

Conservering van gepyritiseerde fossielen

Ruud Wiggers*

Schelpen die gevonden worden in de Oligocene Afzettingen van kleigroeven "De Vliet", omgeving Winterswijk, zijn meestal geen lang leven beschoren. Het pyriet dat vaak in de schelpen zit, doet meedogenloos zijn vernietigend werk. In een collectie schelpen uit die groeve zullen sommige soorten niet voorkomen omdat ze wel werden verzameld maar niet bewaard bleven. Schelpen met tere schaal die gevuld zijn met pyriethoudende klei worden zelden heel gevonden en hebben dan alsnog een geringe overlevingskans.

Voor foraminiferen geldt hetzelfde. Ten Dam¹, die Oligocene materiaal uit Oost-Nederland bestudeerde, meldt dan ook dat in een 'vers' monster een rijke foraminiferen-fauna kan worden aangetroffen. Zelf bekeek hij materiaal dat al in de 19e eeuw was verzameld en dat inmiddels was aangetast. Na verwerking van een monster door het te wassen, spoelen e.d. gaat binnen korte tijd veel verloren wegens de aanwezigheid van pyriet. Diverse soorten zoals *Globigerina bulloides* d'Orbigny en *Sphaeroidina bulloides* d'Orbigny (fig. 1) verging het in mijn monsters uit De Vliet dramatisch.

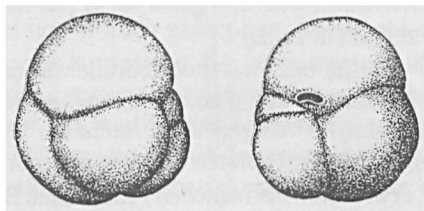


Fig. 1: *Sphaeroidina bulloides* d'Orbigny, x 60

Na de exemplaren van deze soorten te hebben geteld, borg ik ze op in slides. Enkele maanden later wilde ik nog eens naar enkele details kijken. Er had zich een ramp voltrokken! De aanblik door de microscoop was bijzonder treurig. De brokstukken van de foraminiferen lagen in alle hoeken van de slide. Deze soorten met bolle vormen zijn vaak geheel gevuld met honderden minuscule pyriet-bolletjes die op vocht reageren en dan al spoedig gaan expanderen.

Sommige schelpen en foraminiferen hebben weinig last van pyriet. *Nuculana deshayesiana*, het gidsfossiel voor het Midden-Oligoceen, wordt meestal betrekkelijk gaaf aangetroffen. De schelpen zijn in de zware klei van de afzetting van Woold in de verdrukking gekomen en daardoor gebroken. Ook gaan ze er niet op vooruit wanneer ze langdurig aan de lucht zijn blootgesteld, natregenen en weer drogen. Ze worden dan bros, slaan roestig uit en val-

len na verloop van tijd uit elkaar. Dat geldt voor alle schelpen uit De Vliet.

Er moet onderscheid worden gemaakt tussen vondsten uit de Afzetting van Winterswijk (bovenin groeve De Vliet, juist onder de keileem) en uit de Afzetting van Woold daaronder. In de Afzetting van Winterswijk komen relatief weinig fossielen voor omdat deze afzetting in betrekkelijk korte tijd is afgezet. Het pakket is veel zandiger dan de Afzetting van Woold en na het drogen van de schelpen kan de inhoud meestal gemakkelijk worden uitgeklopt of uitgepeuterd. Deze schelpen zijn goed te bewaren. *Semicassis rondeleti*, die een tere schaal heeft, wordt weinig gevonden in de groeve en komt alleen wel eens ongeschonden uit de Afzetting van Winterswijk.

Wordt er niets gedaan dan zullen de pyriethoudende schelpen op korte of langere termijn sneuvelen door de werking van het pyriet.

Wat is hier nu aan te doen? Droog bewaren is een eerste vereiste. De actie kan verder bestaan uit behandeling met placeton (een oplossing van lijm in aceton). De schelp wordt met dit middel afgedekt. Het geeft versteviging en maakt het zuurstof moeilijk om binnen te dringen. In Afzettingen van september 1999² wordt door Freddy van Nieulande en Marcel Vervoenen beschreven hoe schelpen en andere voorwerpen op deze manier kunnen worden verstevigd. Voor veel schelpen uit De Vliet is dit een probaat middel; voor enkele problematische soorten werkt dit niet.

Een voorbeeld van een soort waarbij deze behandeling niet helpt is *Thyasira nysti* (fig. 2). In een vitrine van het museum Freriks in Winterswijk bekeek ik onlangs de verzameling Oligocene mollusken en kon daar constateren dat de twee exemplaren van *Thyasira nysti* al bijna tot grijs poeder waren vervallen. In de Afzetting van Woold worden van deze soort fraaie exemplaren gevonden maar deze tweekleppigen hebben altijd een harde, gepyritiseerde kern en zijn daardoor problematisch.

