

Consolideren van subfossiel bot

Problemen en alternatieven

Andre A. Slupik

Samenvatting

De Nederlandse bodem vertoont een bijzondere rijkdom aan fossiele botten van Pleistocene zoogdieren. De vondsten van deze fossiele resten komen terecht in particuliere en museale collecties. Echter, na verloop van de tijd blijkt dat de botten aan degradatie onderhevig zijn. De oorzaak hiervan is zeer gecompliceerd en is een combinatie van de samenstelling van het bot zelf en de invloed van externe factoren in de bewaarruimte. Deze factoren tesamen leiden tot een conserveringsprobleem. In dit artikel wordt de problematiek rond de degradatie van de botten samenvat. Bovendien worden verschillende "reddingsmiddelen" en toegepaste conserveringstechnieken beschreven.

Summary

The Netherlands are very rich in fossils of Pleistocene mammals. These fossils form the private and museum collections. However, due to different factors such as structure of the bone and external factors like the conditions in the storage places, the fossil bones are exposed to degradation. This phenomenon creates a serious problem for conservation. The present article describes the problems regarding Pleistocene bones in the storage places and reviews the various techniques that are applied to protect these fossils.

Inleiding

Nederland is zeer rijk aan fossiele resten van zoogdieren uit de jongste geologische tijdperken: Pliocene (Tertiair) en Pleistoceen (Quartaair). De zoogdierfossielen die zich in de Nederlandse collecties bevinden, komen vooral uit de Noordzee, maar ook uit zoet water en groeves. Een kleiner aantal stamt uit verschillende buitenlandse paleontologische vindplaatsen. De belangstelling voor deze groep fossielen is groot. Behalve talrijke musea bezitten ook sommige particulieren grote collecties. De Werkgroep Pleistocene Zoogdieren vertoont een stijgend ledental en de verschillende tentoonstellingen over dit onderwerp worden druk bezocht.

In het geval van vondsten uit het Weichselien (Laat Pleistocene) spreken wij meestal van subfossiel. Dit betekent "bijna fossiel; bijna gefossiliseerd", wat benadrukt dat deze resten vrij jong zijn op de geologische tijdschaal. Het fossilisatieproces duurt meestal zeer lang en de intensiteit is afhankelijk van lokale geologische omstandigheden. In het geval van dierskeletten betekent fossilisatie verandering van de minerale samenstelling van het bot. Tot de subfossielen behoren de resten van planten en dieren die slechts gedeeltelijk zijn gefossiliseerd. Na hun dood wordt het zachte lichaam afgebroken, maar de

minerale samenstelling en structuur van het skelet blijft onveranderd. Het gaat hier meestal om vertebraten afkomstig uit de jongste geologische tijdperken, namelijk het Weichselien (ca. 100.000 - 10.000 jaar geleden) en het Holoceen (tot 10.000 jaar geleden).

Het skelet van een zoogdier bestaat uit een groot aantal botten. Na afbraak van de zachte weefsels blijft van het skelet en het gebit alleen het minerale deel over. Dat is heel poreus en breekbaar. Subfossiele botten, tanden en kiezen, die zijn opgegraven of opgevest, moeten meestal op de één of andere manier behandeld worden om ze te kunnen bewaren in de collecties, zonder het risico van verdere afbraak of beschadiging.

Vroegere behandelingsmethoden, middelen en technieken leken destijds goede resultaten te geven, maar na verloop van een aantal jaren werd het duidelijk dat de behandelde subfossiele voorwerpen desondanks toch veranderden. Het degradatieproces gaat door, scheuren worden groter en er ontstaan nieuwe barsten. Het oude impregneringsmiddel bladdert af en de objecten verkleuren zichtbaar.

Zowel uit de "Enquête Conservering Geologische Objecten", verspreid in 1996 door medewerkers van Teylers Museum te Haarlem en het Nationaal Natuurhistorisch Museum te Leiden,

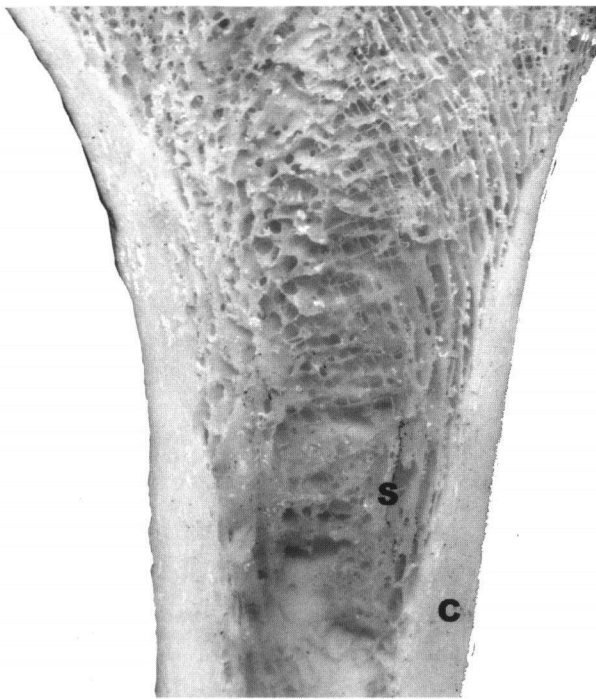


Fig 1 Doorsnede van een zoogdierbot (foto J. van Leeuwen); S - spongiosa; C - compacta

Cross-section through a mammalian bone (photograph by J. van Leeuwen); S - spongiosa; C -

als uit de literatuur blijkt dat er onduidelijkheid bestaat over hoe subfossiele resten het best behandeld kunnen worden om in goede staat de tijd te doorstaan. Er is een grote behoefte aan een behandelingsmethode die goede resultaten geeft. In zo'n methode zijn niet alleen musea met natuurhistorische collecties geïnteresseerd, maar ook een groot aantal amateur-verzamelaars, die in het bezit zijn van subfossielen.

Problematiek

Om verschillende redenen gaan fossiele botten en gebitselementen door degradatie kapot. Het probleem is zeer complex. Aan de ene kant ligt dat aan de structurele eigenschappen van de botten, kiezen en tanden zelf; aan de andere kant aan omgevingsfactoren in de natuur en in de bewaarruimtes (o.a. Anderson, 1965; Brokerhof, 1994; Colbert, 1965; Galusha, 1975; Horie, 1988a; Rixon, 1976).

De opbouw van bot is zeer ingewikkeld en heeft grote invloed op het latere karakter als natuurhistorisch object (Bickley & Townsend, 1984; Hounsome, 1988a; Schmid, 1972). Been is een weefsel dat bestaat uit getransformeerde, embryonale bindweefselcellen, die zich in de intercellulaire stof bevinden. De intercellulaire stof bestaat uit:

1. Grondsubstantie (matrix), bestaand uit eiwitten en bepaalde suikers (polysaccharides), waarin kalkzouten, met name calciumfosfaat, zijn afgezet;
2. Vezels van collageen, onvertakt weefsel van organisch materiaal, dat trekvast maar niet rekbaar is. Verder bevat de intercellulaire stof zenuwvezels en bloedvaten.

De kalkzouten van de matrix zijn hard en breekbaar, terwijl het collageen voor de taaiheid van de intercellulaire stof zorgt. De minerale bouwstof van de matrix is een fosfaathoudende verbinding, verwant of identiek aan de mineralen van de apatiet-reeks. De algemene formule van deze reeks is $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Z}$, waarin Z kan staan voor fluor (fluorapatiet), chloor (chloorapatiet) of voor een hydroxylgroep (hydroxy-apatiet). De beencellen (osteocyten), die zich binnen de matrix bevinden, zijn de producenten van apatietkristallen.

Het bot is opgebouwd uit een netwerk van loodrecht op elkaar staande benige balkjes, die zo ontelbaar minuscule hokjes vormen. De tussenruimten van deze botstructuur (spongiosa) zijn opgevuld met beenmerg.

De wand van het bot bestaat uit een massieve substantie - de compacta (fig. 1 en 2). Compacta heeft een ingewikkelde structuur, vooral de binnenkant van de wand. Deze bestaat uit beenbuisjes die in elkaar geschoven zijn en op hun beurt weer in bundels verenigd zijn: de osteonen. Binnen de osteonen zijn de zogenaamde kanalen van Havers, die ruimte bieden aan bloedvaatjes en zenuwvezels. De kanalen staan met elkaar in verbinding via de kanalen van Volkman.

Compacta bestaat dus uit osteonen, waarin zich beencellen (osteocyten), ingebed in de intercellulaire stof, bevinden en die gevoed worden via de bloedvaatjes. De beencellen staan met elkaar in contact door talrijke uitlopers. De buitenkant van de wand is opgebouwd uit lamellen (fig. 1b). Het bot wordt omgeven door een membraan van collageen, het beenvlies of periost, dat door talrijke fijne vezeltjes met het botweefsel verbonden is. Het weefsel wordt gedurende het leven voortdurend afgebroken en weer door nieuw materiaal vervangen.

In fossiel bot zullen met name de mergholtes opgevuld zijn met niet-origineel materiaal. Het compacta bezit, op de kanalen van Havers na, weinig holtes. Het element dat gebonden is aan de apatiet-reeks (fluor, chloor of hydroxyl) kan vervangen worden door een ander element.

Dentine of ivoor lijkt chemisch gezien op bot. Het heeft een organische matrix die rijkelijk geïmpregneerd is met kalkzouten. Ivoor heeft een hoger gehalte aan kalkzouten en is daarom harder dan bot. Het bestaat hoofdzakelijk uit calciumcarbonaat en lijkt op hydroxy-apatiet. Verder bevat het calciumcarbonaat en calciumfluoride. De matrix bestaat hoofdzakelijk uit collageen met een spoor elastine. Door het dentine lopen de zogenaamde dentinekanaaltjes, die zich vanuit de pulpaholte over het weefsel verspreiden en waardoor zenuwvezels lopen. De kanaaltjes lopen parallel of op een andere wijze door het ivoor, afhankelijk van het type kies of tand.

