

OSLO KATEDRALSKOLES HISTORISKE BOKSAMLING.

Undersøkelse av pigmentbruk i håndkolorert inkunabel og tresnitt med
håndholdt XRF

Mengshoel, Karen





Tittel Oslo Katedralskoles historiske Boksamling. Undersøkelse av pigmentbruk i håndkolorert inkunabel og tresnitt med håndholdt XRF	Rapporttype/nummer NIKU Oppdragsrapport 131/2021	Publiseringsdato 01.11.2021
	Prosjektnummer 1022197	Oppdragstidspunkt 12.10.21-20.10.21
	Forsidebilde XRF-analyse av inkunabel, foto: NIKU	
Forfatter(e) Mengshoel, Karen	Sider 18	Tilgjengelighet Åpen
	Avdeling Konservering	

Prosjektleder Karen Mengshoel
Prosjektmedarbeider(e) Elena Platania
Kvalitetssikrer Susanne Kaun, Elena Platania

Oppdragsgiver(e) Oslo katedralskoles boksamling v/Ernst Bjerke

Sammendrag Oppdraget innebar røntgenfluorescensanalyse av pigmenter i Oslo katedralskoles historiske boksamlings eksemplar av Nürnbergkrøniken fra 1493, og resultatene ble sammenlignet med de fra et håndkolorert tresnitt fra samme tid. I tillegg ble dekoren i innbindingen analysert. Analysene indikerer et kobberholdig blått pigment, kanskje azuritt. Det grønne pigmentet er også kobberholdig, kanskje malakitt eller verdigris. Det mørkerøde og det gule pigmentet gir lite lesning, noe som tyder på at de er organiske. De lyse røde pigmentene er imidlertid ulike i boken og på tresnittet, hhv mønje og sinober. Innpregingen på innbindingen gir lesning på både sølv og gull, og er sannsynligvis zwischgold.

Emneord hhXRF, pigmentanalyse, zwischgold, håndkolorering
--

Avdelingsleder

Kjersti Marie Ellewsen

Innholdsfortegnelse

1	Nøkkelinformasjon	7
2	Bakgrunn og formål	7
3	Metode	8
3.1	Røntgenfluorescensanalyse (XRF)	8
3.2	Utstyr	8
3.3	Opptak	9
4	Analyse: Utvalg, målesteder, funn og tolkning	10
5	Sammenligning av pigmentbruk i bok og tresnitt.....	14
6	Konklusjon	17
7	Referanser	18
8	Vedlegg.....	18

1 Nøkkelinformasjon

Objekt: Oslo katedralskoles historiske boksamlings eksemplar av Nürnbergkrøniken frå 1493
Objekttype: Inkunabel
Materialer: Klutepapir, trykksverte, pigmenter, lær, treverk
Datering: 1493
Utførende: Karen Mengshoel
Tolkning: Karen Mengshoel, Elena Platania
Dato: 12.10.21

2 Bakgrunn og formål

På oppdrag av Oslo katedralskoles historiske boksamling v/ samlingsforvalter Ernst Bjerke har NIKU utført håndholdt røntgenfluorescensanalyser (XRF) av pigmentene i en håndkolorert utgave av en trykt bok fra 1493. Formålet var pigmentidentifikasjon for å kunne danne et sammenligningsgrunnlag for lignende bøker, da slike analyser primært er utført på illuminerte manuskripter tidligere, ikke håndkolorerte trykte bøker (inkunabler). I tillegg ønsket oppdragsgiver å sammenligne resultatene med de fra et håndkolorert tresnitt fra samme forlag. Videre ønsket oppdragsgiver å analysere dekoren på innbindingen for å avklare om innpregingen var dekorert med gull, sølv eller sort pigment, noe som har vært diskutert over lengre tid.



