser, I. *Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar*, nr. 19.
- Hedvall, J. A., Jagitsch, R. & Olson, G. 1951. Über das Problem der Zerstörung antiker Gläser, II. *Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar*, nr. 118.
- Hogg, S. E. T., McPhail, D. S., Rogers, P. S. & Oakley, V. L. 1998. Mono-functional Organosilanes as Candidates for Treatments of Crizzling in Glasses. *Glass, Ceramics and Related Materials*. Interim Meeting of the ICOM-CC Working Gr, s. 53-57.
- López-Ballester, E., Doménech-Carbó, M.T., Aura-Castro, E. & Römich, H. 2001. Corrosion phenomena of archaeological glasses and their simulation in the laboratory. I *Jornades Hispàniques d'Història del Vidre. Monografies 1, Museu d'Arqueologia de Catalunya*. Barcelona 2001, s. 353-358.
- Newton, R.H. & Davison, S. 1989. *Conservation of Glass*. London.



- Nockert, M. & Wadsten, T. 1978. Storage of archaeological textile finds in sealed boxes. *Studies in Conservation* 23:1, s. 38-41.
- Organ, R.M. 1957. The safe storage of unstable glass. *Museums Journal*, vol 56 (Feb. 1957), s. 265-272.
- Oakley, V. 1990. Vessel Glass Deterioration at the Victoria and Albert Museum: Surveying The Collection. *The Conservator* 14, s. 30-36.
- Patzaurek, G. 1903. Kranke Gläser, *Mitteilungen des Nordböhmischen Gewerbemuseums*, Jahrgang XXI, nr 3, s. 104-117.
- Pilz, M. & Troll, C. 1997. Simulation of gold enamel deterioration. *The interface between science and conservation. BM Occ. Paper 116*. London. s. 193-202.
- Robinet, L. 2006. *The role of organic pollutants in the alteration of historic soda silicate glass*. Ph.D. thesis.
- Römich, H. 2000. Simulation of corrosion phenomena of historical glasses on model glasses: an update. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* 6 – 2000, s. 9-14.
- Ryan, J.L., McPhail, D.S., Rogers, P.S. & Oakley, V. 1996, Glass deterioration in the museum environment: a study of the mechanisms of decay using secondary ion mass spectrometry. *ICOM-CC Triennial Meeting, Edinburgh. London*, s. 839-844.
- Salem, A.A. 1998. Analytical investigations on gaseous corrosion of silicate glasses using scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray and X-ray diffraction analyses. *Glass Technology* 39:3, s. 111-116.
- Seitz, H. 1936. *Äldre svenska glas med graverad dekor*. Nordiska museets handlingar: 5, Stockholm.
- Seitz, H. 1938. Till glassjukans terapi, *Svenska Museer*, s. 21-40.
- Seitz, H. 1933. *Glaset förr och nu*. Stockholm.
- Steger, G. 1991 (opubl.) Charakterisierung ausgelagter Schichten an Modellgläsern des Systems Na₂O-K₂O-CaO-(PbO)-SiO₂ unter Verwendung der FTIR-Spektroskopie. Diplomarbeit. Inst. für Werkstoffwissenschaften 3, Univ. Erlangen.
- Tennent, N.H, Cooksey, B.G, Littlejohn, D & Ottoway, B.J. 1992. Some applications of ion chromatography to the study to the deterioration of



museum artifacts. *Materials Issues in Art and Archaeology III*. Materials Research Society, Pittsburgh, s. 869-882.

Tennent, N.H & Grzywacz, C.M : 1994. Pollution monitoring in storage and display cabinets: carbonyl pollutant levels in relation to artefact deterioration. *Preventive conservation: practice, theory and research. IIC Ottawa Congress*. London, s. 164-170.

Torge, M, Jann, O & Pilz, M. 2000. Das Simulieren von Schadstoff- und Klimabelastungen. *Restauro 6/2000*, s. 436-441.

Trudsö, S. 1986 (opubl.) Glassyge. Semesteropgave. Konservatorskolen. Det Kongelige Danske Kunstakademi, Köpenhamn.

Ulitzka, S. 1992 (opubl.) Schädigung von museal aufbewahrten Gläsern durch die 'Glaskrankheit' und Abhilfemaßnahmen. Kurzfass. des Abschlußberichts zum Forschungsvorhaben S188. Inst. für Werkstoffwissenschaften 3, Univ. Erlangen.

Walters, H. V. & Adams, P. B. 1975. Effects of Humidity on the Weathering of Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, s. 183-199.

Bilaga 1

Vittringsprodukter på "sjuka glas"

Eget NR	Inv.Nr	Föremål	NMglas	SKOglas	SEM-foto	Bildfoto	Ursprung	Datering	Anm.	Lackad?	Mjökig	Sprickor	NR	PROV	Pulver	Skärva	Ovittrat glas/ren yta
NM-1	79,593	Vinglas, massor av småsprickor	1	0			Kungsholm?	1700tal	dimmig, fjällig	ingen upp	ja	Massor	NM-1	1, under foten	1	0	
NM-2	79,593	Vinglas, massor av småsprickor	1	0			Kungsholm?	1700tal	dimmig, fjällig	ingen upp	ja	Massor	NM-2	2, överdelen	1	0	
NM-3	117,824	Bägare, Palmquist-Stuart	1	0			?	1700tal	helt ogenomsynlig	zapon	ja	Massor	NM-3	3, skrap utsidan	1	0	
NM-4	117,824	Bägare, Palmquist-Stuart	1	0	7		?	1700tal	helt ogenomsynlig	zapon	ja	Massor	NM-4	4, inuti, skrap	1	0	
NM-5	126,194	Bägare på 3 kulfötter, "Vivat"	1	0			Kungsholm	1700tal	helt ogenomsynlig	ingen upp	ja	ja	NM-5	5, pensel insidan	1	0	
NM-6	126,194	Bägare på 3 kulfötter, "Vivat"	1	0			Kungsholm	1700tal	helt ogenomsynlig	ingen upp	ja	ja	NM-6	6, under bägaren	1	0	
NM-7	129,487	Glaspokal, Hessen-Kassel	1	0			Kungsholm	1700tal	flottig	zapon	ja	något	NM-7	7, inuti	1	0	
NM-8	129,487	Glaspokal, Hessen-Kassel	1	0			Kungsholm	1700tal	flottig	zapon	ja	något	NM-8	8, grönt utsidan	1	0	
NM-9	129,487	Glaspokal, Hessen-Kassel	1	0			Kungsholm	1700tal	flottig	zapon	ja	något	NM-9	9, gult skrap	1	0	
NM-10	129,487	Glaspokal, Hessen-Kassel	1	0			Kungsholm	1700tal	flottig	zapon	ja	något	NM-10	10, grönt under foten	1	0	
NM-11	129,487	Glaspokal, Hessen-Kassel	1	0			Kungsholm	1700tal	flottig	zapon	ja	något	NM-11	11, fotens ovansida	1	0	
NM-12	129,487	Glaspokal, Hessen-Kassel	1	0	1		Kungsholm	1700tal	flottig	zapon	ja	något	NM-12	12, liten skärva	0	1	
NM-13	48,305	Litet spetsglas (Karin, mars 1998)	1	0	2		Kungsholm	1690	dimmig, fjällig	ingen upp	nej	ja!	NM-13	13, skärva	0	1	
NM-14	105,738	Remmare, "Värdinnans skål"	1	0	1		Kungsholm	1700tal	dimmig, fjällig	zapon	nej?	litet	NM-14	14, Carola duttar	1	0	
NM-15	105,738	Remmare, "Värdinnans skål"	1	0	1		Kungsholm	1700tal	dimmig, fjällig	zapon	nej?	litet	NM-15	15, skärva	0	1	
NM-16	79,876	Vinglas (spetsglas)	1	0	2		Kungsholm	1700tal	slät yta	klorkau+z	nej	nej	NM-16	16, skrapprov	1	0	
NM-17	??	Nedre del av smalt vinglas	1	0			?	?	fet yta	ingen upp	nja	ja	NM-17	17, duttat inuti	1	0	
NM-18	??	Nedre del av smalt vinglas	1	0	1		?	?	fet yta	ingen upp	nja	ja	NM-18	18, skrap foten	1	0	
NM-19	137,574	Kredensfat (tårtfat)	1	0			Kungsholm	1690?	fet yta	ingen upp	nja	nej	NM-19	19, skrap ovansida	1	0	
NM-20	105,212	Stor trasig skål på kulfötter	1	0	2		Kungsholm	1700tal	skrovlig	zapon	ja	litet	NM-20	20, skrap inuti	1	0	
NM-21	CMXVII	Fot av stor pokal	1	0			?	?	skrovlig	klorkau+z	nja	ja	NM-21	21, skrap från locket	1	0	
NM-22	77,277	Bägare (Karin mars)	1	0	2		?	?	skifferyta	ingen upp	nja	ja	NM-22	22, avlång skärva	0	1	
NM-23	30,268	Halvt stort lock (Karin i mars)	1	0			?	?	skrovlig yta	ingen upp	litet	ja	NM-23	23, hela i kammaren	0	1	
LöpNR	Inv.Nr	Föremål	NMglas	SKOglas	SEM-foto	Bildfoto	Ursprung	Datering	Anm.	Lackad?	Mjökig	Sprickor	NR	PROV	Pulver	Skärva	Ovittrad yta
Sko-1	11401:1	Glas	0	1			Sverige	ca 1800		ser ut så		ja	Sko-1	liten flaga	0	1	
Sko-2	757	Graverat vinglas, svagt rosa färgton	0	1	1		ev Kungsholm	1700-tal	glassjukt!!			krakelerat	Sko-2	liten flaga	0	1	
Sko-3	1515	Litet avlångt saltkar av pressat glas	0	1			??	ca 1850?	sjuka 3:e st		ja	ja	Sko-3	platt flaga	0	1	
Sko-4	771	Litet spetsglas av tjockt, klart glas	0	1	1		??	omkr 1700	glassjukt!!		ja	ja	Sko-4	skrap inuti	1	0	
Sko-5	88:2	Litet glas från 1600-talet	0	1			Tyskland?	1600talet	ser fint ut		nej	nej	Sko-5	klibb på stubbe	1	0	
Sko-6	784	Oerhört krakelerad låg bägare	0	1			ev Kungsholm	omkr 1700	sjukt 2a stad				Sko-6	3 små flagor	0	1	
Sko-7	??	Lock med gröfluorescerande knopp	0	1	1		??	??					Sko-7	fnas	1	0	
Sko-8	600	Lampett (lyster) med glasdekor	0	1			Kungsholm?	1684	sjukt 1a stad				Sko-8	Carola duttar	1	0	
Sko-9	817	Flygelglas m konisk kupa	0	1	1		Murano	omkr 1600			något	något	Sko-9	duttat	1	0	
Sko-10	821	Stor karaff utan fot (E-kolvs-liknande form)	0	1			Kungsholm	omkr 1700	glassjukt!!		grådaskig	mycket!	Sko-10	skrap från foten	1	0	
Sko-11	1490	Karaff med slipade facetter	0	1			Sverige	omkr 1800	ngt sjukt		nej	litet	Sko-11	lös flaga från botten	0	1	
Sko-12	598	Ljuskrone i stor kungssalen	0	1	1		Melchior Jung, Sth	1671	sjukt glas		ja	ja	Sko-12	dutta ur ask	1	0	
Sko-13	598	Ljuskrone i stor kungssalen	0	1	2		Melchior Jung, Sth	1671	sjukt glas		ja	ja	Sko-13	1/2 pärla, nedfallen	0	1	
Sko-14	599	Lampett m spegelglas	0	1	1		Kungsholm?	1684	rengjort		nej	ja	Sko-14	småflagor i påse fr 1972	1	0	