Email of glazuur is het hardste weefsel van het lichaam. Het bevat 96 - 97 % kalkzouten in de vorm van hydroxy-apatiet kristallen en 3 - 4 % organisch materiaal. Het heeft een glanzend voorkomen en is gerangschikt in een mozaïek van microscopisch kleine prisma's die dicht opeengepakt zitten. De matrix is geen collageenweefsel, maar bestaat uit andere eiwitten. Meestal bedekt het email de gehele kroon, soms is het in vertakte stroken over de kroon verdeeld. Het email kan zelfs geheel en al ontbreken, zoals bij de stoottanden van olifanten. Cement is een enigszins op been gelijkende stof, dat echter geen osteonen en bloedvaten bevat.

Fossilisatie-proces

Bij subfossielen is het organische materiaal afgebroken, hoewel het collageen nog gedeeltelijk aanwezig kan zijn. Wat over blijft, is alleen maar de minerale structuur. Daardoor is het bot enorm verzwakt. Het fossilisatie proces, dat er voor zorgt dat de minerale materie van de skeletten chemisch en structureel verandert en door mineralen geïmpregneerd wordt, verloopt heel langzaam gedurende de geologische tijd. In het geval van de subfossielen, die naar verhouding vrij jong zijn, heeft de natuurlijke, mineralogische impregnatie en wisselingen van mineralen nog niet plaats gevonden, zodat het overblijfsel zeer poreus en breekbaar is.

De problematiek van zo'n poreus en verzwakt object wordt bepaald door de wijze waarop het reageert op de milieu-omstandigheden (Colbert, 1965; Howie, 1979). Door de inhomogeniteit reageren de lagen - compacta en spongiosa - verschillend op de wisselingen in vochtigheid en temperatuur. Het krimpen in die twee lagen verloopt met verschillende snelheden. Bij het

drogen verdampt het water van de buitenste laag met grotere snelheid dan van de binnenste, zodat de compacta sneller krimpt dan de spongiosa. Hierdoor ontstaan scheuren in de buitenste laag. Bovendien komen door het krimpen de twee lagen los van elkaar te liggen.

De stoottanden

Ivoor behoort tot de sterkste en meest elastische natuurlijke substanties. In veel gevallen blijven de stoottanden in goede staat en kunnen ze zonder problemen bewaard worden (Lafontaine & Wood, 1982).

Stoottanden van olifantachtigen hebben een concentrische bouw. Bijna de hele stoottand is uit dentine opgebouwd, maar dit dentine verschilt van dat van een gewone zoogdiertand. De "buisjes" in de tand zijn niet recht. Wanneer het materiaal zijn organische materie verloren heeft,

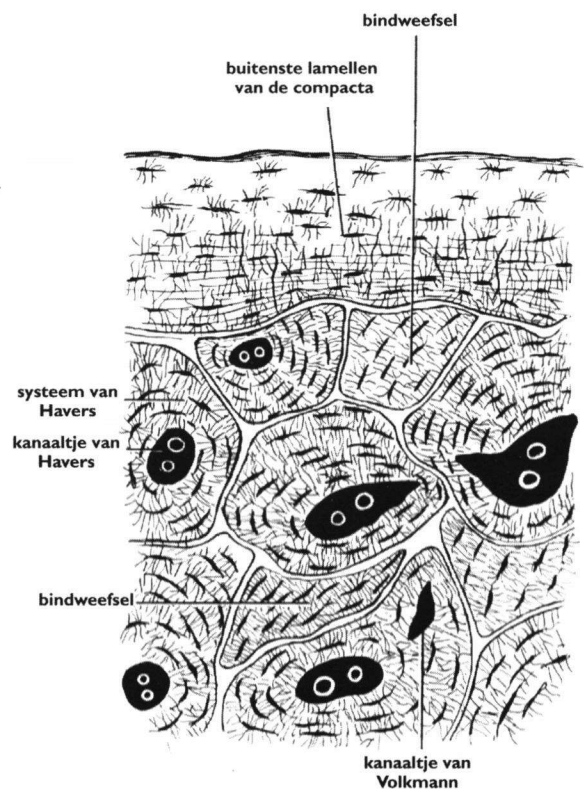


Fig 2 Doorsnede van de spongiosa (volgens Romer, 1970)

Cross-section through the spongiosa (after Romer, 1970)

wat bij mammoeten voorkomt, dan scheurt het ivoor tijdens het krimpen in twee richtingen, waarbij de binnenste ringen meer krimpen dan de buitenste. Zo breken ze in kleine blokjes (Baer *et al.*, 1971). De buitenste laag heeft echter een andere opbouw, en scheurt tijdens het krimpen evenwijdig zodat er lange vezels ontstaan (Rixon, 1976; Snow & Weisser, 1986; Wechsler, 1981).

Conserveringsprobleem

Door het krimpgedrag van botten en stoottanden ontstaat er een conserveringsprobleem (Hähnel, 1986; Hounsborne, 1988b). Het probleem is tweedelig. Aan de ene kant moeten de bewaaromstandigheden constant gehouden worden, dus schommelingen in luchtvochtigheid en temperatuur in de bewaarruimtes moeten vermeden worden. Aan de andere kant moeten de objecten door behandeling zodanig versterkt worden dat het krimpen wordt geneutraliseerd en de verschillen in structuur geminimaliseerd (gehomogeniseerd). Dit versterken noemen we consolideren.

Het consolideren gebeurt door een middel met bepaalde eigenschappen op een bepaalde manier binnen in het object te brengen, zodat alle zones (of ringen) aan elkaar geplakt blijven. Het grootste probleem hierbij ligt aan de kant van de zeer compacte structuur van de compacta. Het middel moet door dunne capillairen naar de grote poriën in het spongiosa diffunderen. Hetzelfde geldt voor de stoottanden met hun eveneens zeer compacte bouw en de zeer kleine poriën. Het middel moet tot in alle structurele ringen kunnen doordringen.

Een ander probleem betreft objecten uit zeewater. De meeste mammoetresten worden uit de Noordzee opgevist. Eerst moet het zout uit het

object verwijderd worden. Zouten zijn hydrofiel en zijn er de oorzaak van dat vocht naar binnen getrokken wordt. Aan de andere kant kristalliseert dit zout tijdens het verdampen van het water. Door deze groeiende zoutkristallen ontstaat druk op de interne structuur van het bot en kunnen scheuren en barsten in de botstructuur ontstaan. De kristallisatie-krachten kunnen mechanische destructie van het object veroorzaken. De eerste stap in behandeling van zo'n bot is dan ook het verwijderen van zout, het zogenaamde ontzilten (Rixon, 1976).

Het consolidatieproces moet gezien worden als reddingsmiddel, noodzakelijk voor het behoud. Deze procedure kan uitgevoerd worden, mits de eigenschappen van de objecten goed geanalyseerd worden en de eigenschappen en werking van het gekozen middel bekend zijn. Maar ook de applicatie methode kan grote invloed hebben op de verkregen resultaten (Horie, 1988b). Tenslotte moet men weten hoe het systeem in het object zal werken; denk hierbij ook aan bijvoorbeeld wisselwerkingen met het milieu (Howie, 1978, 1979, 1984a).

Ethische vragen

Subfossiele botten vallen uit elkaar. Dat is een groot probleem in museale en particuliere collecties. De structuur en opbouw van botten en tanden is niet homogeen en bovendien zijn deze objecten zeer poreus en breekbaar. In de aardkorst of op de bodem van de zee waren de omstandigheden constant. Maar na het opgraven of opvissen komen de fossielen in contact met wisselende, atmosferische omstandigheden. Voor de conditie van zo'n object kunnen temperatuur en wisselingen hierin, luchtvochtigheid, licht en trillingen een grote rol spelen. Bovendien breken de objecten dikwijls tijdens het opgraven

Table 1. Scheme of some products used for the conservation of porous materials. Abbreviations: PVAc - polyvinylacetate; PVAI - polyvinylalcohol; PVC - polyvinylchloride; MMA - methyl-methacrylate; EMA - ethyl methacrylate; PEG - polyethyleenglycol; S - poor; zS - very poor; M - moderate; G - good; zG - very good; mG - less good; Bison (1) - Bison professional wood glue extra (D3); Ponal (2) - Ponal Super 3 white wood glue indelible (D3). Column 'eigenschappen' (properties): 'Penetratie' means penetration depth. Resins dispersed in water (O1 en O4) in general yield very good results. Resins in organic solvent (O2, O3, O5, O8) penetrate excellent due to their low viscosity. During evaporation of the solvent, however, the resin retreats to the surface, causing the crust effect, which might be reduced through a different application methods. Epoxy resin without solvent (O6) is viscous and hardly penetrates, but solved in toluene and ethanol ("formula of Domaslawski") it gives very satisfactory results. S - penetration poor, only thin layer impregnated; G - complete penetration; M - penetration deeper than with S, but incomplete. 'Hardheid' (hardness) is the hardness of the resin after full polymerisation. S - product not hard enough, and gives poor consolidation; G - objects are good consolidated by the resin; mG - consolidation less as with G; zG - resin is extremely hard. 'Oppervlak' (surface) relates to changes on the surface after treatment. G - no changes; M - few changes; S - the surface has clearly changed (colour changes and/or gloss)

Tabel 1. Overzicht van sommige voor de consolidatie van poreuze materialen gebruikte middelen met hun eigenschappen

Afkortingen: PVAc - polyvinylacetaat; PVAI - polyvinylalkohol; PVC - polyvinylchloride; MMA - methyl methacrylaat; EMA - ethyl methacrylaat; PEG - polyethyleenglycol; S - slecht; zS - zeer slecht; M - matig; G - goed; zG - zeer goed; mG - minder goed; Bison(1) - Bison professional houtlijm extra (D3); Ponal(2) - Ponal Super 3 witte houtlijm watervast (D3)