Figur 1: hhXRF-undersøkelse av innpreging på bokens innbinding



Figur 2 Håndkolorert trykk. Folio 1, verso

3 Metode

3.1 Røntgenfluorescensanalyse (XRF)

Røntgenfluorescensanalyse (XRF) er en metode for grunnstoffanalyse. Med håndholdt XRF kan grunnstoffer med atomnummeret mellom magnesium og uran i målefelt på 3 og 8 mm diameter detekteres. Håndholdt XRF kan anvendes direkte på undersøkelsesobjektet, og metoden er ikke-destruktiv. XRF kan ikke brukes til å identifisere kjemiske forbindelser.¹

Håndholdt XRF-analyse kan gi et kvantitativt resultat dersom det undersøkte materialet er homogent og foreligger i uendelig tykkelse, det vil si at det undersøkte materiale er minst så tykt som detekteringsdybden. Detekteringsdybden varierer med grunnstoffsammensetningen og materialets tetthet, og kan være fra noen mikrometer til flere millimeter.

XRF-apparatet måler hele strukturen. Om flere materialer ligger lagvis over hverandre, gir ikke analysemetoden svar på hva som ligger i hvilket lag. Dette må gjøres gjennom tolkning.

Identifikasjon av materialene baseres på de detekterte grunnstoffene, informasjon om farge og lagstruktur samt kunnskap om historisk bruk av pigmenter.

3.2 Utstyr

Utstyr: Håndholdt XRF - NITON XL3t GOLDD+
Silisium driftdetektor, 50kV/200µA Ag-x-ray tube, 8/3 mm spott størrelse

Software: NITON Data Transfer Version NDT_REL_8.2

¹ (Pinna 2011: 210)

3.3 Opptak


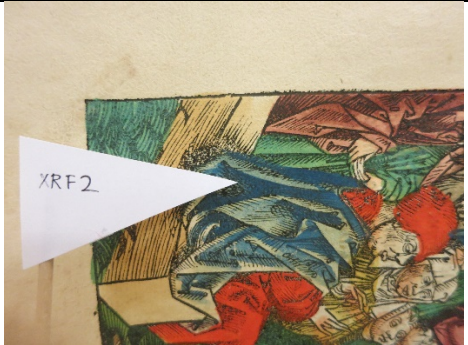

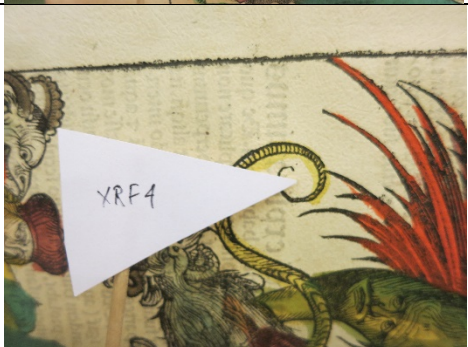
Alle målepunkter ble målt i programmet «Mining», som benytter seg av fire filterinnstillinger med forhåndsinnstilt spenning.

Innstillinger i «Mining»: Main: Al/Fe-filter, 50kV/maks. 40 μ A; low: Cu-filter, 20kV/ maks. 100 μ A; high: Mo-filter, 50kV/maks 40 μ A; light: ingen filter, 8KV/ maks 200 μ A

Det ble målt i 20 sekunder per filterinnstilling med målepunkt på 3 mm i diameter. Målingene ble utført direkte på overflatene, og ved hjelp av stativ