Bilaga 1

Vittringsprodukter på "sjuka glas"

LöpNR	Inv.Nr	Föremål	NMglas	SKOglas	SEM-foto	Bildfoto	Ursprung	Datering	Anm.	Lackad?	Mjölkgig	Sprickor	NR	PROV	Pulver	Skärva	Ovittrad yta
Hall-1	KCab1 LIII	Vinglas	0	0		1	Tyskland	1600-tal		kanske			Hall-1	Små flagor	1	0	
Hall-2													Hall-2				
Hall-3		Räfflad pärla, Ytterjärna	0	0							1	1	Hall-3	Hela pärlan	0	1	
Hall-4		Stort prisma	0	0							Något	1	Hall-4	Hela prismet	0	1	
Hall-5		Empireprisma	0	0					Fin	0	0	0	Hall-5	Hela prismet	0	1	
Hall-6		Kristalkula från krona i övre Kinarummet	0	0									Hall-6	Duttat	1	0	
Hall-6b		Kristalkula från krona i övre Kinarummet	0	0									Hall-6b	Prov med skalpell	1	0	
LöpNR	Inv.Nr	Föremål	NMglas	SKOglas	SEM-foto	Bildfoto	Ursprung	Datering	Anm.	Lackad?	Mjölkgig	Sprickor	NR	PROV	Pulver	Skärva	Ovittrad yta
Stads-1	33.999:1	Pokal med lock, vapensköld med fågel	0	0	2	8		1700-tal	sjukt				Stads-1	Duttat?	1	0	
Stads-2	33.999:1	Locket till pokalen	0	0	1			1700-tal	sjukt				Stads-2	fnas	1	0	
Stads-3	37539	Vinglas	0	0	2	2		1790-tal	Fet, smutsig		1	1	Stads-3	Duttat	1	0	
Stads-4	42620	Vinglas	0	0	3	2							Stads-4	Duttat	1	0	
Stads-5	37814:2	Foten på glaspokalen	0	0		2		1700-tal					Stads-5	Skärva	0	1	
Stads-6	37814:1	Glaspokal	0	0	4	2		1700-tal					Stads-6	Duttat	1	0	
Stads-7	42 623	Spetsglas	0	0		2		1750-1800	sjukt 1:a stadiet				Stads-7	Saknas			
Stads-8	1.461	Glaspokal med fot	0	0		2			sjukt				Stads-8	Saknas			
Stads-9	43 232	Brännvins plunta	0	0	0	1			Lakprover taget				Stads-9	Duttat	1	0	
Stads-10	35366	Plunta	0	0	0	1		1790	Lakprover taget				Stads-10	Duttat	1	0	
LöpNR	Inv.Nr	Föremål	NMglas	SKOglas	SEM-foto	Bildfoto	Ursprung	Datering	Anm.	Lackad?	Mjölkgig	Sprickor	NR	PROV	Pulver	Skärva	Ovittrad yta
Växjö-1	M21411	Bägare	0	0			Kungsholm	1740-1760	Utställt, Sjuk		1	1	Växjö-1	skrap fr. mynnings insida	1	0	
Växjö-2	M10508	Vinglas	0	0		2	Kungsholm	1705	Utställt, Svagt sjuk		0	något	Växjö-2	Flagor fr. insida	0	1	
Växjö-3a	M8577	Bägare med lock. Locket	0	0		2	Kungsholm	1680	Utställt, Utsida mer krackel.			något	Växjö-3a	Skrap	0	1	
Växjö-3b	M8577	Locket, utsid. av mynning	0	0		2	Kungsholm	1680	Utställt, Utsida mer krackel.			något	Växjö-3b	Skrap	0	1	
Växjö-3c	M8577	Bägaren, utsida	0	0		2	Kungsholm	1680	Utställt, Utsida mer krackel.			något	Växjö-3c	Lösa flagor	0	1	
Växjö-3d	M8577	Bägaren, insida	0	0	0	2	Kungsholm	1680	Utställt, Utsida mer krackel.			något	Växjö-3d	Lösa flagor	0	1	
Växjö-4a	M21410	Vinglas	0	0		2	Kungsholm	1697-1718	Utställt, Finmaskig krackel.			något	Växjö-4a	Flagor fr. undersid. av fot	0	1	
Växjö-4b	M21410	Vinglas	0	0		2	Kungsholm	1697-1718	Utställt, Finmaskig krackel.			något	Växjö-4b	Duttat	1	0	
Växjö-5a	M16262	Remmare	0	0		1	Kungsholm	1719-40	Utställt, Kletiga utsöndringar			något	Växjö-5a	Duttat	1	0	
Växjö-5b	M16262	Remmare	0	0		1	Kungsholm	1719-40	Utställt, Kletiga utsöndringar			något	Växjö-5b	Duttat	1	0	
Växjö-6a	M13930	Remmare och lock	0	0			Kungsholm	1697-1718	I magasin, Frasig yta				Växjö-6a	Duttat på utsida av kupa	1	0	
Växjö-6b	M13930	Remmare och lock	0	0			Kungsholm	1697-1718	I magasin				Växjö-6b	Duttat på insida av kupa	1	0	
Växjö-7	M10829	Bägare	0	0		2	Kungsholm	1697-1718	I magasin				Växjö-7	Duttat i botten	1	0	
Växjö-8	M1680	Vinglas på tennfot				3	Kungsholm	1719-40	I magasin				Växjö-8				
Växjö-9	M21409	Pokal				1	Kungsholm	1719-1751	I magasin, Sprickig yta			något	Växjö-9	Skrap fr. ovansid. av fot	0	1	
Växjö-10	M13929	Pokal				3	Kungsholm	1697-1718	I magasin, Fjällig fot				Växjö-10				
LöpNR	Inv.Nr	Föremål	NMglas	SKOglas	SEM-foto	Bildfoto	Ursprung	Datering	Anm.	Lackad?	Mjölkgig	Sprickor	NR	PROV	Pulver	Skärva	Ovittrad yta
Nat M-1		skärva					Kungsholm?	1700-tal									

Bilaga 1

Vittringsprodukter på "sjuka glas"

Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P	NR	NR	Vittrad	Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P		Saltk	Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P		NR			
										Hall-1	Hall-1																7,5	26,1	0,4	4,7	0,2	1,3	0,2	18,2	1,8	1,3	Cu	Hall-1	
										Hall-2	Hall-2																											Hall-2	
0,1	3,3	1,9	0,8	0	40,8	1,8	0,4	0,1	0,4	Hall-3	Hall-3		1,6	20	17,9	0,9	2,3	6,7	2,5	3,4	7,4	0,2	Cu														Hall-3		
0,7	3,2	1,1	2,5	0,2	41,7	0,3	0,2	0,4	0,1	Hall-4	Hall-4																											Hall-4	
0,9	4,6	2,5	0	0,1	36	4,8	0,2	1,7	0,2	Hall-5	Hall-5																											Hall-5	
0,7	6,3	1,3	1,1	0,2	38,9	2	0,3	0,1	0,2	Hall-6	Hall-6																											Hall-6	
0,2	5,8	1,2	1,5	2	39,6	2,2	0,1	0,1	0	Hall-6b	Hall-6b																											Hall-6b	
Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P	NR	NR	Vittrad	Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P		Saltk	Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P		NR			
0	4,1	1,7	1,5	0,1	41,7	0,2	0	0,3	0,2	Stads-1	Stads-1																											Stads-1	
0	7,5	1,3	1,8	0,1	39,4	0,1	0,5	0,2	0,2	Stads-2	Stads-2		0,3	8,2	2,4	4,2	0,8	34,8	0,5	1,3	0,3	0,7			0,2	27,3	0,6	0,6	0,1	18,4	0	10	0,2	0,2			Stads-2		
										Stads-3	Stads-3		0,3	12,2	2	1,8	0,6	33,8	0,2	2,3	1,7	0,2			6,7	30,7	6,7	2,7	0,8	2,8	0,3	13	3,3	0,2			Stads-3		
0,1	5	1,7	2,2	0,1	40,1	0,2	0,8	0,3	0	Stads-4	Stads-4		0,6	9,6	2,9	1,8	0,5	33,1	0,6	3,2	0,6	0,1			2,7	30,9	2,4	3	1	7,2	0,7	8,7	7,4	0,2			Stads-4		
0,6	4,3	1,4	0,8	0,2	41,5	0,6	0,2	0	0,4	Stads-5	Stads-5																												Stads-5
0	5,4	1,9	1,9	0,1	40,9	0,3	0,1	0	0,1	Stads-6	Stads-6															2,9	18,5	7,7	3,1	5,9	6,7	2,6	10	1,5	0,7			Stads-6	
										Stads-7	Stads-7		0,4	15,3	2,7	0,6	1,4	27,1	2	4,3	0,7	0,2																Stads-7	
0,2	3,6	1,5	0,9	0,1	41,9	0,4	0,3	0,2	0,2	Stads-8	Stads-8																											Stads-8	
										Stads-9	Stads-9															1,8	2,4	0	0	0	14,5	0	20,5	1,8	2,6			Stads-9	
										Stads-10	Stads-10															5,6	0	1	0	0	1,9	0,3	13,6	22	3,1			Stads-10	
Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P	NR	NR	Vittrad	Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P		Saltk	Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P		NR			
0	4,4	1,5	1,4	0,1	41,4	0,6	0,1	0	0,1	Växjö-1	Växjö-1																											Växjö-1	
0,2	4,2	1,3	1,9	0,1	41,6	0,6	0	0,3	0	Växjö-2	Växjö-2																												Växjö-2
0,1	4,7	1,2	1	0	42	0,2	0	0,3	0,1	Växjö-3a	Växjö-3a																											Växjö-3a	
0,1	7,4	0,9	1,5	0	40,4	0,2	0,1	0,4	0,1	Växjö-3b	Växjö-3b																											Växjö-3b	
0	6,2	1,2	1,6	0	40,7	0,4	0,2	0,3	0	Växjö-3c	Växjö-3c																											Växjö-3c	
0,1	8,4	1,3	1,6	0,1	39,6	0,3	0,1	0,2	0	Växjö-3d	Växjö-3d																											Växjö-3d	
0	4,6	1,6	1,8	0	41,4	0,4	0,1	0,4	0	Växjö-4a	Växjö-4a																											Växjö-4a	
0,2	3,6	1,5	2,4	0,2	40,4	0,4	0,8	0,4	0	Växjö-4b	Växjö-4b		0,2	4,3	2	0,5	0,1	37,2	0,9	2,3	1	0,6																Växjö-4b	
0,1	4,8	1,8	1	0,3	41	0,7	0,1	0,4	0	Växjö-5a	Växjö-5a																											Växjö-5a	
0,2	4,1	1,8	1,3	0,1	41,1	0,8	0,1	0,5	0	Växjö-5b	Växjö-5b																											Växjö-5b	
0,4	8,3	0,8	1,8	0,1	39,5	0,3	0,1	0,2	0,3	Växjö-6a	Växjö-6a																											Växjö-6a	
0,1	8,5	1	1,6	0,1	39,6	0,5	0	0,2	0	Växjö-6b	Växjö-6b		0,9	11,2	1	2,3	0,2	37,4	0,5	0,1	0,5	0															Växjö-6b		
0,2	4	1,5	2	0,1	41,4	0,4	0,2	0,4	0	Växjö-7	Växjö-7		4,5	4,6	1,4	2,8	0,4	32,5	0,5	4,6	0,9	1,2			6,8	4	0,4	1,9	0,1	26,6	1,3	7,3	2	2,4			Växjö-7		
0,4	3,9	2,6	2,2	0,3	40,1	0,7	0,3	0,1	0	Växjö-8	Växjö-8		0,4	5,3	2,6	2,1	0	38,4	0,9	1,2	0,2	0																Växjö-8	
0,2	4	1,6	1,4	0,1	41,7	0,2	0,1	0,5	0	Växjö-9	Växjö-9																												Växjö-9
0,2	4,3	1,4	0,8	0	41,8	0,6	0	0,3	0,1	Växjö-10	Växjö-10		0,4	8	1	2,1	0	37	0,5	1,7	0,4	0,3			0,5	13,4	1,4	3,1	0,1	30,2	0,3	4,7	0,4	0,2			Växjö-10		
Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P	NR	NR	Vittrad	Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P		Saltk	Na	K	Ca	Pb	Fe	Si	Al	S	Cl	P		NR			
													4,1	17,1	0,9	0	0	60,8	1,5	15,5	0	0																	

Bilaga 2

NORDISKA MUSEET, SJUKA GLAS FÖR ANALYSJAN. 1998

Inv.nr.	Glastyp, beskrivning	Datering	Tid. behandl, lackning	Anmärkning	Referens	Prov nr.
20462	Pokal m. lock Kungsholms glasbr ? Dekoren utförd utanför bruket		Ingen uppgift om lackning	Gåva av Gustafva Lundell, Ransta gm Klara Bolin gm A. Ekermann 7-1-1878	Seitz ÄSG fig 6:5 o. 6 s.67	
48305	Likör-/vinglas, "Sup mitt hjärta" Kungsholms glasbruk	1690-tal, äldre?	Ingen uppgift om lackning. Föreföll heller inte lackat		Seitz ÄSG Pl. 16A	
79593	Vinglas Kungsholms glasbruk		Ingen uppgift om lackning			
79876	Vinglas Kungsholms glasbruk	1700-tal	21/12 -38: klorkautschuk:xyol 5:2,5 19/9 -42: zaponlack	Fr. --vikens sn. Jm. Inköpt av G. --nker, Sthlm,1895	Seitz ÄSG s.129 e	
105212	Skål på 3 kulfötter, m. lock Kungholms glasbruk	omkr. 1700	16/12 -38: zaponlack / aceton 3,5/1,5	Gåva 3.9.1905 av konstnär Karl Kjellin, Sthlm (då glasjukt ?)	Seitz ÄSG s.92 ff	
105738	Remmare "Wärdinnans skål" Kungsholms glasbruk	1700-tals början	15/12 -38: zaponlack / aceton 3,5/1,5 17/12: Kuppen struken en 2:a gång	Inköpt å aukt. hos Bukowski efter Chr Hammer 16-12-1905	Seitz ÄSG Pl. 21A	
117824	Bägare m. graverad vapensköld Palmquist-Stuart	1700-tal, början	7/9 -35: zaponlack / -förtunning 5/4 10/12 -38: zaponlack / aceton 3,5/1,5			
126194	Bägare på 3 kulfötter "Vivat vivat" Kungsholms glasbruk	1600-tals slut 1680-tal?	Ingen uppgift om lackning	Från Wijk Tillhört hovmarskalken friherre R.C.G.Rudbeck Ink. å Bukowski		

				aukt. 5-6 okt 1915		
Inv.nr.	Glastyp, beskrivning	Datering	Tid. behandl , lackning	Anmärkning	Referens	Prov nr.
129487	Pokal m. förgylld gravyr, sv. riksvapnet m. Hessen-Kassels hjärtsköld, "Fäderneslandets Wälgång" Kungsholms glasbruk	1700-tals mitt	16/12 -38: zaponlack / aceton 3,5/1,5	Enl. tradition förärad Bellman av Gustaf III Gåva av fru Signe Andersson, f. Cederblom, 17-3-1917 Björkeberga, Djursholm	Seitz ÄSG Pl. 14C s.94	
137574	Kredensfat (bricka på ben) Kungsholms glasbruk	1600-tals slut / 1700-tals början	Ingen uppgift om lackning	Gåva av A. Baeckström	Seitz ÄSG fig 36 A-B	
CM XVII	Stor pokal med massiv fot, runt kuppan gravyr föreställande Karlbergs slott Kungsholms glasbruk	Ca 1700	13/12 -38: klorkautschuk:xylol 1:1; fotens undersida: zapon:acetone 3,5:1,5 Senare rengjord och behandlad med zaponlack	Gåva av KVHAA 13/2 1933		

ANALYSIS OF GLASS SAMPLES BY LASER ABLATION ICP-MS



CHALMERS

Sebastien Rauch and Gregory M. Morrison
Department of Sanitary Engineering
Chalmers University of Technology
412 96 Göteborg, Sweden
tel: 031 772 2123
fax: 031 772 2128
seb@sani.chalmers.se

Report for:

Anders Nord
Kate Tronner
Riksantikvarieämbetet
Stockholm

Samples

One antique glass sample (Glas NM20 105.212) presenting cracks on the surface was provided by Anders Nord, Conservation Institute, Stockholm.