Toelichting rubriek eigenschappen: Penetratie betreft penetratie diepte van het middel. Harsen gedispergeerd in water (O1 en O4) geven in het algemeen zeer goede resultaten. Harsen in organisch oplosmiddel (O2, O3, O5 en O8) tijdens behandeling zelf penetreren zeer goed dankzij hun lage viscositeit. Tijdens verdampen van het oplosmiddel is de hars echter naar het oppervlak terug getrokken en ontstaat het schilleffect dat misschien verminderd zou kunnen worden door het toepassen van een bepaalde applicatie methode. De epoxyhars zonder oplosmiddel (O6) is stroperig en penetreert zeer slecht. Dezelfde hars in tolueen en ethanol ("formule van Domaslowski") levert zeer goede resultaten. S - penetratie zeer klein, slechts dun laagje geïmpregneerd; G - penetratie is volledig; M - penetratie is dieper dan bij S maar niet volledig. Hardheid betreft hardheid van de hars na volledige polymerisatie. S - het middel is niet hard genoeg en biedt weinig versteviging; G - objecten zijn goed verstevigd door de hars; mG - versteviging is niet zo goed als bij G; zG - hars is bijzonder hard. Oppervlak betreft veranderingen (verkleuringen, glanseffect, etc.) op het oppervlak na de behandeling. G - geen veranderingen; M - weinig veranderingen, S - op het oppervlak is duidelijk te zien dat het object is behandeld (verkleuringen en/of glans)

Chemische groep	Middel	Samenstelling		Marktnaam (voorbeelden)	Eigenschappen			
		Hars	Oplosmiddel		Penetratie	Hardheid	Oppervlak	Opmerkingen
Polyvinylacetaat	PVAc hars waterdispersie	PVAc homopolymeer	geen; (PVAc gedispergeerd in water)	Bison ⁽¹⁾ , Ponal ⁽²⁾	G	mG	G	O ¹
	PVAc hars	PVAc	aceton, ethanol, tolueen, xyleen	Velpon	S	G	S	O ²
	PVAc hars	co-polymeer PVAc, PVAI, PVC	aceton	Archeoderm	S	G	S	O ³
Acrylaat	Akrylaat hars waterdispersie	co-polymeer MMA/EMA	geen; (co-polymeer gedispergeerd in water)	Primal	G	G	G	O ⁴
	Akrylaat hars	co-polymeer MMA/EMA	aceton, ethanol,	Paraloid B72	S	G	G	O ⁵
Epoxide	Epoxide hars	bisfenol A diglicidieter met harder (amine)	geen	Araldite, Bison - (tweecomp. epoxylijm)	S	zG	G	O ⁶
	Epoxide hars	bisfenol A diglicidieter met harder (amine)	tolueen met ethanol		G	zG	G	O ⁷
Alkyd	Alkyd hars	alkyd verbinding, cellulose-nitraat	aceton	Glyptal	M	G	M	O ⁸
PEG	PEG	Polyethyleen glycol (divers moleculair gewicht)	geen		G	S	S	O ⁹

of opvissen. Door deze factoren is conservatie noodzakelijk. Men spreekt over passieve conservering als de bewaaromstandigheden worden geoptimaliseerd en van actieve conservering als een consolideringsmiddel aangebracht wordt. Hierbij moeten wij we realiseren dat behandeling (impregnatie) met chemische stoffen een zware ingreep is, waarna een natuurlijk object met kunststof opgevuld wordt, wat een aantal ethische vragen oproept.

De middelen die men tegenwoordig gebruikt behoren tot de synthetische stoffen. In de meeste gevallen zijn deze stoffen na uitharding niet te verwijderen. De behandeling is niet reversibel. Het natuurlijke object wordt kunstmatig veranderd. Zijn structuur wordt met "plastic" opgevuld. De belangrijkste ethische vraag is of wij zo'n behandeling wel mogen toepassen.

Het doel van de behandeling is om het object te versterken en te stabiliseren door zijn structuur homogeen te maken. Door deze ingreep wordt het object resistent tegen de milieu-invloeden en kan het object de tijd doorstaan, zonder het risico te lopen van een verdere afbraak. Dit is voor ons het belangrijkste aspect. Inderdaad wordt het natuurlijke object na de chemische ingreep half kunstmatig, maar aan de andere kant wordt het veilig gesteld. Bovendien wordt zijn morfologie niet veranderd, maar wordt alleen de interne structuur met het middel opgevuld en losse delen aan elkaar gekit. De minerale materie van het skelet wordt niet veranderd, slechts de "lege" poriën en zwakke zones worden opgevuld.

Hier moeten wij benadrukken dat consolidatie alleen dan moet gebeuren als het echt nodig is en dat alle behandelingen aan het natuurhistorische object gedocumenteerd moeten worden, om toekomstige behandelingen en eventueel toekomstig, wetenschappelijk onderzoek te vergemakkelijken en mogelijk te maken.

In eerste instantie moeten wij ons op de passieve conservering, dus op de bewaaromstandigheden concentreren en consolidatie behandelingen pas uitvoeren als geen ander reddingsmiddel helpt. In het geval van grote aantallen, van zwakke, gescheurde of op andere manieren beschadigde exemplaren, moet de chemische ingreep onmiddellijk na het opgraven plaatsvinden.

Het belangrijkste doel is het bewaren van het object voor de toekomst. Het is beter het bot of de tand op te vullen met kunststof, dan het in gebroken vorm of in losse stuken, die geen

aanwijzing meer kunnen geven over de morfologie van het geheel, verloren te laten gaan.

Problematiek van consolidatie en consolideringsmiddelen

Een consolideringsmiddel moet gezien worden als het laatste redmiddel om fossielen te kunnen behouden. Door de behandeling wordt de samenstelling van het natuurlijke object veranderd. Het middel voegt bepaalde eigenschappen aan het object toe, waarbij het belangrijkste doel is de verloren cohesie en adhesie binnen in het object terug te krijgen. Na behandeling moeten de objecten verstevigd zijn en de verschillen in mechanisch gedrag binnen het object geminimaliseerd. Met andere woorden, het object moet in die zin homogeen worden. De keuze van het meest geschikte consolideringsmiddel is van groot belang (Shelton, 1984), dus er moeten aan het middel bepaalde eisen gesteld worden. De eisen waaraan het consolideringsmiddel moet voldoen, volgen hieronder:

1 - Penetratie-diepte

Het middel moet het object goed kunnen penetreren. Tijdens de behandeling moeten alle zones binnen het object goed bereikt kunnen worden om homogeniteit te verkrijgen. Als het object slechts gedeeltelijk geïmpregneerd wordt, worden de verschillen in eigenschappen versterkt en wordt de destructie alleen maar versneld. Het middel moet dus volledig doordringen tot de "kern". Van groot belang hierbij is de viscositeit van het toegepaste middel. Hoog viskeuze stoffen kunnen de zeer smalle poriën van de compacta slecht binnendringen.

Maar aan de andere kant resulteert het gebruik van middelen in oplossing in het terugtrekken van het middel naar de oppervlakte bij verdamping van het oplosmiddel. Met behulp van organische oplosmiddelen is het verkrijgen van zeer laag viskeuze vloeistoffen mogelijk. De polymeren zijn in het oplosmiddel werkelijk opgelost en de vloeistoffen kunnen zeer diep penetreren. Echter, bij de verdamping van het oplosmiddel zijn de opgeloste moleculen van de polymeren door het oplosmiddel naar de oppervlakte getrokken. De zo ontstane verrijking van het middel aan de oppervlakte is bekend als het schil-effect (o.a. Rixon, 1976). De oppervlakte is geïmpregneerd, maar de binnenste delen niet, waardoor de verschillen in mechanische en chemische eigenschappen worden vergroot.

Het ideale middel moet goed kunnen doordringen en na impregnatie *in situ* blijven zitten, zoals b.v. een water emulsie of dispersie. In deze vorm zijn de polymeren niet werkelijk opgelost, maar gedispergeerd in water dwz. de moleculen zweven in het water. Tijdens verdampen van het water blijven de moleculen *in situ* en het schilf-effect ontstaat niet.

De behandelingsprocedure kan ook invloed hebben op het uiteindelijke resultaat. Om betere penetratie te verkrijgen kunnen verschillende maatregelen genomen worden, afhankelijk van het soort middel. Men kan b.v. het middel onder vacuüm aanbrengen (Anderson, 1965; Waller, 1986) of om terugtrekking te voorkomen, kan men het verdampen van het oplosmiddel vertragen door het object in folie te wikkelen.

2 - Hardheid en resistentie

Het middel moet de objecten mechanisch verstevigen en moet alle losse delen bij elkaar houden. De behandelde objecten moeten door het middel beschermd worden tegen verdere afbraak en schade. Een belangrijke eigenschap van het middel is het glaspunt, of "glass transition point" (Tg). Het Tg mag niet te laag zijn. Een te laag Tg betekent dat het middel bij het verhogen van de temperatuur begint te vloeien en zijn versterkings-eigenschappen verliest. Ook moet het middel resistent zijn tegen invloeden van chemische stoffen, zoals kooldioxide en stoom.

3 - Stabiliteit

Het middel mag geen veranderingen in structuur en samenstelling ondergaan. De instabiele polymeren kunnen "crosslinken", wat krimpen veroorzaakt en de botten doet beschadigen. Er mogen ook geen verkleuringen aan de oppervlakte ontstaan. Sommige middelen verkleuren, meestal vergelen of verbruinen, onder invloed van licht.

4.- Kleur

De behandelde objecten moeten er natuurlijk uit blijven zien. Het middel moet dus "waterschoon" zijn. Veel stoffen geven een gele of bruine verkleuring aan het object. Dikwijls krijgt de oppervlakte een intensieve glans. Het object ziet er dan heel onnatuurlijk, synthetisch, uit.

5 - Reversibiliteit

Het ideale consolidatie-middel moet reversibel zijn. Het middel moet na lange tijd weer verwijderd kunnen worden om bijvoorbeeld toekomstig moleculair onderzoek mogelijk te maken, of om een nieuwe behandeling met een beter

middel mogelijk te maken. Zulke ideale middelen bestaan helaas nog niet. Alle huidige middelen die voldoen aan de eisen van 1 tot en met 4 zijn irreversibel. Ook middelen die na het afzetten oplosbaar zijn, zijn in de praktijk toch niet te verwijderen uit al die kleine poriën in het bot. Dit moeten wij ons duidelijk realiseren, en ons op een goede conservatie concentreren. Dat betekent het voor de toekomst schadevrij houden van subfossiele objecten.