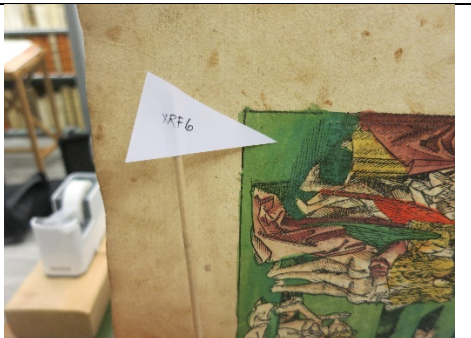
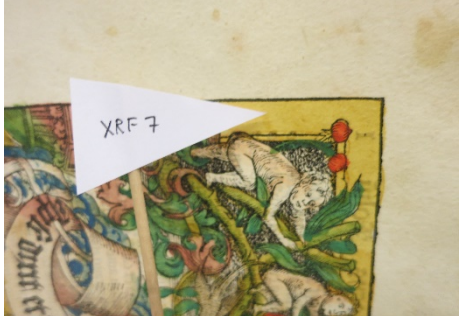
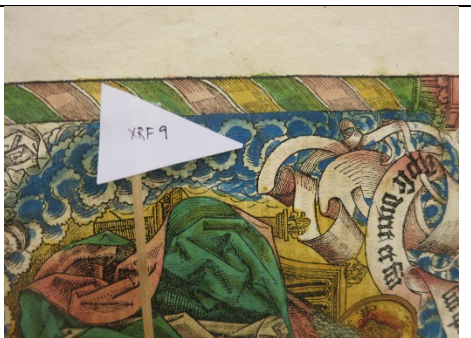
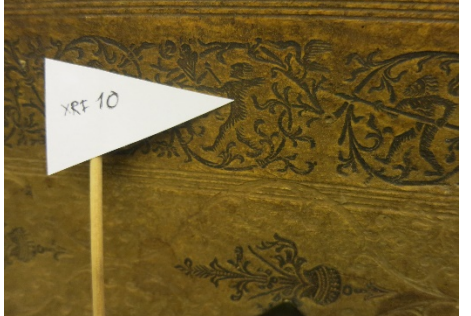
Den undersøkte boksen (og tresnittet?) ble støttet bakfra med etafoam, et material som ikke inneholder detekterbare stoffer. Dette ble gjort for å unngå at bakenforliggende materialer skulle forstyrre målingene.

4 Analyse: Utvalg, målesteder, funn og tolkning

Prøve- numm er	Plassering/ farge	Detekterte grunnstoffer (Tydelige funn uthevet)	Tolkning	Foto prøvested
XRF 1	Grønn folio 262	Pb, Cu , Mn, Ca, K, P, Si, Cl, S	Kobberbasert grønt pigment.	
XRF 2 (hånd- holdt og der- med noe upre- sis)	Blå folio 262	Pb, Cu , Fe, Ca, K, Al, Si, S	Kobberbasert blått pigment. Kanskje azuritt ² CuCO ₃ Si og K er indikasjon på ultramarin, så blåfargen kan være en blanding av disse pigmentene.	
XRF 3	Rød, lys folio 262	Pb , Cu, Mn, Ca, P, Si, Cl, S, As	Rødt blypigment, mønje ³ Pb ₃ O ₃ , kanskje blandet med realgar. Kobber (Cu) kan være forurensing fra nærliggende grønt område.	
XRF 4	Gul folio 262	Ingenlesning/ feil	Ingen data.	


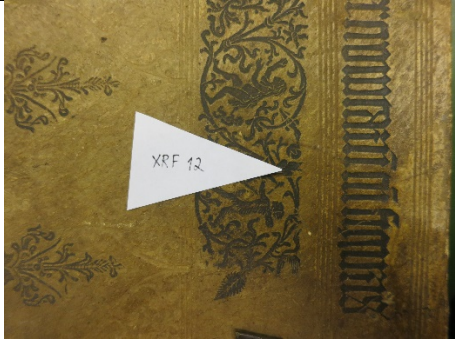


² (Eastaugh et al 2004: 51)

³ (Eastaugh et al 2004: 189)



XRF 5	Rød folio 262	Pb, Fe, Ca , K , Al, P, Si, Cl, S	Ingen karakteristisk grunnstoff funnet. Muligens organisk fargestoff, utfelt på kritt (Ca) eller gips (Ca, S). Kalium (K) og aluminium (Al) kan komme fra fyllstoffet.	
XRF 6	Grønn folio 265 ultima etas mundi	Pb, Cu , Ca, K, P, Si, Cl, S	Grønt kobberpigment,	
XRF 7	Gul folio 1	Ca , K, Si, Cl, S	Ingen karakteristisk grunnstoff. Trolig organisk gul av vegetabilsk opprinnelse. Kalsium kommer sannsynligvis fra kritt brukt som medium for fargestoff ⁴	
XRF 8	Referanse papir/blekk	Ingen lesning/ feil	ingen data	
XRF 9	Foilo 1 verso	Pb, Zn, Cu , Fe, Ti, Ca, Al, Si, Cl, S	Kobberbasert blått pigment. Kanskje azuritt ⁵ CuCO ₃ Si og K er indikasjon på ultramarin, så blåfargen kan være en blanding av disse pigmentene.	
XRF 10	Sort Stempel innbinding figur	Ag , Au , Ti, Ca, K, Al, Si, S, Zn	Sølv og gull, mest sannsynlig zwischgold (laminat av sølv og gull) Svært svak lesning, men siden både gull og sølv brukes i svært små	