Analysis

The samples were analysed by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). In this technique, a laser beam ablated some material forming a fine aerosol which is then transported to an ICP-MS instrument for determination. The ICP-MS counts the ions of selected elements passing the mass spectrometer for a determined time. The LA device was a Cetac LSX-200 Laser Ablation System using a quadrupled Nd:YAG laser with an output at 266 nm. The laser was connected to a Sciex Perkin Elmer Elan 6000 ICP-MS.

The isotopes used for the analysis were ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{39}K , ^{44}Ca , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{55}Mn , ^{57}Fe and ^{208}Pb . The ICP-MS was operated with a low dwell time (1 ms) allowing a fast spectral scanning.

Laser parameters were also optimised. Glass is relatively difficult to ablate and therefore, the laser was adjusted for a high energy output. The following parameters were used (table 1). Several types of shots were performed. Depth profiling was tested but did not show interesting results, possibly due to difficulties in ablating the glass material. Therefore, another strategy based on single line scans was employed for this study. A line was ablated over the surface of the sample with the laser. The lines were chosen to pass over cracks found visually on surface with a 80x zoom.

Table 1 Laser parameter

Parameter	Value
Energy	20
Spot size	5 (200 μm)
Repetition rate	20 MHz

Results

When looking at the sample with a zoom 80x, several cracks could be found on the glass surface. The cracks did not show any particular pattern or characteristic. Some parts of the sample were found to have a different reflection when exposed to light (Figure 4).

Several lines were ablated on the surface of the sample. A representative set of results is illustrated in figures 1-3. Results are expressed in counts per second for the y-axis and μm for the x-axis.

It was difficult to find any particular feature or patterns. In most cases, no difference was observed around the cracks for most elements investigated (Figure 1). Only Na and K were found to have a greater with peaks around the cracks. There was also a good correlation between Na and K. In figure 2 the signal of all elements was divided by Si28. Except for Na and K, results present then a lower variability and Si28 might be used as an internal standard for further studies but has to be further investigated for interelemental fractionation.

Lines were also ablated over several sample parts with different light reflection (Figure 4). Oblation over the crack given different results than previously. First, a decrease of Si28 around the crack could be observed, possibly due to a more difficult ablation. These parts also have a very high Pb, K, Na, Ca, and possibly Cl and Fe just before the crack or on the crack.

A possible explanation for the crack is the propagation from these sample parts where higher Pb, K, Na, Ca, Cl and Fe concentrations are found. These higher concentrations possibly cause a different crystal structure than the rest of the samples, and the difference might be the reason for the cracks.

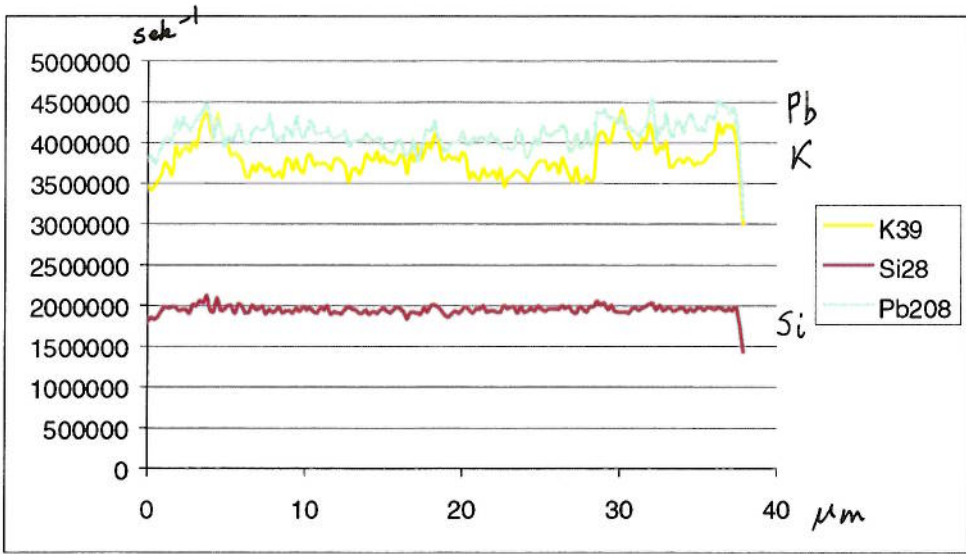
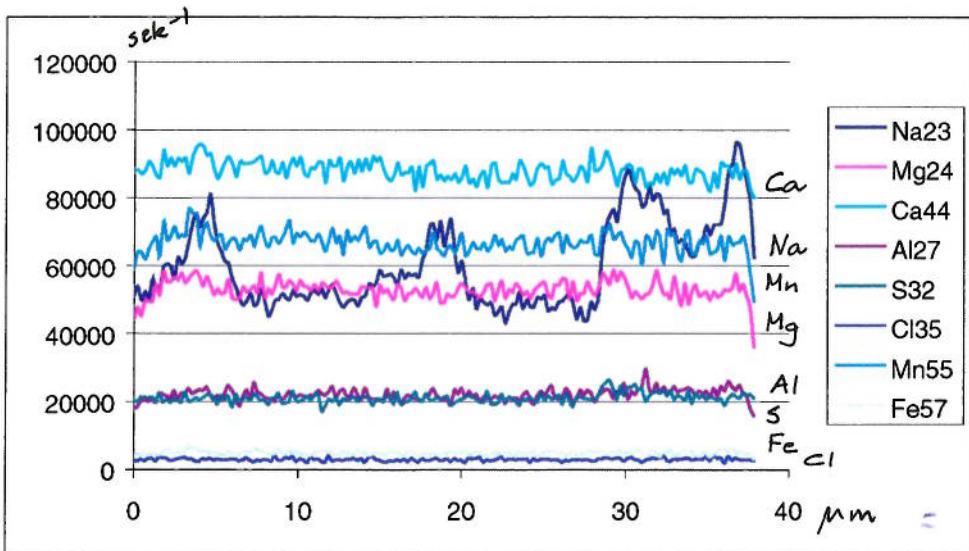


Figure 1.
 Ablation of line 1, with 2
 cracks (5, 18
 and 30 μm)



0,04 mm

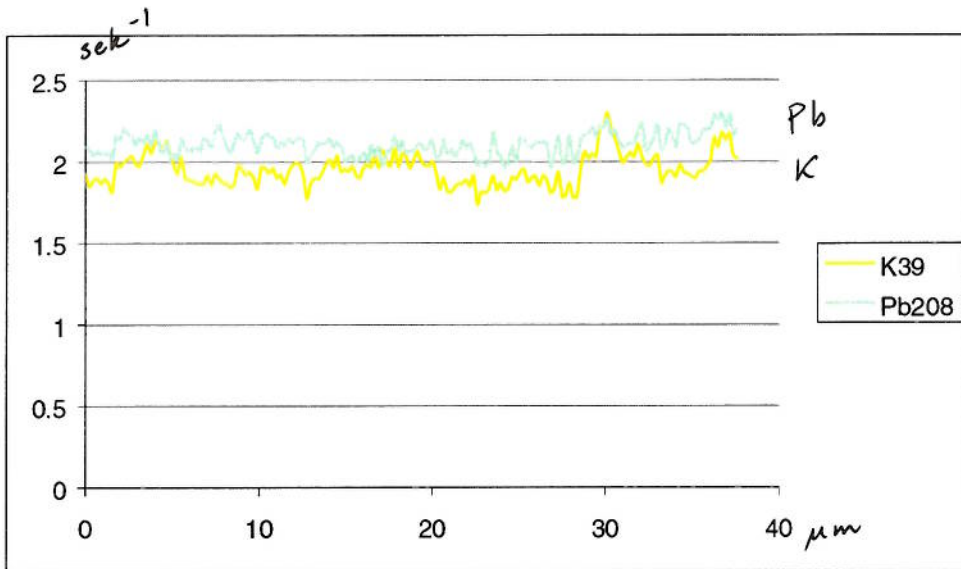
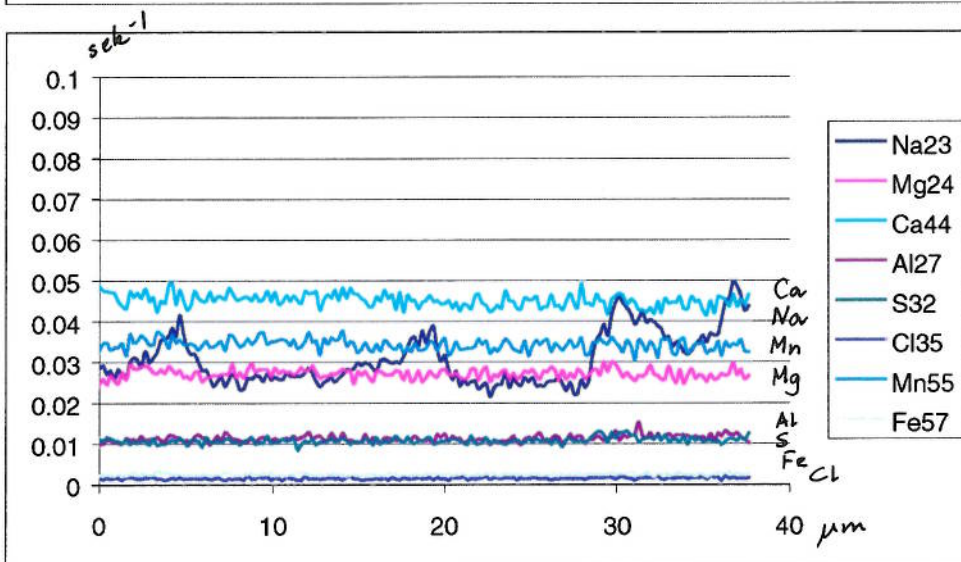