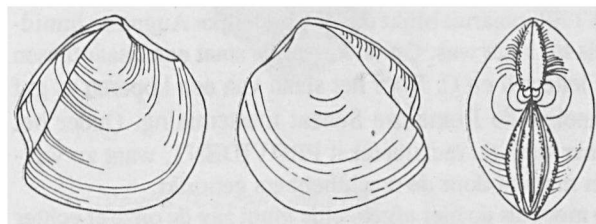


Fig. 2: *Thyasira nysti*, x 3

In "Winterswijk, Geologie deel I"³ wordt uitgelegd wat er chemisch aan de hand is. Het pyriet reageert met zuurstof en water waardoor zwavelzuur en ferrosulfaat ontstaan. Dit ferrosulfaat gaat vervolgens een verbinding aan met de zuurstof en het zwavelzuur zodat ferrisulfaat ontstaat dat weer oxyderend op het pyriet inwerkt waardoor opnieuw ferrosulfaat ontstaat en het proces opnieuw begint. Het pyriet bevattende voorwerp zal na enige tijd steeds verder uiteenvallen; de kalk van de schelpen wordt ernstig aangetast.

Ik heb geëxperimenteerd met het roestverwijderingsmiddel "Dithioniet". Drie chemicaliën worden daarbij in de juiste verhouding met elkaar gemengd. Het natriumdithioniet zorgt voor het in oplossing brengen van ijzeroxyde. De twee andere chemicaliën houden de zuurgraad van de oplossing neutraal. De oplossing is dus niet zuur. De chemische samenstelling zorgt er verder voor dat het opgeloste ijzer niet opnieuw gaat oxyderen.

Enkele honderden exemplaren *Thyasira nysti* uit De Vlijt, die voor een deel al uit elkaar vielen, heb ik met dat middel behandeld. Na de eerste behandeling ontstond er bij een aantal exemplaren na enige maanden toch weer uitslag door oxydatie. Misschien is de oplossing niet sterk genoeg geweest. Voor een tweede keer werden de schelpen met Dithioniet behandeld. Na bijna een jaar is de toestand tamelijk stabiel. Slechts enkele exemplaren beginnen minimaal te oxyderen en hebben mogelijk nog een behandeling nodig. De behandeling kan nog worden verfijnd. Pas over een aantal jaren zal blijken of de achteruitgang definitief tot stilstand is gebracht. Er zijn tenslotte verzamelingen met mollusken uit De Vlijt die pas na tientallen jaren uit elkaar vielen. De schelpen raakten bij de behandeling helaas wel de kleur kwijt die ze hadden bij het verzamelen. Roestig en bruin wordt het uiterlijk, maar nog altijd te verkiezen boven weg moeten gooien.

Een fors exemplaar *Semicassis rondeleti*, door en door gepyritiseerd, heeft geen baat gehad bij bovengenoemde behandeling. Het exemplaar was wel in zeer slechte staat opgeraapt en had misschien meerdere keren behandeld moeten worden.

Ook heb ik in september 1999 een proef gedaan met vier bronzen/koperen Romeinse munten. Ze hadden de eeuwen slecht doorstaan. Het betreft onder meer een as (van koper) met de afbeelding van keizer Augustus die werd geslagen onder keizer Tiberius, na AD 22 (fig. 3).

Op de voorzijde staat de randtekst DIVVS AVGVSTVS PATER, waaruit blijkt dat de goddelijke Augustus inmiddels ter ziele was. Op de keerzijde staat een altaar tussen de letters S en C. Voor het slaan van een koperen as gaf namelijk de Romeinse Senaat toestemming. Onder het altaar staat de reclametekst PROVIDENT, want zo werden munten door de machthebbers gebruikt.

Zo mooi als de hier afgebeelde munt zag de onze er echter niet uit. Die munt was in het verleden al herhaaldelijk ontdaan van de ontsierende groene uitslag die door oxy-



Fig. 3: As van keizer Augustus (voorbeeld)

datie ontstaat maar het probleem kwam steeds terug. Ook enkele munten uit de regeringsperiode van keizer Constantijn de Grote (306-337) en Constans (330-350) werden uitgeselecteerd wegens hun slechte conservering. Ze vertoonden allemaal een heftige gifgroene uitslag.

Secundaire koper- en loodmineralen mogen, volgens de gebruiksaanwijzing bij het Dithioniet, niet worden behandeld. In de hoop dat deze munten niet in die categorie vallen, zijn ze op dezelfde wijze als de schelpen behandeld. Ze zien er nu heel behoorlijk uit. Ook de kleur is behouden. Al langer dan een jaar worden ze met regelmaat gecontroleerd en tot nu toe is er geen enkel teken van uitslag meer. Mogelijk hebben de munten een percentage ijzer bevat waarvan de oxydatie op deze manier is geneutraliseerd. In Waasdorp⁴ is sprake van bronzen munten met ijzeren kern. Ook hier geldt dat er pas na enkele jaren meer zekerheid zal zijn.

Kümmerle⁵ schrijft ook over het gebruik van natriumdithioniet, wanneer hij zijn manier van werken met foraminiferen beschrijft: "Wegen der Brauneisen-Verkrustungen, die besonders im tieferen Chattrprofil des Ahnetals häufig sind, erwies sich bei manchen Proben eine Behandlung mit heissen Natriumdithionitlösung als notwendig. Darin löste sich das Brauneisen, ohne dass die zarten Kalkschalen der Foraminiferen litten."