⁴ (Eastaugh et al 2004: 361)

⁵ (Eastaugh et al 2004: 51)

			mengder er dette som forventet.	
XRF 11	Referanse innbinding	Ti, Ca, K, Si, Cl, S, Zn		
XRF 12	Sort Stempel innbinding blad	Ag, Au, Ca, K, Al, P, Si, S, Zn	Sølv og gull, mest sannsynlig zwischgold (laminat av sølv og gull) Skjellgull eller legering er mindre sannsynlig. Svært svak lesning, men siden både gull og sølv brukes i svært små mengder er dette som forventet.	
XRF 13	Grønn tresnitt	Cu, Fe, Ca, K, S	Grønt kobberpigment	
XRF 14	Blå tresnitt	Cu, Fe, Ca, K, Al, Si, S	Kobberbasert blått pigment. Muligens azuritt ⁶ CuCO_3	

⁶ (Eastaugh et al 2004: 51)

XRF 15	Gul tresnitt	Fe, Ca, K, Al, P, Si, S	Ingen karakteristisk grunnstoff. Trolig organisk gul av vegetabilsk opprinnelse, muligens utfelt på gips (Ca, S) eller kritt (Ca) ⁷ Aluminium, kalium og svovel kommer sannsynligvis også fra fyllstoffet.	
XRF 16	Rød tresnitt	Hg, Pb, Ca, K, P, Si, S	Tilstedeværelse av kvikksølv og svovel tyder på sinober. ⁸ HgS, kanskje iblandet et blypigment (Pb), trolig mønje.	
XRF 17	Referanse papir og blekk bok.	Ingen lesning/ feil		
XRF 18	Referanse ethafoam	Ca		

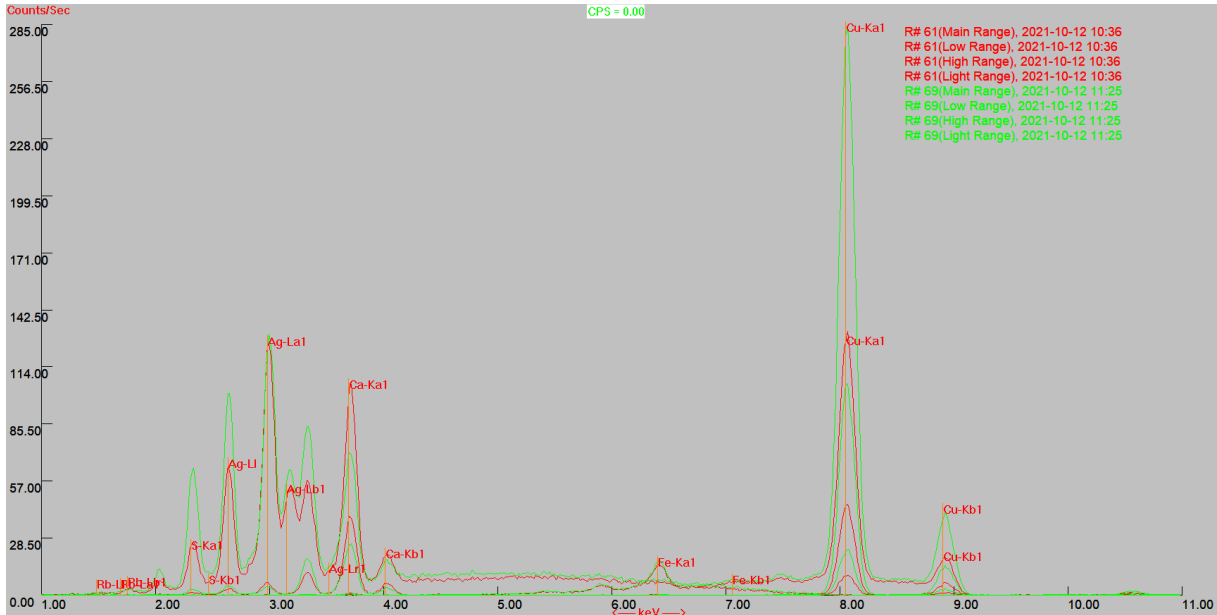
⁷ (Eastaugh et al 2004: 361)