Het ideale conservatie-middel bestaat niet. De bestaande stoffen voldoen aan slechts enkele van de gestelde eisen maar niet aan alle tegelijk. Hieronder volgt het overzicht van de in de laatste decennia meest toegepaste conserveringsmiddelen.

Harsen, wassen, olie

Al sinds de negentiende eeuw is men bezig met conserveren en consolideren van natuurhistorische objecten. De eerste consolideringsmiddelen behoorden tot de groep van natuurlijke producten zoals harsen, wassen en oliën (o.a. Howie, 1986a; Rixon, 1976; Brokerhof, 1994). Deze stoffen werden op het object aangebracht als bescherm laag tegen invloeden van buitenaf en in het algemeen voor het versterken van het object. Het gebruiken van de natuurlijke stoffen levert echter veel problemen op. Ten eerste vormen deze harsen een voedingsbodem voor allerlei insecten en schimmels (o.a. Rixon, 1976). Het gevolg kan een schimmelinfectie op het object en in de bewaar ruimte zijn. Ten tweede is de kleefkracht van de natuurlijke stoffen zeer gering. Bovendien zijn deze stoffen instabiel en na verloop van de tijd verkleuren ze en worden afgebroken. Daarom zijn voor het consolideren later de kunstharsen toegepast. Deze hebben meestal goede kleefeigenschappen (adhesie) en zijn chemisch zeer stabiel, dus kans op natuurlijke afbraak of degradatie van het middel is kleiner.

Plastieken

De synthetische harsen, plastieken genoemd, bestaan uit op kunstmatige wijze verkregen polymeren. Kunsthars, of plastic, is een gebruikelijke naam voor sommige soorten van synthetische polymeren. De plastieken zijn lichter en sterker dan veel andere stoffen, en kunnen in verschillende soorten en maten geproduceerd worden. Veel van deze stoffen hebben uitstekende kleefei-

genschappen en zijn toegepast als adhesiemiddelen (lijmen). Vanwege hun chemische en fysische eigenschappen zijn de plasticen op grote schaal toegepast in museale technieken (Baker, 1995).

Polymeren zijn chemische verbindingen die ontstaan door additie van gelijksoortige moleculen. De empirische formule van een polymeer is gelijk aan de uitgangsstoffen maar het gewicht is een veelvoud. De uitgangsstoffen voor de polymeren heten monomeren; het proces van additie heet polymerisatie waarbij de naam van de gevormde polymeer afgeleid is van die van de monomeer. Om de monomeren te laten polymeriseren is er een impuls voor de chemische reactie noodzakelijk. Afhankelijk van de soort hars kan dat een chemisch middel zijn (initiator), temperatuursverhoging of bestraling. De polymeren kunnen opgebouwd zijn uit een enkele soort monomeren (homopolymeer) of uit meerdere soorten monomeren (co-polymeer). Een oligomeer is een type polymeer waarin de monomeren al gedeeltelijk gepolymeriseerd zijn, maar de definitieve polymerisatie in een later stadium zal verlopen.

De chemische en fysische eigenschappen van polymeren zijn afhankelijk van verschillende factoren en de combinatie daarvan. Naast de chemische formule, die iets zegt over de chemische samenstelling van een polymeer, is het moleculaire gewicht van belang. Moleculair gewicht is het gemiddeld gewicht per keten in een polymeer. De polymeren met hoger moleculair gewicht zijn harder dan in chemisch opzicht identieke polymeren met een lager moleculair gewicht.

Thermoplastische kunststoffen of thermoplasten

Verzamelnaam voor kunststoffen die bij verwarming zacht (plastisch) en vervormbaar worden zonder dat de chemische structuur verandert. Thermoplasten zijn veelal lineaire polymeren, dus zonder vertakkingen, ontstaan uit monomeren die bifunctioneel zijn, dat wil zeggen, monomeren die slechts op twee plaatsen een binding kunnen aangaan zoals etheen, chlooretheen en propeen. Bekende thermoplasten zijn: polyetheen (PE), polypropeen (PP), polystyreen (PS), polyamide (PA) en polyvinylchloride (PVC).

Thermohardende kunststoffen of thermoharders

Verzamelnaam voor kunststoffen die door een warmtebehandeling producten opleveren die onoplosbaar zijn en niet verweken bij temperatuurverhoging. Zij danken deze eigenschap aan de vorming van dwarsverbanden in het polymeer, ook wel crosslinken of netwerkverbindingen genoemd. Voor de vorming van dwarsverbanden zijn monomeren nodig die trifunctioneel zijn, dwz. die op drie plaatsen een binding kunnen aangaan. Door de dwarsverbanden ontstaat er een driedimensionaal netwerk, dat vrij star is. Bij verwarming kunnen de polymeermoleculen vrijwel niet roteren en evenmin kunnen ze ten opzichte van elkaar bewegen. Het glaspunt, de temperatuur waarbij de polymeer overgaat in een plastische toestand, en ook het verwekingspunt, de temperatuur waarbij de polymeer overgaat in vloeistof, is bij thermoharders niet te bepalen. Als thermoharders zeer heet worden, verkolen ze en vallen uit elkaar. Een van de eerste thermoharders was bakeliet. Tot de meest gebruikte behoren: epoxyharsen (EP), polyesterharsen (UP) en polyurethaan (PUR).

Elastomeren

Rubberachtige materialen, die wat betreft eigenschappen tussen thermoharders en thermoplasten inzitten. Als ze verhit worden, zijn ze niet meer te vervormen, maar ze zijn nog wel elastisch. Aanvankelijk maakte men gebruik van natuurrubber. Later werden ook synthetische rubbersoorten uitgevonden. Bekende elastomeren zijn styreen butadien, siliconenrubber en thermoplastisch rubber.

Na het verschijnen van de synthetische middelen als gevolg van de ontwikkeling van de chemische industrie, zijn deze stoffen breed toegepast ten behoeve van museale technieken en het conserveren van botten. Een overzicht van het gebruik van synthetische polymeren is gegeven door onder andere Rixon (1976), Howie (1984b) en Brokerhof (1994).

Hieronder volgt een overzicht van de tegenwoordig meest gebruikte middelen, niet alleen voor de conservatie en het verstevigen van botten maar ook voor het consolideren van andere natuurlijke materialen als steen en hout die verwerkt zijn in archeologische, architectonische en kunstobjecten. Er zijn veel overeenkomsten in de conserveringsproblematiek van deze materialen. Bot, steen en hout zijn natuurlijke, poreuze

stoffen. Weliswaar vervallen ze onder invloed van verschillende factoren, maar het verstevigen blijft in alledrie de gevallen hetzelfde probleem. Het gebruikte middel moet goed indringen en verstevigen, dus verloren cohesie en adhesie terugbrengen. Bovendien moeten de gebruikte chemische stoffen in alledrie de gevallen zeer stabiel zijn. Het uiterlijk van de behandelde objecten moet onveranderd blijven, dus behandeling mag geen verkleuringen op de oppervlakte veroorzaken. Met andere woorden, de aan het middel gestelde eisen blijven bij alledrie de materialen hetzelfde. Er zijn veel formules en technieken voor het consolideren van steen en hout onderzocht en al toegepast, soms zeer succesvol. Misschien zou hier de oplossing gevonden kunnen worden voor de problematiek van natuurhistorische objecten.

Lijmen

De lijmen in dit overzicht zijn besproken volgens hun chemische samenstelling en werking, zoals manier van afzetten, polymerisatie of andere chemische reactie, en niet volgens hun fysieke eigenschappen (hard, zacht), snelheid van afzetten (momentlijm, secondenlijm, etc.), aantal componenten (een-componentlijm, tweecomponentlijm, enz.), manier van aanbrengen op de te plakken elementen (contactlijm) of de bestemming van de lijm (montagekit, etc.). Hoewel deze adjectieven dikwijls worden gebruikt om een lijm te karakteriseren, zeggen ze in feite niets over de chemische samenstelling van het middel, de aard van de chemische verbinding en het type reactie (polymerisatie). Voor de consolidering zijn juist de chemische eigenschappen van de verbindingen het belangrijkste. De in dit artikel beschreven middelen zijn samengevat in Tabel 1.

Vinyl verbindingen

Tot deze groep polymeren behoren verbindingen met vinylmonomeren ($\text{CH}_2=\text{CH-X}$) als uitgangsstof. Polymeren als polyvinylacetaat, polyvinylacetaal, polyvinylalcohol en polyvinylbutyral behoren tot deze groep verbindingen. Al deze middelen zijn na hun introductie in de jaren '20 toegepast voor het consolideren van natuurhistorische objecten (zie Rixon, 1976 en Wilson, 1965). Volgens Rixon (1976) is polyvinylbutyral, gebruikt voor de productie van Butvar, één van de beste consolideringsmiddelen. Polyvinylacetaal en polyvinylalcohol worden tegenwoordig niet meer toegepast voor museale technieken,

terwijl polyvinylacetaat juist een zeer populair middel is.

Polyvinylacetaatlijm(PVAc)

De uitgangsstof voor de productie van PVAc is vinylacetaat. PVAc heeft zeer goede kleefeigenschappen en wordt toegepast voor de productie van vele lijmsorten. Lijmen op basis van PVAc zijn beschikbaar in twee typen: als dispersie op waterbasis en als oplossing in een organisch oplosmiddel, meestal aceton.

Dispersie lijmen of zogenaamde witte lijmen bestaan uit een kunsthars welke gedispergeerd is in water. Het vaste stof percentage ligt meestal tussen 50 - 65%. Door het onttrekken van het dispersiewater aan de lijm ontstaat een lijmfilm. Dit is een fysisch proces en berust dus niet op een chemische reactie.