Het middel Dithioniet is gekocht bij Stichting Geologica, Grotestraat 61, 7622 GB Borne (Ov.), tel./fax: 074-26 63 605

De firma Kränz brengt eveneens een roestbestrijdend middel op de markt, Ethanolaminthioglycollat. Een brochure is bijgevoegd met de titel: Der Gebrauch von Ethanolaminthioglycollat für die Konservierung von pyritisierten Fossilien. Het is de vertaling van een artikel van Cornish & Doyle⁶. Hieronder een korte samenvatting.

De relatieve luchtvochtigheid speelt een grote rol bij het oxydatie-proces. Zolang er geen gelegenheid is om de fossielen te behandelen moeten ze in een omgeving worden bewaard met een relatieve luchtvochtigheid van 40-50%. Het aanbrengen van een afdekkende laag van hars of lak op het fossiel is onvoldoende. Deze laag zal water en zuurstof toch doorlaten. Voor behandeling met het hier besproken middel moet deze laag daarom zo goed mogelijk

worden verwijderd. Als men wil weten of een fossiel onderhevig is aan verval door pyriet dan kan worden getest of de pH-waarde van het fossiel de waarde 3 niet overschrijdt. Hiervoor is speciaal papier in de handel dat met gedestilleerd water wordt bevochtigd en dan tegen het fossiel wordt gedrukt.

Dan de behandeling. Het fossiel wordt eerst zo goed mogelijk aan de oppervlakte gereinigd. Vervolgens wordt een oplossing gemaakt uit 2-5% Ethanolaminthioglycollat opgelost in bv. watervrij Isopropylalkohol. De concentratie moet wat hoger zijn voor zwaar geoxydeerd materiaal. Dan wordt het fossiel royaal ondergedompeld, bij voorkeur in een glazen schaal, voor een periode van max. 4 uur, afhankelijk van de staat waarin het fossiel verkeerde. De kleurloze oplossing zal een violette kleur krijgen. Daarna wassen in zuivere alcohol, 3 maal de behandel-tijd. De hele behandeling eventueel herhalen tot er nog nauwelijks kleur in de oplossing komt. Aan de lucht laten drogen.

Hoewel het middel niet erg giftig is moet wel met PVC-handschoenen en beschermbril worden gewerkt in een geventileerde ruimte of onder een afzuigkap.

De grote Nautilus, *Aturia* sp., onlangs door mij in groeve De Vliet gevonden (zie Afzettingen december 1999), moet nog een conserverende behandeling krijgen. Dithioniet lijkt hier niet van toepassing omdat dieptewerking is vereist. Het middel van Kranz zal hier wegens de omvang van het fossiel misschien ook geen uitkomst bieden, maar dat moet nog worden geprobeerd. Grote objecten schijnen alleen te kunnen worden geconserveerd door ze met paraffine te impregneren (mondelijke mededeling hr. Krieken). Voor een Nautilus van 8 kilo lijkt de aanschaf van 2 kilo paraffine nodig. Bij de gespecialiseerde apotheker is dat te verkrijgen. Het fossiel wordt ongeveer 4 dagen in paraffine gelegd en matig verwarmd. Dit moet buitenshuis gebeuren wegens de buitengewoon onaangename lucht. Na afloop zijn vocht en zuurstof uitgedreven. Helaas heb ik nu niet de faciliteiten voor deze proef maar dat experiment moet ik nog uitvoeren. De tijd dringt natuurlijk want de Nautilus gaat binnen afzienbare tijd uiteen vallen. Omdat te voorkomen houd ik mij aanbevolen voor betere methoden.

Literatuur

1. Dam, A. ten & Th. Reinhold, 1942. Die Stratigraphischen Gliederung des Niederländischen Oligo-Miozäns nach Foraminiferen. Mededeelingen van de Geologische Stichting.
2. Afzettingen, Jrg 20 (3), september 1999, pp. 47-49.
3. Pelletier, W. en H.G. Kolstee, 1986. Winterswijk, Geologie Deel I, Inleiding tot de geologie van Winterswijk. Wet. Med. KNNV, nr. 175, p. 68.
4. Waasdorp, J.A., 1999. Van Romeinse Soldaten en Cananefaten. Gebruiksvoorwerpen van de Scheveningseweg. VOM-reeks, nr. 2, Gemeente Den Haag, Dienst Stadsbeheer, p. 36.
5. Kümmerle, Eberhard, 1963. Die Foraminiferenfauna des Kasseler Meeressandes (Oberoligozän) im Ahnetal bei Kassel. Abhandlungen des Hessischen Landesambtes für Bodenforschung, Heft 45, p. 9.
6. Cornish, L. & A. Doyle, 1984. Use of Ethanolamine Thioglycollate in the Conservation of Pyritized Fossils. In: Paleontology 27, Part 2 1984, pp. 421-424.

*Ruud Wiggers, Orteliuskade 76-III, 1056 NG Amsterdam, tel. 020-61 24 960, email: ruudw@cs.vu.nl