⁸ (Eastaugh et al 2004: 194-197)

5 Sammenligning av pigmentbruk i bok og tresnitt

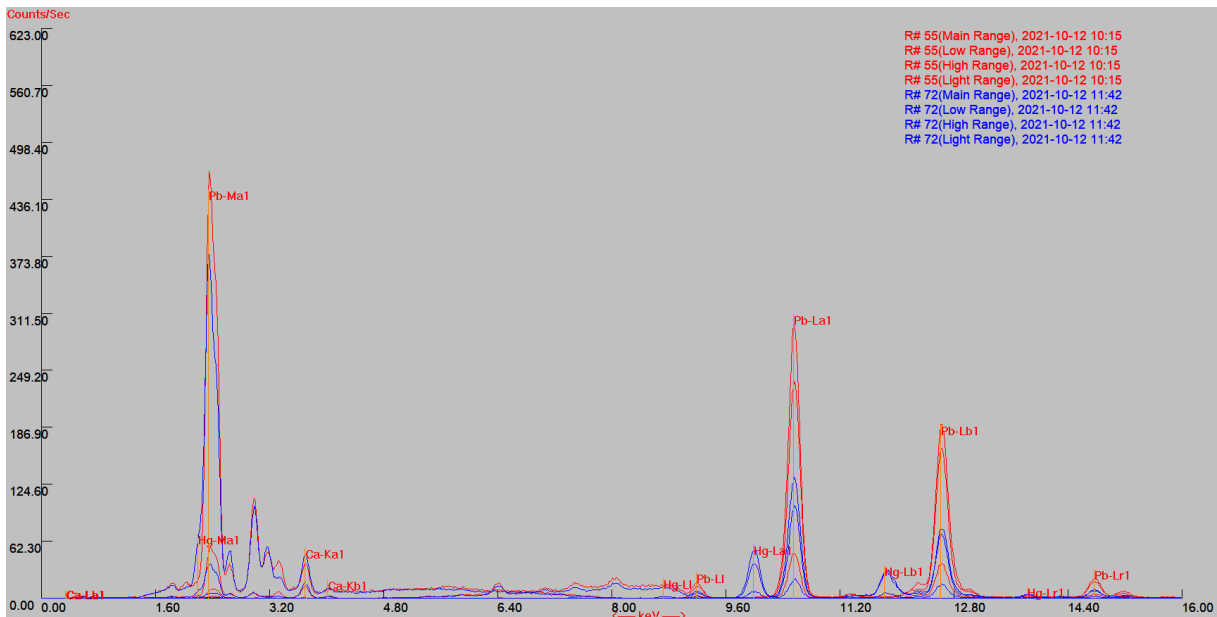
For å sammenligne pigmentbruk i boken med pigmentbruk i tresnittet, er spektrene av målinger på samme farger lagt over hverandre. På den måten kan variasjoner i grunnstoffsammensetninger identifiseres.

XRF 13 (grønn i tresnitt) og XRF 6 (grønn i bok) består av de samme elementene, men XRF 6 har noe mer Ca og XRF 13 har noe mer Cu. I begge er det brukt et grønt kobberpigment, men den grønne malingen i tresnittet har noe mer iblandet fyllstoff (kritt (CaCO₃) eller gips (CaSO₄)).