Polyvinylacetaat wordt sinds 1932 voor de conservatie gebruikt en is tot op heden een zeer populair middel (Horie, 1987; Wilson, 1965; Elder, 1997; Shelton & Chaney, 1994; Shelton & Johnson, 1995). PVAc is gemakkelijk te bereiden. Het is op grote schaal toegepast voor de conservatie van zowel droge als natte natuurhistorische (o.a. Rixon, 1976) en archeologische objecten (Horie, 1987). PVAc in water is kleurloos en veroorzaakt geen schileffect, maar het kan wel azijnzuur doen ontstaan, dat de carbonaatobjecten kan aantasten (Shelton & Chaney, 1994; Baker, 1995). Een ander nadeel is dat de PVAc dispersie een laag T_g en een lage pH (3,0 - 6,0) heeft. Een groot voordeel is dat het op natte objecten toegepast kan worden. De waterdispersie is niet schadelijk voor de gezondheid, het middel is niet ontvlambaar en het is behalve in het laboratorium ook te gebruiken in huissituaties, zoals in het geval van particuliere collecties.

Polyvinylacetaat waterdispersies zijn de zogenaamde witte lijmen of houtlijmen. Ze zijn in pure vorm verkrijgbaar. Er zijn twee industriële varianten van deze lijmen ontwikkeld: D2 en D3. Lijm D3 voor buiten bevat zgn. vernetters en is in grotere mate vochtbestendig dan lijm met aanduiding D2, houtlijm voor binnen.

PVAc als oplossing in aceton wordt al lang toegepast voor het conserveren van botten. Het in Nederland populaire middel Velpon behoort tot dit soort chemische verbindingen (Broekhuizen *et al.*, 1986). Een voordeel van deze oplossing is dat de objecten duidelijk worden verstevigd. Echter, het veroorzaakt glanzende, verkleurde (vergeelde of verbruinde) oppervlakken. Bovendien ontstaat het schileffect tijdens het

verdampen van de aceton, ook als het verdampen heel langzaam verloopt, bijvoorbeeld wanneer het behandelde object in folie of papier gewikkeld is. Een ander nadeel is dat de aceton licht ontvlambaar is en zeer schadelijk voor de gezondheid (gevaar van inhaleren). De behandeling kan alleen plaats vinden in laboratoriumruimte onder een afzuigsysteem.

Naast deze twee formules werd de PVAc gebruikt als co-polymeer met andere stoffen. Archeoderm bevat PVAc, PVAI (polyvinylalcohol) en PVC (polyvinylchloride) opgelost in xyleen en methyl-isobutylketon. Het materiaal verkleurt op den duur en geeft het behandelde object een donkerder uiterlijk. Toevoeging van polyvinylchloride kan in de loop der tijd HCl (zoutzuur) doen vrijkomen, dat andere objecten kan aantasten en gevaarlijk is voor de museale omgeving. Daardoor is dit middel ongeschikt voor toepassingen bij natuurhistorische objecten.

Acrylaatlijm

Acrylaten is een algemene benaming voor de groep polymeren waarin ten minste één monomeer afkomstig is van acrylzuur, methacrylzuur of een acrylaatesters [$\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$]. De meeste voor de conservatie toegepaste akrylaten behoren tot de co-polymeren. De akrylaten zijn 'water witte' harsen. Ze worden gebruikt in verschillende formules en verbindingen (Keene, 1986).

De akrylaten hebben een zeer brede toepassing in de conservering (o.a. Horie, 1987; Koob, 1981; Robson, 1992). Eén van de toepassingen is het gebruik van monomeren. Monomeren hebben een zeer lage viscositeit (0 - 6 cP). Munnikendam (1967) gebruikte MMA (=methyl methacrylaat) en polymerisatie door radiatie of in combinatie met peroxiden (Munnikendam, 1971, 1972, 1973). De resultaten waren vrij positief, maar door het radicale verloop van de reactie is de uitharding zeer gevoelig voor zuurstof. Dit kan de reactie vertragen of zelfs doen stoppen.

Het nadeel van het gebruik van monomeren is echter dat deze stoffen zeer schadelijk zijn voor de gezondheid. Het radiatieproces is alleen in het laboratorium realiseerbaar. De initiatoren met een hoge reactiviteit zijn explosief bij kamertemperatuur en bovendien kan de uitharding sneller verlopen dan de complete saturatie.

Akrylaten worden veel toegepast in de polymeervorm (Horie, 1987). PBMA (=polybutylmethacrylaat), dat niet vergeelt en oplosbaar is in organische oplosmiddelen.

Het populaire middel - Paraloid B72 - P(EMA/MA) (=ethyl methacrylaat / methacrylaat co-polymeer) is oplosbaar in tolueen en in xyleen en wordt veel toegepast voor conservatie van steen (Butterbaugh & Pigott, 1980; Rossi-Ma-naresi, 1976).

Voor museale technieken wordt Paraloid B-72 veelvuldig gebruikt: voor plakken, verstevigen, vernissen, nummering van objecten etc. De chemische en fysische eigenschappen van deze lijmsort zijn over het algemeen uitstekend. Het belangrijkste nadeel is het noodzakelijke gebruik van een organisch oplosmiddel (zie PVAc), met als gevolg het schileffect en gezondheidsrisico's tijdens de bewerking.

Kumar en Ginell (1995) gebruikten akrylaat co-polymeren voor het verstevigen van Maya kalksteen in Belize. Ze gebruikten verschillende systemen, zoals acrylaatpolymeer in tolueen (Acryloid B-67), acrylaatemulsie in water (Rhoplex (Primal) AC-33) en acrylaat-epoxy in isopropanol / water-oplossing (Neocryl-520 + ERL-4221) waarin de acrylaatpolymeren, die alkali-oplosbaar zijn, reageren middels cross-linking met cyclo-aliphatische epoxyhars ERL-4221. Zo ontstaat een stabiel, in water onoplosbaar product. Phillips (1995) gebruikte ook het systeem akrylaat / epoxyhars wateroplossing. Dit systeem penetreert diep, geeft goede versteviging en resistentie tegen vocht. De acrylaatpolymeer emulsie en acrylaatooplossing in tolueen penetreerden volgens de auteurs in mindere mate in steen.

Akrylaat op waterbasis

De colloïdale dispersie van akrylaten zijn hybriden tussen emulsies en echte oplossingen. Deze dispersies hebben kleinere deeltjes en een lagere viscositeit, waardoor ze een betere (=diepere) penetratie hebben. De pH is neutraal, zodat geen aantasting van het behandelde object optreedt (Koob, 1981). De dispersies en emulsies van akrylaten worden met succes toegepast voor consolidatie van archeologische botten (Koob, 1984). De eigenschappen zijn te vergelijken met PVAc, maar de penetratie van de kleinere "moleculen" - rond 0,1 μ - is dieper.

In het algemeen worden akrylaten zeer positief beoordeeld in de conserveringspraktijken. Paraloid B72 is één van de meest stabiele synthetische middelen die voor conservatie toegepast worden. Akrylaten zijn makkelijk in gebruik, oplosbaar in verschillende oplosmiddelen en geven een goede versteviging. De waterdispersies, zoals Texacryl

en Primal, penetreren vrij goed vanwege hun kleinere deeltjes (Keene, 1986).

Epoxyharslijm

Het epoxidesysteem bestaat uit twee bestanddelen:

- 1) een deel met de epoxidegroep: een ring bestaand uit twee koolstofatomen en een zuurstofatoom: $-C-O-C-$,
- 2) een harder die reageert met de epoxide en de moleculen doet crosslinken.

Er zijn veel modificaties mogelijk, afhankelijk van de soort epoxidegroep en harder. Bovendien zijn toevoegingen mogelijk van verschillend werkende stoffen, zoals: katalysatoren, verdunners en weekmakers. De meeste epoxy's zijn gebaseerd op diglycidylether van bisfenol A (DGEBA). Het is viskeus (=stroperig) of een vaste oligomeer. De benzeenring zorgt er voor dat de hars in korte tijd polymeriseert tot een sterke polymeer. Als de moleculen klein zijn is het middel vloeibaar.

Voor het uitharden bij kamertemperatuur worden alifatische aminen en amides als harders gebruikt. Om een goede versterking te krijgen, moet de crosslinking langzaam verlopen. De uitharding van de epoxyharsen verloopt in twee etappes. Tijdens de reactie tussen de moleculen van de harder en die van de hars verschijnen eerst vertakte macromoleculen, die steeds oplosbaar zijn. In de tweede fase verschijnen netwerkverbindingen, waarbij een onoplosbare stof ontstaat. De in de handel zijnde twee-componenten lijmen behoren tot deze groep verbindingen.

Sinds de jaren '60 werden de epoxyharsen voor het verstevigen van aangetaste steen gebruikt (Domaslowski, 1967, 1970; Kotlik *et al.*, 1983; Munnikendam, 1972; Selwitz, 1992). Dat was te danken aan hun eigenschappen zoals:

- uitstekende hechting op de meeste oppervlakten
- vloeibare vorm
- uitharding bij kamertemperatuur
- ontbreken van ongewenste bijproducten
- zeer goede mechanische eigenschappen na de uitharding
- zeer stabiel
- resistent tegen vele chemicaliën
- breed toepassingsgebied

In veel publicaties worden epoxideverbindingen vergeleken met andere middelen en steeds weer blijkt dat de epoxy's de sterkste producten geven

(o.a. Rossi-Manaresi, 1976; Selwitz, 1992). Maar ook blijkt uit veel studies dat er veel mislukt bij het gebruik van dit soort harsen. Clifton (1984) gaf aan dat de epoxy's de beste resultaten geven bij behandeling van zandsteen en kalksteenpoeder in een sterke monoliet en voor het verharden van kalksteen tegen erosie, veroorzaakt door atmosferisch water met kooldioxide. Maar aan de andere kant bewees hij dat epoxy's niet in kalkblokken doordringen, terwijl andere middelen, zoals alkoxysilaan, dat wel doen.