Figure 2.
Ablation of line 1, with 3
cracks (8, 18 and 30 μm)
Signal divided by Si28



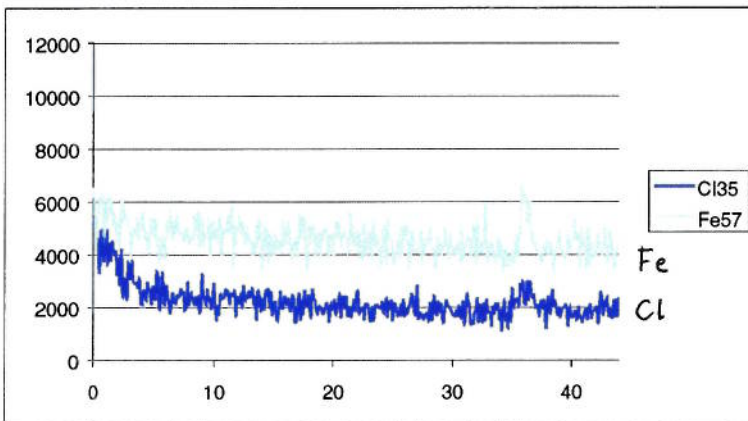
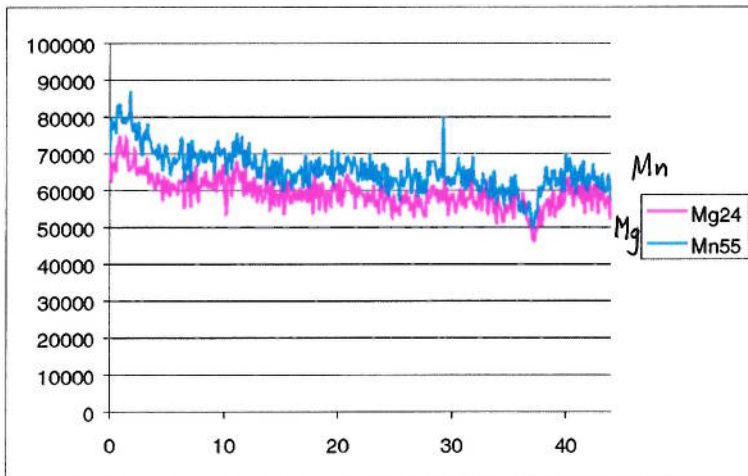
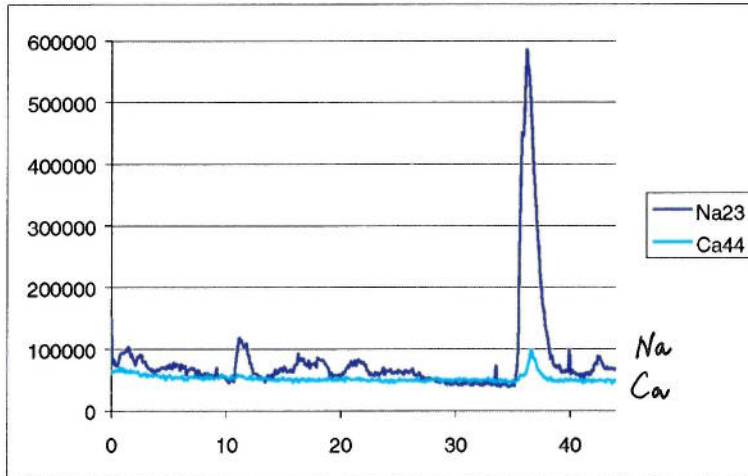
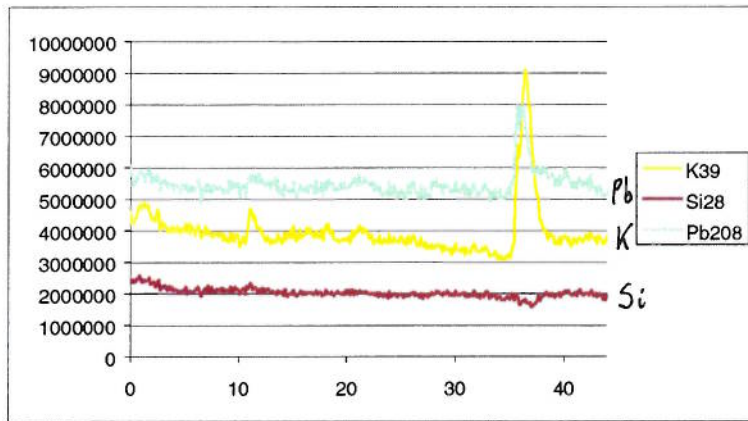


Figure 3.
Ablation of line 2 (photo in figure 4) with a crack at 38 μm

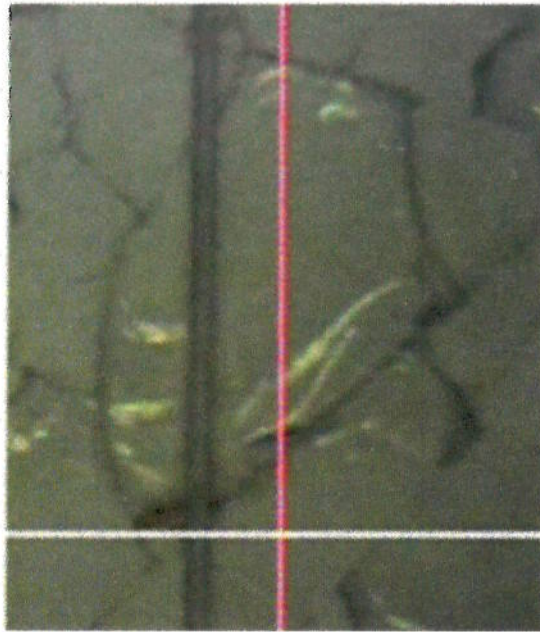


Figure 4.

The picture shows the ablation line and in the bottom a thick dark crack.

Djupprofilering av glas med ToF-SIMS på negativa joner

Bakgrund

På uppdrag av Riksantikvarieämbetet (kontaktperson Anders G. Nord) har ett glasprov (Sko 13) analyserats med hjälp av sekundärjonmasspektrometri (SIMS) för att bestämma de i glas vanligt förekommande elementen: B, O, F, N, S, Cl, Si, Cu, P. Denna studie kompletterar den tidigare ToF-SIMS analysen ("Sekundärjonmasspektroskopi av glas") så till vida att negativa joner studerades i denna undersökning.

SIMS är, liksom Augerelektron-spektroskopi (AES), en mycket ytkänslig analysteknik med extremt hög känslighet och som möjliggör upptagning av djupprofiler. SIMS är dessutom mer lämpad än AES för analys av isolatorer som exempelvis glas.

Experimentellt

Provet, Sko 13 (glas från skokloster), analyserades med hjälp av ett ToF-SIMS instrument (PHI TRIFT II) med följande analysparametrar:

Accelerationsspänning: 15 kV

Analysström: 600 pA

Analysarea: 100 x 100 µm

Sputterhastighet vid jonetsning: ca. 1 Å/min. (kalibrerat mot rostfritt stål)

Djupprofilen (elementsammansättning som funktion av djup under ytan) togs upp för elementen: B, CH (representerar C i eventuella föroreningar), O, F, CN (representerar N), S, Cl, SiO₂ (representerar Si), Cu, PO₂ (representerar P). Analyserna avbröts efter totalt 3000 s sputtring. Analysen gjordes i ett område vilket var relativt plant och som uppvisade minimalt slitage.

Resultat

Figurerna 1-3 visar djupprofiler upptagna från de analyserade proverna Sko 13. Samtliga djupprofiler visar den normaliserade intensiteten (intensiteten av det aktuella elementet delad med totala jondosen) av de ingående elementen som funktion av sputtringstid (djup). Följande observationer kan göras:

- Alla ämnen ökar i intervallet 0 – 100 s utom kol (C), som sjunker. Detta tyder på att ett tunt föroreningslager har avlägsnats.
- Efter ca. 100 s sputtringstid sjunker halten av kväve (N), Klor (Cl), Svavel (S) samt koppar (Cu) mot slutet.
- Fluor (F) och Fosfor (P) har ett maximum efter ca. 300 s sputtringstid,
- Syre (O) och kisel (Si) ökar hela tiden med sputtringsdjupet.
- Borhalten (B) är konstant genom hela djupprofilen (i väldigt låg halt).