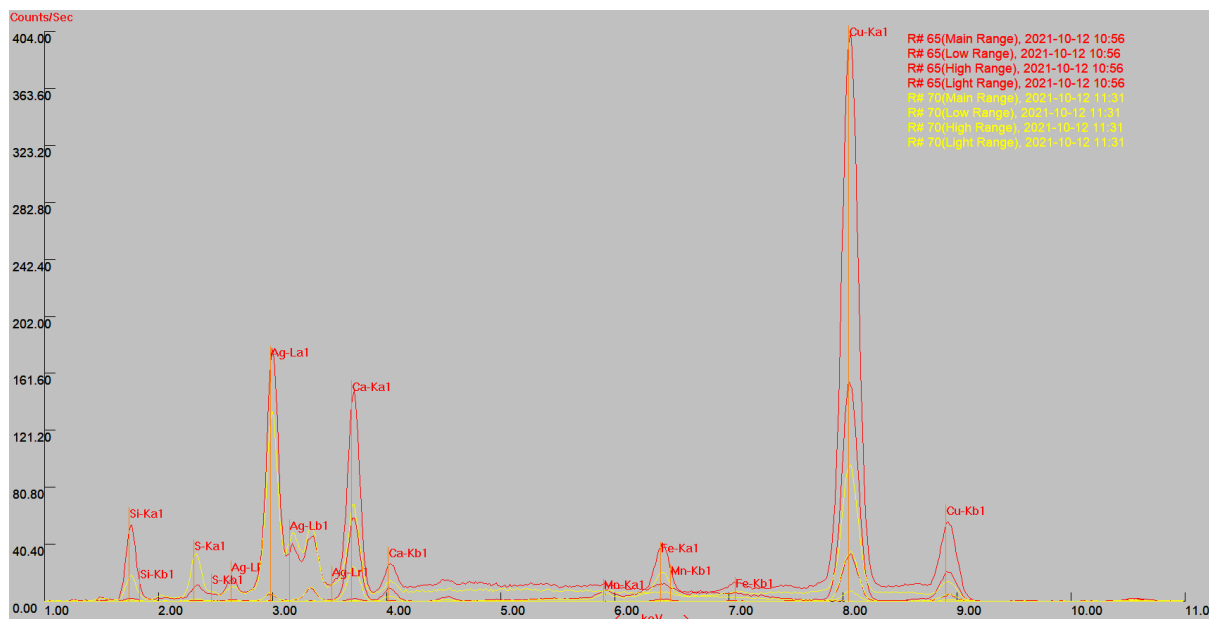
Figur 3: XRF 6 grønn fra bok i rødt. XRF 13 grønn fra tresnitt i grønt

Den røde malingen i bok og tresnitt er ulik. I XRF 3 fra boka er det mer bly (Pb) enn i XRF 16 fra tresnittet, og i tresnittet er kvikksølv (Hg) tilstede, noe som ikke er påvist i boken. Dette tyder på at det røde pigmentet brukt i boka er mønje (Pb₃O₄) og det i tresnittet er sinober (HgS), kanskje blandet med mønje



Figur 4: XRF 3 rød på bok i rødt og XRF 16 rød fra tresnitt i blått.

Begge blå, både i boken og tresnittet er kobberbasert blått pigment, kanskje azuritt. Tilstede er også kalsium (Ca). Dette kan være fra gips (CaSO_4) eller kritt (CaCO_3) som fyllstoff til malingen. Silisium kan sammen med kalium (K) være indikasjon på at pigmentet er iblandet ultramarin.



Figur 5 XRF 9 blå fra bok i rødt spekter. XRF 14 blå fra tresnitt i gult spekter.

Mørkerødt og gult gir lite lesning utover referansen fra papiret og trykksverten. Disse pigmentene er sannsynligvis organiske. De er imidlertid godt bevart siden de har vært beskyttet mot lys.

Små mengder av silisium (Si) er å finne i alle målingene. Dette kan være fra kaolin som er brukt til som fyllstoff i produksjonen av papiret.⁹ Fosfor (F) er også tilstede i alle målingene, og kan komme fra kollagen. Dette kan være en indikasjon på at papiret er behandlet med gelatin i produksjonen.