Rossi-Manaresi (1976, 1981) behandelde zandsteen op de gebouwen in Bologne met epoxyharsen en andere middelen. Na de behandeling bleek dat de epoxide niet goed binnendrong, dat er een schileffect optrad aan de oppervlakte door de hoge concentratie van het middel en dat er verkleuringen optraden. Zeven jaar na de behandeling bleek dat de met epoxy's behandelde stenen het best gestabiliseerd waren, maar dat de verkleuringen blijvend waren. Gedurende de jaren '70 werden een aantal gebouwen in de VS en Europa met de epoxy's behandeld. Iedere keer ontstonden er verkleuringen en het "crust effect". Dat gaf de epoxy's een slechte reputatie als consolideringsmiddel voor steen.

Al deze mislukkingen werden veroorzaakt door de viscositeit van de epoxy's. Deze harsen zijn namelijk zeer stroperig. Het verlagen van de viscositeit door middel van een oplosmiddel heeft het schileffect als probleem. Door deze tegenvallers ging het onderzoek naar de toepassing van de epoxy's in de richting van het verlagen van de viscositeit door het gebruiken van systemen met laag moleculair gewicht (Munnikendam, 1972, 1973; Selwitz, 1992). Ook werd gezocht naar speciale formules van epoxyhars in combinatie met een oplosmiddel, die geen schil-effect veroorzaakten. In de formule van Domaslowski (1967, 1969, 1970) zijn de componenten in het epoxidesysteem zo uitgekozen dat polymerisatie plaatsvond alvorens het oplosmiddel begon te verdampen, zodat het schileffect niet optrad. Uit de literatuur blijkt dat er talloze andere pogingen en experimenten ondernomen zijn om de epoxy's succesvol toe te passen voor het consolideren van steen (voor overzicht Slupik, 1997). Sommige van deze experimenten leverden zeer goede resultaten op (o.a. Kotlik *et al.*, 1983), maar er waren ook mislukkingen (Rossi-Manaresi, 1976, 1981), waarbij de hars onvoldoende in de steen drong.

Epoxyharsen hebben zeer goede eigenschappen. De kleefkracht is uitstekend en de stabiliteit is

goed. Het grootste nadeel van deze harsen is dat, om goede resultaten te verkrijgen, een zeer ingewikkelde procedure toegepast moet worden, zoals b.v. methode van Domasłowski (1967, 1969, 1970). Het is alleen realiseerbaar in een goed uitgerust laboratorium waarin de correcte chemische formules en proporties van middelen kunnen worden voorbereid. Een ander nadeel is het gebruik van organische oplosmiddelen met alle gevaren van dien. Epoxy-verbindingen zijn na het uitharden irreversibel door de vorming van netwerkstructuren. Bovendien zijn deze stoffen prijzig.

Polyethyleen glycol

Polyethyleen glycol (PEG) is een populaire naam voor polyethyleenoxides met een laag moleculair gewicht. Ze zijn gepolymeriseerd uit ethyleenoxide. PEG wordt in wateroplossing dikwijls gebruikt voor consolidatie van nat hout (Horie, 1987; Keene, 1986) en restauratie van natuurhistorische objecten (Geymayer & Gutebier, 1979; Keiler, 1995).

Het hout wordt in gezwollen toestand gefixeerd. PEG wordt door diffusie ingebracht, zodanig dat het hout volledig doordrenkt is met water, zodat het diffusieproces niet door ingesloten lucht wordt bemoeilijkt. De concentratie van PEG moet laag worden gehouden. Door een te hoge concentratie diffundeert het water sneller uit het hout dan dat de veel zwaardere moleculen van PEG erin kunnen dringen. Dan kan het gebeuren dat het hout in het conserveringsbad uitdroogt, met alle nadelige gevolgen van dien. In de praktijk begint men de behandeling meestal met concentraties van 5 - 10% PEG; deze wordt dan geleidelijk tot 60 - 70% opgevoerd. De temperatuur wordt verhoogd tot 70 %. Voor de behandeling gebruikt men eerst de PEG met een laag moleculair gewicht om een goede indringing in de celwanden te verkrijgen. PEG met laag moleculair gewicht kan goed in de celwanden van het hout penetreren, maar het is zeer hygroscopisch. Daarna wordt een PEG met een hoog moleculair gewicht gebruikt. PEG met hoog moleculair gewicht is niet hygroscopisch, dringt wel in de intercellulaire poriën, maar dringt niet in de celwanden (Munnikendam, 1971; Hoffman, 1997). Deze methode werd ook voorgesteld als één van de alternatieven tijdens het analyseren van beschikbare methodes voor de consolidatie van een mammoetstootand (Bouwens & De Jong, 1987) vanwege de overeenkomende structuur van hout en stootand. Beide materialen hebben namelijk een concentrische opbouw. In

de praktijk wordt PEG toegepast voor de stabilisatie van subfossiele botten (Baumgartner & Lanooy, 1982; Walders, 1983), maar dit middel is te hygroscopisch en biedt weinig mechanische versterking.

Polymeren met silicium

Voor het consolideren van aangetaste steen zijn ook polymeren met silicium toegepast. Deze polymeren zijn op basis van silaan SiH_4 en bekend als siliconen.

Horie (1987) en Agnew *et al.* (1987) melden het gebruik van silanen voor het consolideren van zandsteen, en Bradley (1986) voor dat van kalksteen. De meeste resultaten zijn zeer goed voor wat betreft penetratiediepte en versteviging van de steen (Bradley, 1986; Horie, 1987), maar een nadeel is dat deze stoffen de steenoppervlakte doen verkleuren, en dat ze bovendien schadelijk voor de gezondheid zijn (Bradley, 1986; Howie, 1986a, 1986b, 1986c).

De gebruikte silanen voor consolideren van steen behoren tot twee groepen: alkoxy-silanen en silikone-esters. Deze middelen zijn gebaseerd op silaan SiH_4 , waarin een Si-H verbinding is vervangen door de verbinding Si-O. Alkoxy-silanen polymeriseren en vormen water-afstotende polymeren, waarin de waterdruppels niet meer in de steen kunnen penetreren, maar stoom nog wel. De silicoonesters vormen polymeren die niet water-afstotend zijn. De belangrijkste eigenschap van de siliconen is dat deze polymeren een verbinding aangaan met een hydroxyl-groep (OH), en die is overal aanwezig.

Een ander middel met silicium is ethylsilicaat. Lukaszewicz *et al.* (1995) behandelden zandsteen uit Gotland (Zweden) met middelen op basis van ethyl-silikaat, de Steinfestiger OH van de firma Wacker Chemie GmbH of Funcosil OH van de firma Remmers GmbH. De ethylsilicaat reageert door katalyse met atmosferisch-water waarbij er een silica-gel (SiO_2 - aqua) ontstaat als eindproduct van de polykondensatie. Volgens de instructie van Wacker Chemie, zijn voor de optimale vorming van de silica-gel temperaturen tussen +10 en +20°C nodig en een luchtvochtigheid RH van 40%. De volledige polykondensatie en siliciumgel ontstaan na 2 weken. De middelen werden geapliceerd door capillaire zuiging en door spraying op het oppervlak. Volgens de auteurs is de steen na behandeling zeer goed verstevigd en heeft verbeterde eigenschappen zoals mechanische sterkte, en resistentie tegen vocht en vorst.

Eén van de processen van natuurlijke fossilisatie is syllificatie, wat betekent dat de oorspronkelijke substantie waaruit de skeletten zijn opgebouwd door SiO₂ is vervangen dankzij de werking van de geochemische reacties en de circulatie van verschillende stoffen in de lithosfeer. Als resultaat zijn deze fossielen uit SiO₂, het zogenaamde kiezelzuur, opgebouwd. Het zou misschien zeer interessant zijn om dit proces op kunstmatige wijze in het laboratorium te laten verlopen, en de subfossielen met Si-substanties op te vullen. De oorspronkelijke elementen van het bot, calcium-

carbonaat en calciumsulfaat, zouden bijgevolg niet veranderd worden, maar alle poriën zouden met kiezelzuur opgevuld zijn. We zouden dan kunnen spreken van kunstmatige semi-silificatie. Polymeren met silicium zijn echter nog nooit toegepast voor het verstevigen en consolideren van de botten, en het is nog niet bekend hoe de met kiezelzuur opgevulde botten er zouden uitzien en hoe ze zouden reageren op verschillende milieufactoren.

Tabel 2 Middelen gebruikt in Nederland voor het consolideren van subfossiele botten (voorbeeld). Afkortingen: PVAc = polyvinylacetaat; PVAI = polyvinylalkohol; PVC = polyvinylchloride; co-p = co-polymeer

Table 2 Substances used in The Netherlands for the consolidation of subfossil bones (example). Abbreviations: PVAc = polyvinylacetate; PVAI = polyvinylalcohol; PVC = polyvinylchloride; co-p = co-polymer

middel						
	instelling	PVAc waterdispersie	PVAc met organisch oplosmiddel (<i>Velpon</i>) met aceton	Alkydhaars <i>Glyptal</i>) met aceton	Alkydolie(<i>Oxan</i>) steenversteviger	PVAc, PVAI, PVC (co-p) (<i>Archeoderm</i>) met aceton
Nationaal Natuurhistorisch Museum "Naturalis" te Leiden				X		
Teylers Museum te Haarlem						X
Natuurmuseum Rotterdam		X				
Museum te Empel			X			
Oertijdmuseum Ammonietenhoeve te Boxtel					X	
Partikuliere collecties			X			

Alkydharsen

Alkyden zijn specifieke polyesters, gemaakt op basis van fthalaatzuur, glycol en onverzadigde vetzuren. Eén van de middelen op basis van alkyden is Glyptal. Het is kleurloze, aan de lucht drogende vernis die een goede bescherming tegen vocht geeft. Wilson (1965) gebruikte deze stof opgelost in een organisch oplosmiddel voor het satureren van botten. Glypta bevat echter cellulosenitraat dat op den duur instabiel is en vervalst. Bovendien moet het voor het conserveren in een organisch oplosmiddel opgelost worden, wat veel gevaren en problemen met zich meebrengt.

