

# Om et Fund af Brushit i danske Middelaldergrave og om Dannelsen af Brushit ud fra Knoglefosfat.

AF

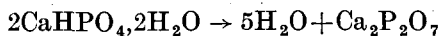
AKSEL TOVBORG JENSEN.

Under Nationalmuseets Ledelse foretoges i Efteraaret 1947 en Undersøgelse af en Række Middelaldergrave, deriblandt Hvide-slægtens, i Sorø Kirke.

I et Par af Gravene fandt Dr. med. KURT BRØSTE en ikke tidligere iagttaget »gipsagtig Udblomstring« af hvide Krystaller paa og ved Skeletdelene. Af Dr. BRØSTE og Professor, Dr. odont. P. O. PEDERSEN fik jeg overladt et violet Skeletfragment med Krystaller i og lidt let, hvidt Pulver af fine Krystaller til Undersøgelse. Begge Dele hidrørte fra Asser Rig og Fru Inges Grav.

Det hvide Pulver opløstes ikke i Vand, men opløstes momentant i lidt fortyndet Saltsyre uden Brusning. Ved tør Ophedning i et lille Reagensglas afgav det Vand og efterlod en fast Rest. Det formodedes derfor at være et vandholdigt Fosfat, ikke Alkalifosfat. Dets Røntgenpulverdiagram var meget smukt og viste sig at være identisk med et Diagram af en velkrystalliseret syntetisk Brushit. De to Diagrammer er vist i Fig. 1. Diagrammet var komplet frit for fremmede Linjer. Pulveret er altsaa temmelig frit for andre krystal-linske Bestanddele. Det er ogsaa værd at lægge Mærke til, at de to Diagrammer er identiske til de fineste Enkeltheder. Kry-stallerne er altsaa ren Brushit, der er ikke Blandingskrystaller af Brushit med det quasi-isomorfe Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Saadanne Blandingskrystaller (eller kemiske Forbindelser) forekommer iflg. HALLA (1), der har døbt dem Ardealit.

Hovedportionen af det løse Krystalpulver blev under Præpara-tionsmikroskop befriet for fremmedudseende, fx. mørke Partikler, vejlet og glødet. Glødetabet var 26,7%. Teoretisk Tab ved Processen:



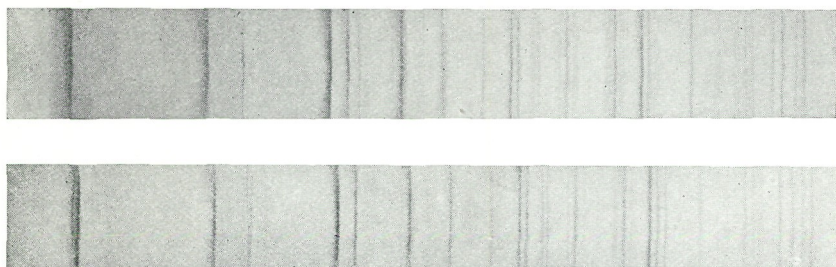


Fig. 1. Røntgenpulverdiagrammer af syntetisk Brushit og Brushit fra Sorø.  
Den yderste Halvdel af Diagrammerne er udeladt.

er 26,2%. Pulveret var altsaa som ventet et særdeles rent Brushit. Som den krystaloptiske Undersøgelse viser, er ogsaa det mere sparsomme og storkrystallinske Materiale, der sad fast i Knoglefragmentet Brushit. Brushit er vistnok ikke tidligere paavist i Danmark.

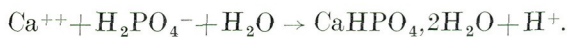
Ud fra vort Kendskab til Kalciumfosfaternes Kemi<sup>1)</sup> kan vi faa et vist Overblik over Omstændighederne ved saadanne Brushitdannelser af Knoglefosfat.

Knoglernes uorganiske Hovedbestanddel er en kolloid Hydroxylapatit. Paa Grund af dens høje Dispersitet kan den kun med nogen Tilnærmelse tilskrives Formlen  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , men Røntgenundersøgelse viser dog, at Formlen med den af Dispersiteten betingede Usikkerhed er Hydroxylapatitens.

Hydroxylapatits Omdannelse til Brushit foregaar paa den Maade, at det gaar i Opløsning i en sur Opløsning efter følgende Ligning:



Hvis nu den dannede Opløsning ved Mætning med Hydroxylapatit er blevet overmættet med Hensyn til Brushit, vil dette skilles ud:



Den sure Opløsnings Brintionkoncentration maa ikke være for høj, da man i saa Tilfælde ikke faar Brushit, men i Stedet det fra Superfosfat kendte Stof  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  som stabilt Slutprodukt.