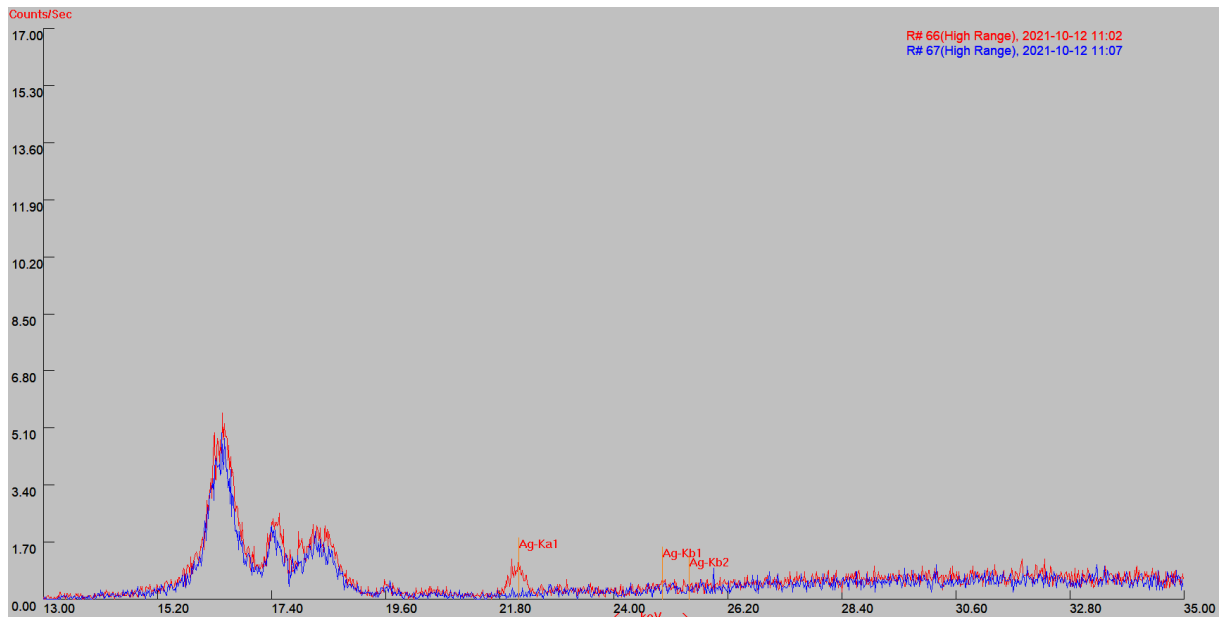
Mangan (Mn), sink (Zn), jern (Fe) og kobber (Cu) er tilstede i alle målingene. Dette kan komme fra trykksverten (jerngallusblekk) enten i teksten på baksiden eller i selve illustrasjonen. I målingene fra innbindingen er også sink tilstede. Dette kan tyde på at dette blekket inneholder vitriol (FeSO_4) fra en annen kilde¹⁰ enn trykksverten i papiret, både i tresnittet og i boka.

Cl sammen med Br er tilstede i flere av målingene. Dette kommer sannsynligvis fra salter som naturlig forekommer i vannet brukt i produksjonen av papiret.

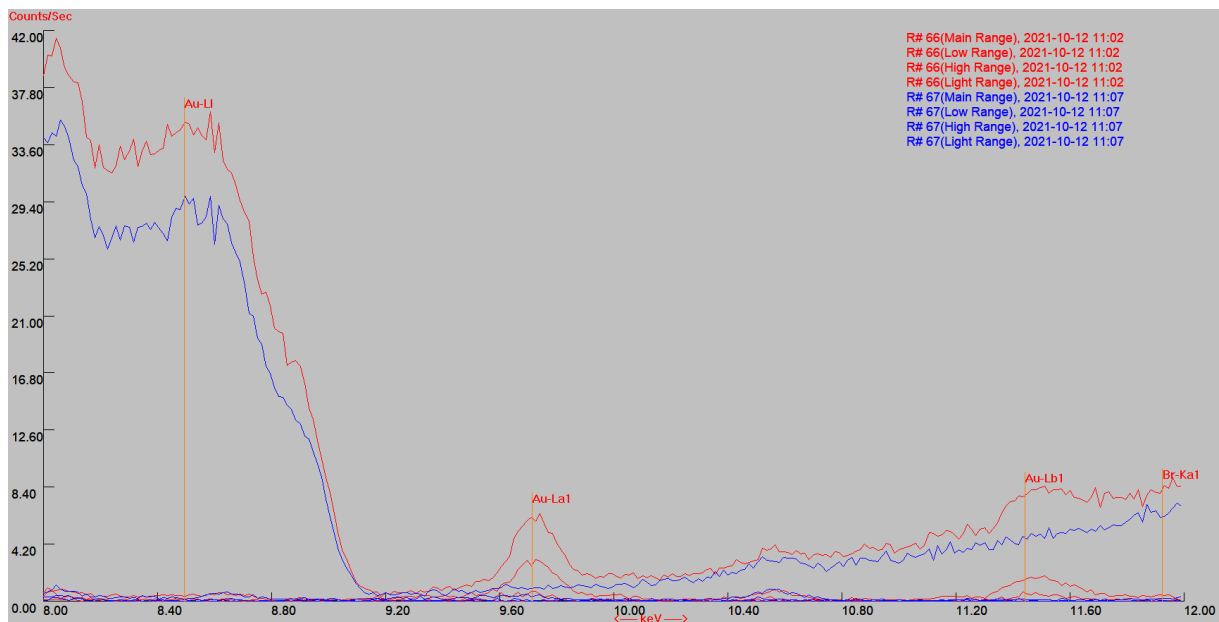
⁹ (Hajji et al. 2016)