Overige middelen

Naast al deze besproken chemische stoffen experimenteerde men met nog andere chemische verbindingen en formules om de aangetaste poreuze materialen te verstevigen. Echter, de resultaten van deze toepassingen zijn zeer negatief. Eén van de bekende voorbeelden zijn de experimenten met polyurethaan (PUR). De urethaan verbinding ontstaat door reactie van een isocyanaatgroep met een alcoholgroep. PUR wordt geapplied in een organisch oplosmiddel of gedispergeerd in het water. Volgens Auras (1995) en Kumar & Ginell (1995) geeft polyurethaan zeer goede algemene versteviging op het oppervlak, maar penetreert zo slecht dat het is af te raden voor consolidatie doeleinden.

Toegepaste technieken in Nederland

In Nederland bevinden zich zeer omvangrijke particuliere en museale collecties van de resten van Pleistocene zoogdieren. Deze rijkdom aan Pleistocene fossielen heeft Nederland onder andere te danken aan de paleogeografische en paleoklimatologische situatie in het Pleistoceen (zie referenties in Berendsen, 1998). De situatie met consolideringstechnieken en gebruikte substanties in Nederland lijkt op die van andere landen, zoals Groot Brittannië en de Verenigde Staten. Sinds het ontstaan van de collecties is men bezig met conserveren van botten en andere objecten. Het spectrum van gebruikte middelen varieert van vroeger gebruikte natuurlijke middelen tot recente synthetische harsen (Van Veen & Van Zelst, 1996). Er bestaat geen overeenkomst over het toepassen van bepaalde technieken en materialen. De opinies van verzamelaars en conservatoren lopen duidelijk uiteen. Een voorbeeld van deze situatie is de zoektocht naar de geschiktste methode voor het

verstevigen van mammoetstoottanden (Bouwens & De Jong, 1987). Aan de ene kant wordt geadviseerd om niets te doen en zich te concentreren op de bewaaromstandigheden, maar aan de andere kant wordt impregnatie met kunstharsen aanbevolen.

De auteur heeft geen volledig beeld van de consolidering "status quo" in Nederland. Echter, uit gesprekken met sommige verzamelaars en uit verkregen informatie van sommige musea blijkt dat in veel gevallen de subfossielen zijn geïmpregneerd met Velpon opgelost in aceton. Deze methode is eenvoudig toepasbaar en bijzonder snelwerkend. Bovendien zijn de materiaalkosten van deze methode laag, iets wat belangrijk kan zijn in het geval van de omvangrijke collecties in handen van particulieren. Het gaat soms over het behandelen van honderden of duizenden exemplaren, dus over het gebruik van grote hoeveelheden van het middel. Hier ligt het voordeel van Velpon met aceton - het is relatief goedkoop - maar helaas zijn de lage materiaalkosten volgens de auteur het enige voordeel van deze methode. De nadelen zijn al eerder besproken in het gedeelte over chemische stoffen (zie polyvinylacetaat).

In sommige musea werden en worden andere middelen toegepast zoals: alkydhars Glyptal met aceton in "Naturalis" Nationaal Natuurhistorisch Museum te Leiden; co-polymeer Archeoderm in Teylers Museum te Haarlem (vroeger) en Naturalis; alkydolie Oxan in Oertijd Museum te Boxtel en polyvinylacetaat PVAc waterdispersie in Natuurmuseum Rotterdam (Slupik, 2001). Iedereen kiest het middel dat volgens hem het meest geschikt is voor de botten, maar er is niet geëxperimenteerd met de verschillende middelen om hun toepasbaarheid te vergelijken. Bovendien zijn de resultaten van de behandeling niet direct zichtbaar. Soms lijkt het bot na behandeling goed verstevigd, maar verdere degradatie wordt pas na verloop van jaren zichtbaar. In tabel 2 is het gebruik van de consolideringsmiddelen in Nederland samengevat.

In enkele musea concentreert men zich op bewaaromstandigheden. De subfossielen worden bewaard in een geklimatiseerde ruimte waarin de belangrijkste omgevingsfactoren zoals luchtvochtigheid en temperatuur constant blijven om de destructieve werking van schommelingen van de milieu-parameters te voorkomen. In deze instellingen vindt naast klimaatbeheersing ook actieve conservering plaats. De subfossielen worden met lijmmiddelen

behandeld. Eén van de Nederlandse verzamelaars bewaart zijn collectie in "tempex" dozen. Hierdoor worden schommelingen van temperatuur en luchtvochtigheid in het microklimaat rond het bot duidelijk beperkt; tempex heeft immers goede isolerende eigenschappen.

Alle eigenaars van verzamelingen van subfossiele botten zijn het met elkaar over slechts één aspect omtrent het behandelen van hun collecties eens, namelijk het ontzilten. Iedereen beseft dat het zout veel schade aan het bot kan veroorzaken, en probeert dus dat zout te verwijderen. Meestal gebeurt dit door spoelen met leidingwater.

Conclusies

Voor de consolidatie van subfossiele botten zijn heel wat middelen toegepast, maar men is nog steeds op zoek naar methoden die betere resultaten zullen geven. Het is zeer belangrijk dat de gebruikte stoffen voldoen aan de gestelde eisen. Bovendien is de toegepaste applicatie methode van belang. Deze heeft grote mate invloed op de verkregen resultaten.

De problematiek van het bot komt overeen met die van andere poreuze materialen zoals steen en hout. Er is al veel onderzoek verricht om (archeologisch en architectonisch) steen en hout te conserveren, en bij al deze poreuze materialen komt men veel problemen tegen.

Veel toepassingen zijn gebaseerd op een middel dat opgelost wordt in een organisch oplosmiddel om de viscositeit van de gebruikte kunstharsen te verlagen en om een goede penetratie te verkrijgen. Hierdoor ontstaat echter een negatieve werking van deze formule - het schileffect. Het lijkt dan ook logischer om waterdispersies te gebruiken om het ontstaan van het schileffect tegen te gaan. Aan de andere kant vertonen veel van die middelen in een organisch oplosmiddel een zeer goede adhesie. Om deze middelen te kunnen gebruiken voor het impregneren van de poreuze materialen moet men speciale formules ontwikkelen om volledige saturatie te verkrijgen, zoals bijvoorbeeld het gebruiken van mengsels die polymeriseren nog voordat verdamping van het oplosmiddel begint. Deze technieken zijn chemisch en technisch moeilijk uitvoerbaar en alleen realiseerbaar in het laboratorium. Hetzelfde geldt voor het gebruiken van mono-

meren die pas na volledige indringing van het middel polymeriseren door radiatie of door peroxide. Door al deze aspecten is de keuze van het juiste middel bijna onmogelijk en zou eigenlijk door het experimenteel onderzoek bepaald moeten worden.

Het lijkt logisch dat in deze situatie, totdat het 'ideale' middel en toepassingsvoorschrift geïntroduceerd zal worden, de bestaande middelen gebruikt zullen moeten worden. De methode die redelijk goede resultaten blijkt te garanderen, geen gezondheidsrisico's met zich meebrengt en bovendien vrij goedkoop is, is het gebruik van polyvinylacetaat waterdispersie. Dus gewoon houtlijm (D3) verdund met water. Het middel moet na verdunnen echt vloeibaar zijn. Daarna moet het te behandelen object erin gedompeld worden of het middel moet aangebracht worden met behulp van een kwast. Daarna moet het geïmpregneerde object drogen totdat het water volledig verdampt is. Na het impregneren en drogen moeten de objecten in een ruimte met zo min mogelijk temperatuur- en luchtvochtigheidsschommelingen bewaard worden. Dit garandeert redelijk goede resultaten en een goede conditie van dit soort natuurhistorische objecten in de toekomst. Bovendien is deze methode zeer veilig in gebruik. Let wel, dit is geen voorschrift van de auteur, maar niet meer dan zijn persoonlijke mening over een alternatief.

Dankwoord

De auteur wil de volgende personen bedanken: dhr J. van Veen (Teylers Museum te Haarlem) en dhr W. Wildenberg (Nationaal Natuurhistorisch Museum "Naturalis" te Leiden) voor de talloze discussies en suggesties over dit onderwerp, dr J. Reumer (Natuurmuseum Rotterdam) voor het kritisch lezen van het manuscript, en dhr J. van Leeuwen (Natuurmuseum Rotterdam) voor het maken van figuur 1.

Adres van de auteur

ir Andre A. Slupik
Natuurmuseum Rotterdam
Westzeedijk 345
3015 AA Rotterdam
e-mail: slupik@nmr.nl