<sup>1)</sup> Navnlig de af NIELS BJERRUM og Medarbejdere bestemte Opløselighedsprodukter, (2).

Den Syreopløsning, der har bevirket Omdannelsen, har altsaa været ret stærkt fortyndet.

Kun dersom den sure Opløsning er sur af Fosforsyre, kan en væsentlig Del af Hydroxylapatitens Kalcium og Fosfat fældes igen som Brushit. Enhver anden Syre vil kun kunne fælde en mindre Del ud igen.

For at en Omdannelse af Knoglefosfat til Brushit skal finde Sted, maa Syreopløsningen sive langsomt over Knoglen, ellers naas Mætning og Udfældning ikke. Der maa ikke sive for meget sur Væske, for saa opløses Knoglen helt, og derefter opløses den dannede Brushit, sml. Forholdene i mange Mosegrave, hvor Skeletdelene er helt borte. Det er ogsaa i Overensstemmelse med ovenstaaende, at Brushiten i Sorø er fundet i tørre Grave, og at man finder den stærkeste Brushitudskillelse, der hvor Knoglen er tæret stærkest. (Meddelt af Dr. BRØSTE).

De førnævnte Opløselighedsprodukter siger os ogsaa noget om, hvor stærk den virksomme Syre har været, og hvilken Koncentration, den har haft i Opløsningen. De noget vidtløftige Beregninger skal ikke gengives her, kun Resultaterne.

Af Diagrammerne i BJERRUMS Afhandling kan ses, at den mættede Opløsning af Hydroxylapatit i Syre maa have haft pH ca. 4,5 eller derunder, for ved pH = 4 er Omdannelsen mulig, omend med ringe Udbytte. Derimod er den umulig, blot vi kommer op over pH = ca. 4,5.

Heraf kan drages den vigtige Slutning, at en Syre som Kulsyre med  $pK = 6,51$  ikke kan bevirke Omdannelse. Kunde den, vilde Brushit ikke være et saa sjældent Mineral, som det er.

For at en Syre kan bevirke Omdannelse, maa den være væsentlig stærkere, have en  $pK$ -Værdi ikke meget over 4,5, hvis den i en rimelig Koncentration skal kunne bevirke Omdannelsen.

Resultatet af et Par Overslagsberegninger over, hvad der sker, naar tynde Opløsninger af stærk Syre ( $pK < 2$ ) mættes med Hydroxylapatit, skal gengives:

I): 0,01 normal stærk Syre mættes med Hydroxylapatit. pH bliver 4,96. Mætningsgraden for Brushit defineret som Kvadratrodten af Forholdet mellem Ionproduktet og Opløselighedsproduktet bliver kun 0,56. Opløsningen er stærkt umættet. Brushitudskillelse kan ikke finde Sted.

II): 0,05 normal stærk Syre mættes med Hydroxylapatit. pH bliver 4,36. Mætningsgraden 0,82. Opløsningen stadig umættet, men dog langt nærmere Mætning end før.

III): Forsøger man dernæst at beregne Mætningsgraden af Brushit i en 0,2 normal stærk Syre, der er mættet med Hydroxylapatit, finder man det paradoxale Resultat, at den er 0,76, altsaa lidt mindre end før, i Eksempel II. Det skulde saaledes efter BJERRUMS Opløselighedsprodukter være umuligt at omdanne Hydroxylapatit til Brushit ved Behandling med fortyndet stærk Syre. Dette Resultat er imidlertid forkert. Grundene hertil er to:

For det første har vi i sidste Tilfælde med saa koncentrerede Opløsninger at gøre, at BJERRUMS Formler for Opløselighedsprodukterne ikke mere er strengt gyldige.

For det andet refererer BJERRUMS Opløselighedsprodukter til en ved 100° fældet Hydroxylapatit, der vel er kolloidal ligesom Knoglefosfat, men har væsentlig større Partikler, altsaa er tungere opløselig end denne og derfor vanskeligere af Syre omdannes til Brushit.

Det er derfor sandsynligt, at man allerede i Eksempel II vilde faa Brushitudskillelse, dersom den anvendte Apatit var Knogleapatit.

Man kan altsaa sige saa meget, som at Brushitdannelse af Knogler kræver en Opløsning af en ret stærk Syre (pK væsentlig under 5), hvis Normalitet er Størrelsesordenen nogle Hundredele. Nærmere kunde man komme til Tallet ved langvarigt at behandle Knoglefosfat med stigende Koncentration af stærk Syre og se, hvornaar Brushitdannelse indtraadte. Brushitdannelsen kan let eftervises røntgenografisk eller mikroskopisk.

Ud fra det anførte forstaas det, hvorfor Tæring af Skeletdele i sure Omgivelser er en almindelig Proces, Brushitdannelse en meget sjælden. Syren er nemlig kun sjælden stærk nok til at fremkalde Brushitudskillelse men samtidig sparsom nok til ikke at opløse hele Skelettet.