Observera att tvärsnittet för olika ämnen kan variera kraftigt (flera tiopotenser) beroende på den kemiska omgivningen. Den normaliserade intensiteten skall således inte betraktas som någon absolut kvantifiering utan används för att kompensera för variationer i provströmmen, som kan ändras under upptagningen av djupprofilen, samt för ändringar i den kemiska omgivningen, som även den kan ändras under djupprofileringens gång.

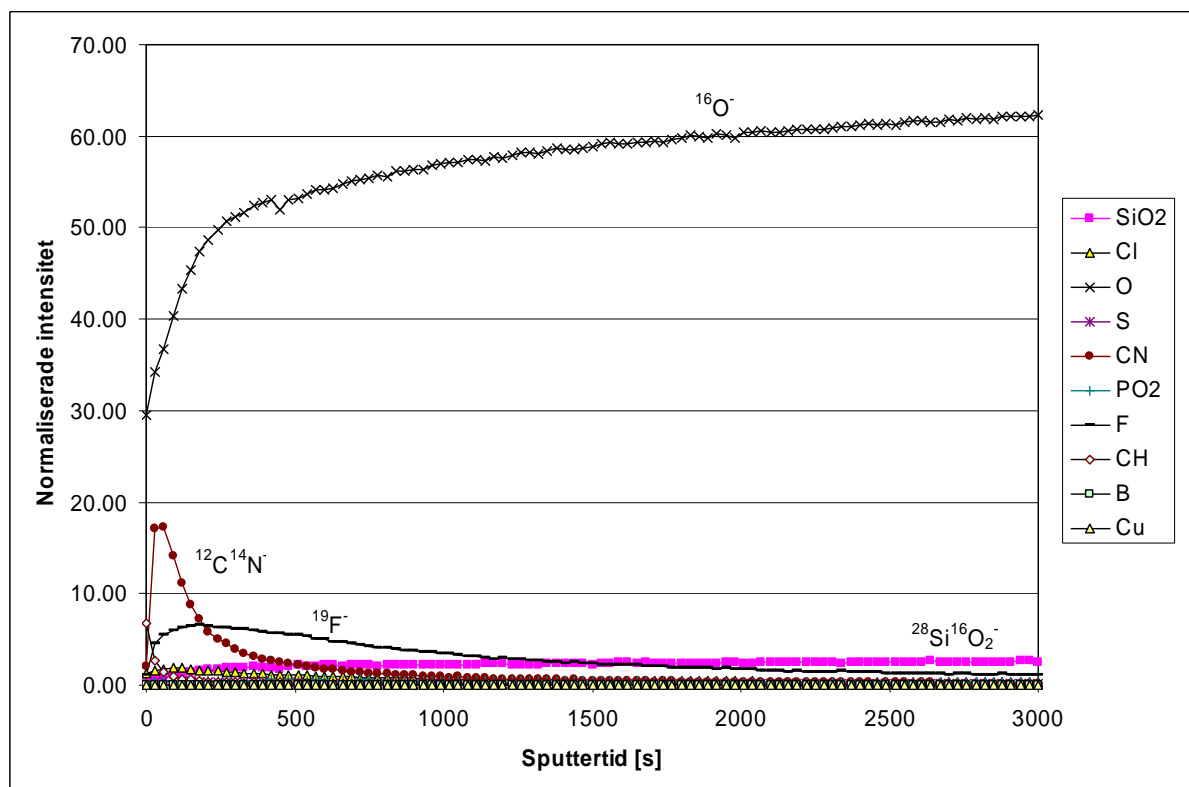
Vid eventuella frågor rörande ovanstående studie, vänligen kontakta:

Ulf Bexell

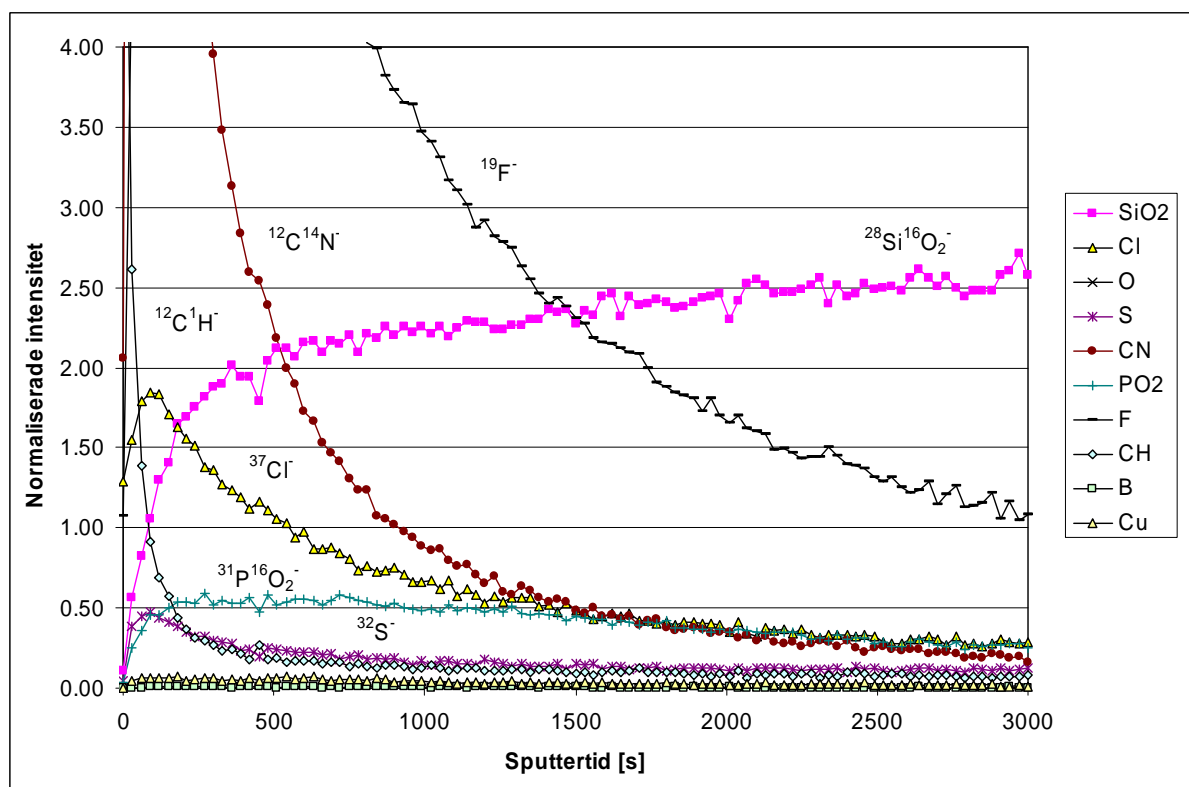
Högskolan Dalarna

781 88 Borlänge

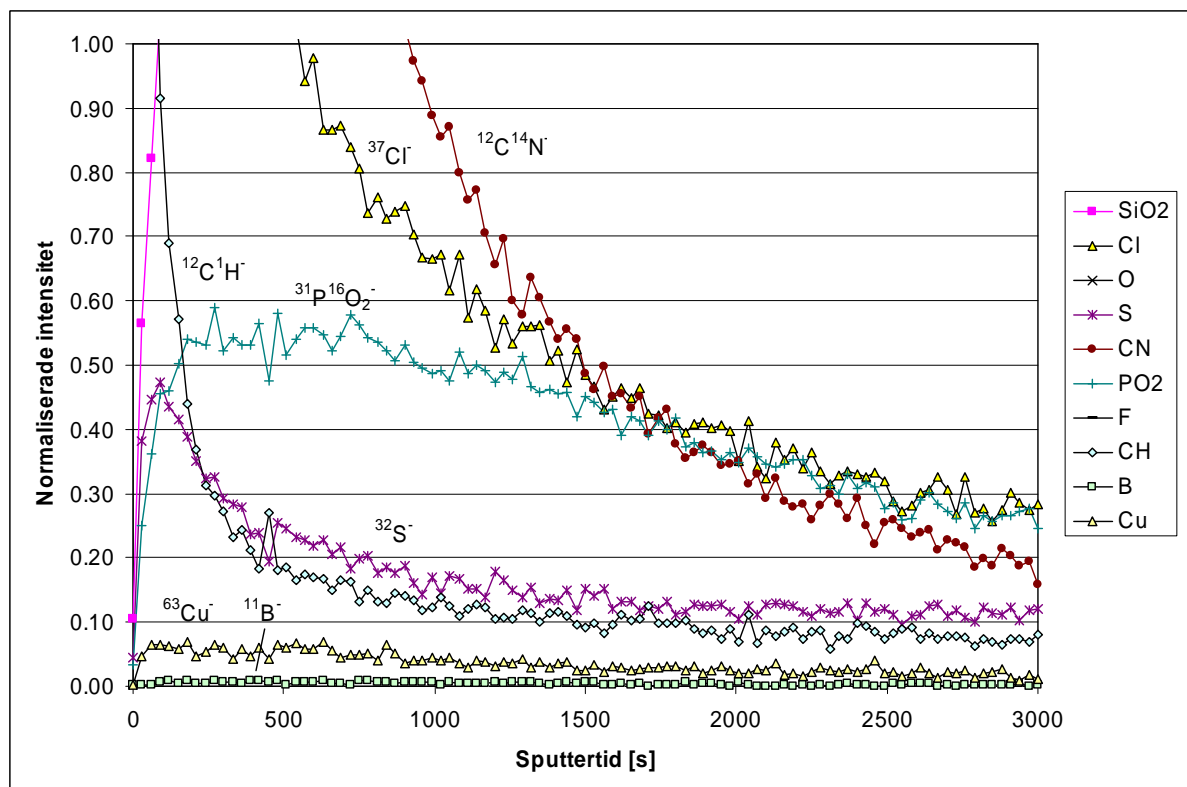
Tel: 023-778623, Fax: 023-778601, e-post: ube@du.se



Figur 1. Elementfördelning (normaliserad intensitet) som funktion av sputtringstid (djup) hos prov Sko 13.