Literatuur

- Agnew, N., F. Preusser, & J. Druzik, 1987. Strategies for adobe preservation - The Getty conservation institute research program. In: 5th International Meeting of Experts on the Conservation of Earthen Architecture, Rome.
- Anderson, R.M., 1965. Methods of collecting and preserving vertebrate animals. Bull. Nat. Mus. Canada, 69, Biol. Ser. 18. Ottawa.
- Auras, M., 1995. Stone conservation by impregnation with polyurethane. In: Thil, M.J. (ed.). Conservation of Stone and Other Materials. Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congres, Vol. 2: Prevention and treatments.
- Baer, N.S., N. Indictor, J.H. Frantz, & B. Appelbaum, 1971. The effect of high temperature on ivory. Studies in Conservation, 16.
- Baker, M. T., 1995. Synthetic polymers. In: Rose, C.L., C.A. Hawks, & H.H. Genoways (eds). Storage of Natural History Collections: A Preventive Conservation Approach. SPNHC, 1.
- Baumgartner, H., & R. Lanooy, 1982. Eine Methode zur Wassersättigung trockener, fossiler Knochen, Zähne und Hölzer, für die Konservierung mit PEG 6' 000 - 12' 000. Der Präparator, 28, 2.
- Berendsen, H.J.A., 1998. De vorming van het land. Inleiding in de geologie en de geomorfologie. Assen: Van Gorcum.
- Bickley, H.C., F.M. Townsend, 1984. Preserving biological material by plastination. Curator, 27, 1.
- Bouwens, J., & K. De Jong, 1987. Prepareren en conserveren van een mammoetstootand. Natuurhistorisch Cahier, 1. Amsterdam.
- Bradley, S.M., 1986. An introduction to the use of silanes in stone conservation. In: Crowther, P.R., & C.J. Collins (eds). The Conservation of Geological Material. Proceedings of the GCG Conference British Museum (Natural History) London. The Geological Curator, 4, 7.
- Broekhuizen, P. van, C. Heeremans, & G. De Zoeten, 1986. Lijmwijzer. Amsterdam: Chemiewinkel Amsterdam UVA.
- Brokerhof, A., 1994. Opgezet en aangevreten: Inventarisatie van kennis en problemen bij de conservering van natuurhistorische collecties. Centraal Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en Wetenschap, 21, Informatie. Amsterdam.
- Butterbaugh, D. J., & V.C. Pigott, 1980. MASCA mudbrick / adobe conservation interim report. Third International Symposium on Mudbrick (Adobe) Preservation. Ankara.
- Clifton, J. R., 1984. Laboratory evaluation of stone consolidants. In: Brommelle, N.S., E.M. Pye, P. Smith, & G. Thomson (eds). Adhesives and Consolidants. Preprints of the Contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984. London.
- Colbert, E.H., 1965. Old bones, and what to do about them. Curator, 8, 4.
- Domaslowski, W., 1967. Konserwacja kamieni roztworami żywic epoksydowych (Conservation of stone by epoxy resins). Biblioteka Muzealnictwa, B 19 (In het Pools).
- Domaslowski, W., 1969. Consolidation of stone objects with epoxy resins. Monumentum, 4.
- Domaslowski, W., 1970. Conservation of stone and wooden objects. IIC - Congress, New York.
- Elder, A., 1997. Adhesives and consolidants in geological and paleontological conservation: A Wall Chart. In: Shelton, S.Y. (ed.). SPNHC Leaflets. Soc. Pres. Nat. Hist. Coll., 1, 2.
- Galusha, T., 1975. Childs Frick and the Frick Collection of Fossil Mammals. Curator, 18, 1.
- Geymayer, P., & T. Gütebier, 1979. Polyethylenglykole, ihre Chemie und Anwendung in der Präparationstechnik. Der Präparator, 25, 2. Bochum.
- Hähnel, W., 1986. Ausgrabung und Präparation von Elefantknochen in Mexiko. Der Präparator, 32, 2. Bochum.
- Hoffmann, P., 1997. Die Bremer Kogge im 800 000 Liter - PEG - Bad. Zwischenbericht von der Konservierung eines grossen Eichenholtschiffes'. Restauero, Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, 4, Juni.
- Horie, C.W., 1987. Materials for conservation. London: Butterworths.
- Horie, C.W., 1988a. Damage to skin and bones. In: Horie, C.W., R.G. Murphy (eds.). Conservation of the natural history specimens - vertebrates. Manchester.
- Horie, C.W., 1988b. Treatments for deteriorated specimens. In: Horie, C.W., & R.G. Murphy (eds). Conservation of the natural history specimens - vertebrates. Manchester.
- Hounscome, M.V., 1988a. Treatment of specimens for present and future use". In: Horie, C.W., & R.G. Murphy (eds). Conservation of the natural history specimens - vertebrates. Manchester.
- Hounscome, M.V., 1988b. Methods of bone preparation. In: Horie, C.W., R.G. Murphy (eds.). Conservation of the natural history specimens - vertebrates. Manchester.
- Howie, F.M.P., 1978. Storage environment and the conservation of geological material. The Conservator, 2.
- Howie, F.M.P., 1979. Museum climatology and the conservation of paleontological material. In: Bassett,

- M.G., (ed.). Curation of paleontological collections. *Special papers in Palaeontology*, 22.
- Howie, F.M.P., 1984a. Conservation and storage: geological material. In: Thompson, J.M.A. (ed.). *Manual of Curatorship*. London: Butterworths.
- Howie, F.M.P., 1984b. Materials used for conserving fossil specimens since 1930: a review. In: Brommelle, N.S., E.M. Pye, P. Smith, & G. Thomson (eds). *Adhesives and Consolidants*. Preprints of the Contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984. London.
- Howie, F.M.P., 1986a. Conserving and mounting fossils: a historical review. *Curator*, 29, 1.
- Howie, F.M.P., 1986b. Conserving natural history collections: some present problems and strategies for the future.. In: Waddington, J., & D.M. Rudkin (eds). *Proceedings of the 1985 Workshop on Care and Maintenance of Natural History Collections*. Toronto: Royal Ontario Museum.
- Howie, F.M.P., 1986c. Safety considerations for the geological conservator. In: Crowther, P.R., & C.J. Collins (eds). *The Conservation of Geological Material*. Proceedings of the GCG Conference British Museum (Natural History) London. *The Geological Curator*, 4, 7.
- Keene, S., 1986. Some adhesives and consolidants used in conservation. In: Crowther, P.R., & C.J. Collins (eds). *The Conservation of Geological Material*. Proceedings of the GCG Conference British Museum (Natural History) London. *The Geological Curator*, 4, 7.
- Keiler, J.-A., 1995. *Bergung und Präparation pleistozäner Wirbeltierreste*. Restaurierung und Museumstechnik, 12. Stuttgart: Theiss.
- Koob, S. P., 1981. Consolidation with acrylic colloidal dispersions. Preprints of papers presented at the ninth annual meeting of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Philadelphia - Pennsylvania. Washington: American Institute for Conservation.
- Koob, S.P., 1984. The consolidation of archeological bone. In: Brommelle, N.S., E.M. Pye, P. Smith, & G. Thomson (eds). *Adhesives and Consolidants*. Preprints of the Contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984. London.
- Kotlik, P., P. Justa, & J. Zelinger, 1983. The application of epoxy resins for the consolidation of porous stone. *Studies in Conservation*, 28.
- Kumar, R., & W.S. Ginell, 1995. Evaluation of consolidants for stabilization of weak Maya Limestone. In: *Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Preprints International Colloquium, Rome 19 - 21 June 1995.
- Lafontaine, R.H., & P.A. Wood, 1982. The stabilisation of ivory against relative humidity fluctuations. *Studies in Conservations*, 27.
- Lukaszewicz, J.W., D. Kwiatkowski, & M. Klingspor, 1995. Consolidation of Gotland stone in monuments. In: *Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Preprints International Colloquium. Rome.
- Munnikendam, R.A., 1967. Preliminary notes on the consolidation of porous building materials by impregnation with monomers. *Studies in Conservation*, 12, 4.
- Munnikendam, R.A., 1971. *Conservering van houten en stenen voorwerpen*. *Chemisch weekblad*, 14 mei.
- Munnikendam, R.A., 1972. The combination of low viscosity epoxy resins and silikonesters for the consolidation of stone. In: *The treatment of stone*. Proceedings of the Meeting of the Joint Committee for the Conservation of Stone. Bologna.
- Munnikendam, R.A., 1973. A new system for the consolidation of fragile stone. *Studies in Conservation*, 18.
- Phillips, M. W., 1995. Aqueous acrylic/epoxy consolidants. *APT Bulletin*, 26, 2-3.
- Rixon, A.E., 1976. *Fossil animal remains: their preparation and conservation*. London: Athlone Press.
- Robson, M., 1992. Early advances in the use of acrylic resins for the conservation of antiques. In: Allen, N.S., M. Edge, & C.V. Horie (eds). *Polymers in Conservation*.
- Romer, A.S., 1970. *The Vertebrate Body*, 4th ed. Philadelphia: Saunders Company.
- Rossi-Manaresi, R., 1976. Treatment for stone consolidation. In: Rossi-Manaresi, R. (ed.). *The conservation of stone*, 1. Proceedings of the International Symposium, Bologna.
- Rossi-Manaresi, R. 1981. Effectiveness of conservation treatments for the sandstone of monuments in Bologna. In: Rossi-Manaresi R., (ed.). *The Conservation of Stone*, 2. Preprints of the Contributions to the International Symposium, Bologna.
- Schmid, E., 1972. *Atlas of animal bones (for prehistorians, archeologists and quaternary geologists)*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company.
- Selwitz, Ch., 1992. Epoxy resins in stone conservation. *Research in Conservation*, 7. The Getty Conservation Institute.
- Shelton, S.Y., 1984. Conservation of vertebrate paleontology collections. In: Leiggi, P., & P. May (eds). *Vertebrate Paleontological Techniques*, 1. Cambridge: University Press.
- Shelton, S.Y., & D.S. Chaney, 1994. An evaluation of adhesives and consolidants recommended for fossil vertebrates. In: Leiggi, P., & P. May (eds). *Vertebrate Paleontological Techniques*, 1. Cambridge: University Press.

Shelton, S.Y., & J.S. Johnson, 1995. The conservation of sub-fossil bone. In: Collins, C. (ed.). The care and conservation of paleontological material. Oxford: Butterworth-Heinemann.

Slupik, A.A., 1997. Consolidering van subfossiel bot. Literatuuronderzoek en overzicht van de in Nederland gebruikte middelen en methoden. Intern rapport Instituut Collectie Nederland. Amsterdam.

Slupik, A.A., 2001. Passieve en actieve conservering van subfossiele botten in Natuurmuseum Rotterdam. *Cranium*, 18, 1.

Snow, C.E., & T.D. Weisser, 1986. The examination and treatment of ivory and related materials. In: Brommelle, N.S., E.M. Pye, P. Smith, & G. Thomson (eds). Adhesives and Consolidants. Preprints of the Contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984. London.

Veen, J.C. van, & R. van Zelst, 1996. Enquete conservering geologische objecten. Werkgroep Behoud Natuurhistorische Collecties (archief).

Walders, M., 1983. Bergen, Konservieren und Restaurieren pleistozäner Wirbeltierreste. *Der Präparator*, 29, 1. Bochum.

Waller, R., 1986. A view of ethical conservation and mineral specimen falsification. In: Crowther, P.R., & C.J. Collins (eds). The Conservation of Geological Material. Proceedings of the GCG Conference British Museum (Natural History) London. *The Geological Curator*, 4, 7.

Wechsler, K., 1981. Konservierung eines Mammutstosszahnes. *Der Präparator*, 27, 2. Bochum.

Wilson, R.L., 1965. Techniques and materials used in the preparation of vertebrate fossils. *Curator*, 8, 2.