Hvad Syren i disse sjældne Tilfælde har været, er et Problem for Jordbundslæren. Salpetersyre og Fosforsyre fra sur Nedbrydning af dyriske Kvælstof- og Fosforbindelser har været foreslaaet. Desuden Svovlsyre fra svovlkisførende Lag og endelig Humussyre<sup>1)</sup>. Fosforsyre kan der vist ikke være Tale om, dertil indeholder dyrisk Væv for lidt Fosfor. Svovlsyre vil i Koncentrationer, der er højere end 0,026 kunne udskille Gips, naar den mættes med Hydroxylapatit, men kun en nærmere Undersøgelse vil kunne vise, om denne Gipsudskillelse indtræder før Brushitudskillelsen, eller om Svovlsyre vil

<sup>1)</sup> Forskellige mundtlige Drøftelser med interesserede.

fremkalde Udskillelse af Ardealit paa Knoglefosfat, et Problem, der er af Interesse til Forstaaelse af dette Minerals Oprindelse.

Nogle orienterende Forsøg har vist, at den usikre Anvendelse af BJERRUMS Talværdier for Opløselighedsprodukterne paa mere koncentrerede Opløsninger fører til et kvalitativt rigtigt Resultat. Kolloidt Hydroxylapatit fældet ved  $\text{pH} = 9-10$  ved  $100^\circ$  kan ikke omdannes til Brushit ved Behandling med fortyndet stærk Syre, selv ikke ved Behandling med 0,2 normal Saltsyre. En 0,2 normal Saltsyre mættet med denne Hydroxylapatit ved langvarig Rystning giver saaledes, naar den rystes med Brushit næsten momentant en stærk Stigning i pH, en Stigning, der giver sig tydelig til Kende, hvis man har tilsat lidt Bromfenolblaat i Forvejen. Dette betyder, at den med Hydroxylapatit mættede Opløsning har været umættet med Brushit og derfor ikke kan udskille dette Stof.

Paa den anden Side giver affedt Knoglepulver, naar en 0,2 normal Saltsyre mættes dermed, en endnu højere pH-Værdi end den, der svarer til Mætning med Brushit. Knogleapatit kan altsaa, som forudsagt, af moderat fortyndet, stærk Syre delvis omdannes til Brushit,  $100^\circ$ -Hydroxylapatit med sin lavere Gennemsnitsdispersitet og højere Neutralisationsgrad viser sig derimod ikke at kunne.

Nærmere synes det ikke at være muligt at angive Omstændighederne (og Udbyttet) ved Brushitgenesen, saa længe Knogleapatitens Opløselighedsforhold ikke er kendt med samme Nøjagtighed som  $100^\circ$ -Apatitens, indtil videre det eneste, vi ved noget om.

Forholdene kompliceres ved, at Knogleapatiten og andre fysiologiske Kalciumfosfater sandsynligvis er baade kemisk heterogene og dispersitetsheterogene.

Forsøg til Fraktionering af fysiologiske Kalciumfosfater er under Forberedelse her i Laboratoriet, fordi deres Resultater af andre Grunde kan paaregne Interesse.

#### LITTERATUR

- (1): F. HALLA: Z. Krist. 80 (1931), S. 349.  
 (2): N. BJERRUM: Skand. Naturforskersmøde, Helsingfors 1936, p. 344.  
 Selected Papers. Munksgaard, København 1949, p. 245.

## Summary.

In the autumn of 1947 mediaeval brickwork tombs in the church at Sorø, Denmark were examined. In some of the tombs white crystals were found as efflorescences. Larger crystals were found on skeleton fragments.

The crystals were identified as pure Brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by their powder diagram and by chemical analysis. Brushite has not before been found in this country. With BJERRUMS values for the solubility functions of different calcium phosphates in water as a starting point, the mechanism of Brushite formation from bone phosphate is discussed. Calculations show that Brushite cannot be formed by acid from a colloidal apatite similar to BJERRUMS, prepared by precipitation at  $100^\circ$  in alkaline solution. This result was confirmed experimentally. On the other hand formation of Brushite from bone phosphate and very dilute strong acid is possible because the solubility of bone phosphate is higher than that of the colloidal apatite mentioned.

Calculations show that the acid which has caused the Brushite formation in the tombs must have been fairly strong, ( $\text{pK} \leq 4,5$ ) dilute but only moderately dilute, and its solution not present in any excessive quantity. How these conditions, necessary for Brushite formation in the tombs, came to prevail is not easily seen.

*Kemisk Laboratorium.*

*Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole.*

Færdig fra trykkeriet den 23. januar 1950.