Figur 2. Elementfördelning (normaliserad intensitet) som funktion av sputtringstid (djup) hos prov Sko 13 vilken visar fördelningen av de element som uppvisar en relativt låg intensitet i ytskiktet (Cl, P, S och Si).



Figur 3. Elementfördelning (normaliserad intensitet) som funktion av sputtringstid (djup) hos Sko 13 vilken visar fördelningen av de element som uppvisar en väldigt låg intensitet i ytskiktet (Cu och B).

Bilaga 5

Från: Mikael Olsson <mol@du.se>
Till: "Carola Bohm" <carola.bohm@raa.se>
Datum: 99-08-26 15:43
Ärende: Re: glasanalyserna

Hej Carola!

Nu har jag kört SEM/EDS på prov Sko 13.

Resultaten kan sammanfattas enligt nedan:

SEM:

Studier av ytan visar tecken på en krackelering där små flak med en tjocklek av ca. 20-50 my flagat av. Detta skulle kunna tyda på att glasets sammansättning förändrats inom motsvarande tjocklek och därigenom gett upphov till inre spänningar som resulterar i avflagnings.

EDS:

Mappingstudier av ovanstående flak i tvärsnitt visar inga tecken på koncentrationsvariationer (men det var svårt att hitta lämpliga analysområden).

Mappingstudier av ytan visar att framför allt C och Ca finns i de sprickor som finns i den krackelerade ytan.

Försök att ta fram djupinformation genom att analysera släta områden av ovanytan (dvs där det ej finns sprickor eller avflagnings) vid två olika accelerationsspänningar, 10 kV motsvarande ett informationsdjup av ca. 2 my, samt 20 kV motsvarande ett informationsdjup av ca. 5 my, visar att:

Halten Na minskar med djupet
Halten Si ökar med djupet
Halten S minskar med djupet
Halten K ökar med djupet
Halten Ca är i stort sett oförändrad

Dessa värden kan tyckas strida mot de som erhöles med ToF-SIMS analysen men en förklaring skulle kunna vara att man med ToF-SIMS analysen till stor del mäter på "reaktionsprodukterna" på ytan medan EDS ger mer information om upplösning pga glassjuka.

Man skulle kunna lägga ner mycket tid på detta problem men det blir väl en utmaning för Er framtida forskning inom området.

MVH

/Mikael

Message from:

Mikael Olsson
Dalarna University
Material Science and Surface Engineering
s-781 88 Borlänge, Sweden
phone +46 23 77 86 43
fax +46 23 77 86 01

flak, plak
20-50 my tjocklek

Received: from borlange.du.se
by peringskiold; Tue, 24 Aug 1999 09:02:18 +0200
Received: from pc-mol (pc-mol.du.se [130.243.41.236])
by borlange.du.se (8.9.3/8.9.2) with SMTP id JAA15510
for <carola.bohm@raa.se>; Tue, 24 Aug 1999 09:04:42 +0200 (MET DST)
Message-Id: <3.0.5.32.19990824091050.013fdb10@mail.du.se>
X-Sender: mol@mail.du.se
X-Mailer: QUALCOMM Windows Eudora Light Version 3.0.5 (32)
Date: Tue, 24 Aug 1999 09:10:50 +0200
To: "Carola Bohm" <carola.bohm@raa.se>
From: Mikael Olsson <mol@du.se>
Subject: Re: glasanalyserna
In-Reply-To: <s7c19a80.053@peringskiold>
Mime-Version: 1.0
Content-Type: text/plain; charset="iso-8859-1"
Content-Transfer-Encoding: quoted-printable

Hej Carola!

Rundgången tycks fortsätta. Nedan hittar du svaren på dina frågor. Jag kommer dock att kontakta dig via telefon eftersom du kanske vill diskutera analysresultaten ytterligare.

MVH

/Mikael

At 19:00 1999-08-23 +0200, you wrote:

>Hej Mikael,
>Vi lyckades visst med en sån där rundgång per telefonsvarare här till digare i eftermiddags. Jätte-trist!
>Vi har några frågor rörande tolkningen av de resultat du redovisar i din rapporten och det är angeläget att vi får klarhet snarast.
>
>Är det riktigt att kurvorna representerar ett djup på bara 83 Å ??
1Å
per min. under 5000 sek. ??

Eftersom glas var ett nytt material för oss (vi har haft SIMS instrumentet i drygt ett halvår) var vi lite osäkra vad gäller sputterhastigheten i samband med djupprofilering. Senare analyser av oxidfilmer visar att sputterhastigheten troligtvis är närmare 10-12 Å/min, dvs att sputterdjupet skulle motsvara ca. 100 nm. Stämmer det bättre med Er erfarenhet?

>Går det att översätta "Normalised intensity" till %-halt av de olika ingående elementen ? Om än bara ungefärligen?

Det är svårt att kvantifiera resultaten beroende på ett flertal olika faktorer. Men om Ni känner till ungefärliga halter av vissa element kan man komma en bit på vägen. Det här får vi nog diskutera via telefon.

>Du skriver att analyserna gjorts på områden med minimalt slitage. Jag

undrade lite vad du avsåg med "slitage".

Den analyserade arean var 25x 25 my och den valdes så slät som möjligt, dvs utan repor och mikrourflysningar (intryck) för att minimera effekten av smuts (kontamination).

>Slutligen : du har väl kvar proverna! Särskilt den lilla tunna skärva
n
från Nordiska Museet måste ju förflyttas per kurir - som du redan fått erfarat.

Jodå, proverna är kvar. Jag har dock avvaktat med att skicka tillbaka dem utifall ni hade några frågor angående analyserna (behov av kompletterande analyser). Skall jag kontakta Douglas Björkman så han får ta proverna med sig till Stockholm?

>Jag försöker ändå nå dig per telefon, för det är ändå alltid bäst att kunna ställa frågan direkt. Men om något av ovanstående har klara, otvetydiga svar så svara gärna per returnerande post.
>Man vet aldrig. Vi kanske lyckas ringa om varandra i flera dagar.

Som sagt, jag försöker kontakta Dig igen via telefon.

>Hälsningar,
>Carola Bohm
>

Message from:

Mikael Olsson
Dalarna University
Material Science and Surface Engineering
s-781 88 Borlänge, Sweden
phone +46 23 77 86 43
fax +46 23 77 86 01

Göteborg 2001.04.11

To: Carola Bohm
Riksantikvarieämbetet
Box 5405
11484 Stockholm

Hej Carola,

Jag har nu tittat i lite mer detalj på dina prover. Vi har mätt kraterdjup på en krater i pokalen och det stämde ganska bra med mitt tidigare uppskattade värde. Så tills vidare (tills övriga kratrar är uppmätta) kan vi anta de djupen som angetts i figureerna som ungefärliga även för övriga analyser.

Prov 1) Fragment av pärla från ljuskrona. De analyser som har gjorts är enligt nedan.

RAAE1a	Djupprofil på brottytan, fraktur område
RAAE1d	Djupprofil på brottytan, krackelerat område
RAAE1e	Djupprofil på ytterytan, område 1
RAAE1f	Djupprofil på ytterytan, område 2

Vi kan se från två olika ytor på brottytan (tvärsnittet) att det även där finns område som har börjat att "vittra", RAAE1a (fig 4-6) och 1d (fig 1-3), där 1a är en yta som ser blank(ren) ut. Den ytan är ändå ingen "orginalyta" utan ett skikt har redan skalats av och efterlämnat en plan fin yta. För 1a kan vi ändå urskilja att en process har startats och att H har trängt in till cirka 3 mikrometer.

Samtidigt har Na och K börjat att utskiljas. I det lite mer krackelerade område (fortfarande på tvärsnitt brottytan) har processen gått mycket längre (dvs mer än 15 mikrometer).

Vad gäller profilerna på ytterytorna (1d och 1f) har vi i princip samma beteende främst vad gäller H-signalen, men här kan även ses att ett flertal element har börjat att anrikas i yttersta skiktet. För att uppskatta tjockleken av detta skikt, även det är relativt väldefinierat, skulle det gå bra att titta på tvärsnittet med en tvärsnittsprofil med SIMS. Men det kanske även att se i ett optiskt mikroskop att det är något/några hundra mikrometer. Detta är lite för djupt för att kunna sputtra igenom med SIMS djupprofil.

Vad gäller dina frågor kan man således primärt säga;

- Djupet av hela det nedbrutna skiktet kan inte bestämmas direkt från djupprofilen, men bör gå bra att se om man gör en tvärsnittsanalys med SIMS.
- det går relativt bra att sätta en väl definierad gräns till kärnan, eftersom H-signalen går ner och övriga ämnen har gått upp till "kärnans sammansättning" vid interface.
- Vi kan se att det är främst Na och K som har påverkats i vittrade skiktet
- det är främst H som assimilerats i det vittrade ytskiktet

Prov 2) Fragment av pokal.

Detta prov uppvisar en yta som har ett skikt som delvis är ”nedbrutet” och vi har kört analys på två olika positioner. Från område två kan vi tydligt urskilja vad som har hänt, elementmässigt, i det vittrade skiktet. I stort är ju sammansättningen för detta glas samma som för första glaset, och vittringen ger ungefär samma effekt, dvs främst Na och K går ut ur glaset medan H tränger in. Det vittrade skiktet är också ganska väldefinierat i tjocklek. Vi uppmäter här cirka 17 mikrometer (12+5) för tjockleken. Djupprofilerna är;

RAAE2b	Djupprofil, område 1
RAAE2c	Djupprofil, område 2
RAAE2d	Djupprofil, område 2 fortsättning i krater 2c

Jag har här försökt att sammanfatta det mesta av vad vi har gjort, men man kan givetvis göra fler och utförligare SIMS-analyser. Sammansättningen är som sagt ganska lika för glasen, vi kan dock bl.a. se att det finns Arsenik i Pokalglaset men inte i Pärlan dessutom är det betydligt mindre mängd Ca i pärlan än i pokalen. Vi har även kört en djupprofil i ett av våra referensprover (RAAQ1a Djupprofil på referensprov nr QA1), som vi kan använda för att mer kvantitativt bestämma sammansättningen i era glaser. Återkommer om detta.

Fundera gärna igenom detta och så kan vi senare diskutera igenom detta (om du har några övriga frågor eller så) detta per telefon. Jag försöker vara lite ledig denna vecka, så bäst vore nästa vecka om det passar dig annars svarar jag även per mail förstås.

GLAD PÅSK och hälsningar från

Ulf

2001-10-10

Hej Carola,

Jag är nu färdig med att göra en kvantifiering av de data du fick tidigare i våras enligt din första beställning av SIMS-analyser. Jag har skickat dessa utskriftar per post idag. Jag kommer inte ihåg om du har någon nytta av datafilerna, som ligger i Origindokument. Om du har det kan jag maila dem till dig.

Vad gäller "enkla procedurer" så har jag gått igenom alla profilerna som du ser och det är väl istället mest fråga om att allt tar tid. Det är väl drygt en dags arbete nedlagt för denna kompletterande uppgift.

Kvantifieringen är alltså utförd mha av motsvarande analyser i glasstandards. Vi brukar hamna relativt rätt, dvs typiskt inom 20-30%, vilket brukar vara fullt acceptabelt för element med låga halter (<0,5%) medan om man vilka bestämma halter för huvudsammansättningar (>5%) med bättre precision bör man komplettera med annan typ av analysteknik.

Den exakta Väte nivån är dock lite mer osäker eftersom kvantifieringen även beror av den kemiska statusen för elementet. Om det H vi ser är i form av H₂O eller H-, etc kan vi inte direkta bestämma från dessa prover, så därav blir nivån endast en grov indikator på absolutkoncentrationen.

Jag har även mätt kraterdjup också för pärlan och de stämmer bra (inom någon mikrometer) med tidigare angivet, så djupskalan är ok för alla djupprofiler. Ytorna är ju ganska ojämna så det är inte helt lätt att mäta kraterstorleken.

Jag ser det som om vi i våras svarade på dina ursprungliga frågeställningar om glaset, och hoppas att du får nytta även av detta. Du är givetvis välkommen för att diskutera vidare om du har ytterligare frågeställningar om dessa prover eller i andra sammanhang.

Meddela mig gärna om du vill att vi skall skicka tillbaks de två proverna. Bifogar även några bilder på dina prover;
740-kratrar i pokalen, plan yta, e2b-c-d
741-krater i pärla, brottyta, krack område; profil e1a
742-krater i pärla, brottyta, "rent område"; profil e1d
743-pärla-hela brottytan. Silverkontaktfärg på kanterna

hälsningar från Ulf

Riksantikvarieämbetet
Carola Bohm
Box 5405
114 84 Stockholm



SEM-ANALYS AV HISTORISKA GLASPROVER

Fyra prover på historiskt glas kom in för kemisk analys, därav tre objekt upplåtna av Smålands museum:

- M16071, skärva från pokal tillverkad vid Kungsholms glasbruk
- M20442, skärva från pokal tillverkad vid Kungsholms glasbruk
- SMO, okänd skärva från pokal-lock (?) sannolikt också Kungsholmstillverkning

Ett objekt har upplåtits av Skokloster slott:

- Sko598, fragment av pärla från ljuskrona tillverkad vid Melchior Ljungs glasbruk, Stockholm 1670

Prov M16071 var en större bit varifrån en liten skärva sågades för analys. Resterande bit återsändes 2001-04-03.

Analys

Bitarnas ytor är i varierande grad angripna och nedbrutna. Vid provberedningen har vi slipat och polerat oss in i bitarna, så att det är det opåverkade bulkglaset som analyseras. Analysen har gjorts med EDS, vilket gör att grundämnen från Na och uppåt i periodiska systemet kan analyseras. I tabellen redovisas resultaten omräknat till oxidform för de grundämnen som ligger över detektionsgränsen i minst ett av glasproverna. Två olika glasreferenser har använts.

Vikt%	M16071	M20442	SMO	Sko598
Na ₂ O	2,4	1,6	1,9	< 0,6
MgO	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Al ₂ O ₃	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
SiO ₂	77,6	77,2	78,6	78,6
K ₂ O	15,8	15,7	14,7	16,9
CaO	1,7	1,7	1,8	< 0,3
PbO	0,9	1,2	1,2	1,4
Summa	99,4	97,4	98,2	96,9

Fe₂O₃ < 0,4 % för alla glasen. Mätosäkerheten för SiO₂ är uppskattningsvis ± 2 vikt%. B₂O₃ ingår ej i analysen.

$\frac{w\%}{2.5}$	Na_2O
76.5	SiO_2
18	K_2O
1	PbO
2	CaO

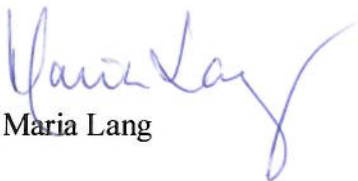
Sammanställn. Modell-
glas

Diskussion

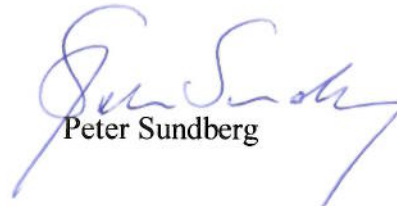
Sammansättningen på den okända glasbiten (SMO) är mycket lik de båda Kungsholmsskärvarnas (M16071 och M20442). Glaset från Skokloster (Sko598) är av lite annan typ, vilket man ser främst på Na_2O och CaO . Glasen består i princip bara av SiO_2 och K_2O ($+\text{Na}_2\text{O}$), dvs. huvudråvarorna är sand och aska. Sand kan innehålla föroreningar av Al_2O_3 och Fe_2O_3 , men den verkar ha varit ganska ren här. Askan kan förutom alkali ge exempelvis SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO och Fe_2O_3 .

p-värde är ett mått på hydrolytisk resistens hos ett glas. Eventuellt skulle man kunna beräkna p-värde för de glasen ovan utgående från analyserna och jämföra exempelvis med ett modernt flaskglas. Kontakta gärna oss om detta verkar intressant för er.

GLASFORSKNINGSINSTITUTET



Maria Lang



Peter Sundberg

Kopia till: Schubert Linzander

↓
200 cm³

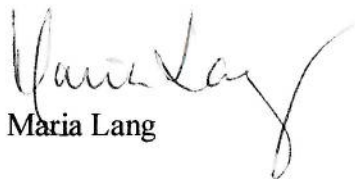
glasets
täthet:
~2.5 g/cm³

Diskussion

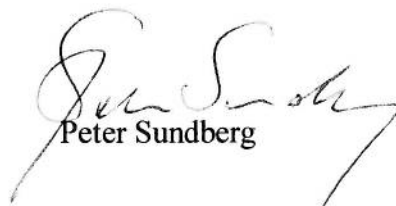
Sammansättningen på den okända glasbiten (SMO) är mycket lik de båda Kungsholmsskärvornas (M16071 och M20442). Glaset från Skokloster (Sko598) är av lite annan typ, vilket man ser främst på Na_2O och CaO . Glasen består i princip bara av SiO_2 och K_2O (+ Na_2O), dvs. huvudråvarorna är sand och aska. Sand kan innehålla föroreningar av Al_2O_3 och Fe_2O_3 , men den verkar ha varit ganska ren här. Askan kan förutom alkali ge exempelvis SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO och Fe_2O_3 .

p-värde är ett mått på hydrolytisk resistens hos ett glas. Eventuellt skulle man kunna beräkna p-värde för de glasen ovan utgående från analyserna och jämföra exempelvis med ett modernt flaskglas. Kontakta gärna oss om detta verkar intressant för er.

GLASFORSKNINGSINSTITUTET



Maria Lang



Peter Sundberg

Kopia till: Schubert Linzander

Lars-Gunnar
Johansson
2g. (10g)

min. $\frac{1}{2}$ kg

↓
 200 cm^3

glasets
tätthet:
 $\approx 2.5 \text{ g/cm}^3$