¹⁰ Vitriol utvinnes fra gruve. Elementsammensetningen kan brukes til å bestemme opprinnelsessted. (Hahn 2010)

Dekoren på innbindingen gir lesning på sølv (Ag) og gull (Au). Dette tyder på at dekoren er lagt i gull og sølv, enten som legering eller som zwischgold, der et tynt lag gullfolie er presset sammen med sølvfolie. At den nå fremstår svart kommer av at sølvet er korrodert. Gull- og sølvfolier er meget tynne, og den svake signalstyrken er som forventet.



Figur 6 Innpreging i rødt, referanse i blått. Så mengder sølv (Ag) påvist.



Figur 7 XRF 10 fra innpreging i rødt, XRF 11 referanse fra innbinding i blått. Små mengder gull (Au) påvist.

6 Konklusjon

Gult pigment er sannsynligvis et organisk pigment, og kalsium er trolig fra fyllstoffet til det organiske fargestoffet. Fargestoffet er sannsynligvis av vegetabilsk opprinnelse.

Grønt pigment gir lesning på kobber både på tresnitt og i bok. Det finnes flere grønne, kobberholdige pigmenter, så det kan ikke trekkes noen definitiv konklusjon. Kobberholdige grønne pigmenter som var i bruk i perioden er malakitt og verdigris, og disse kan trekkes frem som sannsynlige pigmenter. I det grønne i tresnittet ser det ut til at malingen er iblandet noe mer fyllstoff.

Blått pigment gir også lesning på kobber både på tresnitt og i bok. Dette kan være azuritt. Pigmentet kan være iblandet noe ultramarin både i boka og på tresnittet.

Mørk rødt felt i boken gir ingen lesning. Dette er sannsynligvis en organisk rød av vegetabilsk opprinnelse som ikke lar seg påvise med XRF.

Lys rødt (oransje) pigment i bok og tresnitt er ulike. I boka gir målingen lesning på bly, noe som tyder på at blyrødt (mønje) er pigmentet som er brukt. På tresnittet gir målingen i tillegg lesning på kvikksølv, noe som indikerer sinober. Sinober kan være blandet med noe mønje, da målingen også gir lesning på bly. Dette er den eneste tydelige ulikheten mellom bok og tresnitt som er påvist i denne undersøkelsen.

Sort innpreging på innbindingen på boken gir lesning på både gull og sølv. Dette tyder på at det sorte vi ser er korrodert sølv som originalt har vært laminert sammen med gull (zwischengold) eller eventuelt i en legering. Her gir lesningen på sink også en indikasjon på at trykksverten på innbindingen er av en annen opprinnelse enn den på papiret.

7 Referanser

Hahn, O. 2010. Analyses of Iron Gall and Carbon Inks by Means of X-ray Fluorescence Analysis: A Non-Destructive Approach in the Field of Archaeometry and Conservation Science. *Restaurator*, vol 31. 2010

Hajji L., et al. 2016. Artificial aging papier to assess long-term effects of conservative treatment. Monitoring by infrared spectroscopy (ATR-FTIR) X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Microchemical journal*, volume 124. Elsevier 2016

Pinna, D. M. Galeotti, R. Mazzeo. 2011. *Scientific examination for the investigation of paintings: a handbook for conservator-restorers*. Centro Di

Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. Siddall, R. 2004. *Pigment compendium. Optical Microscopy of Historical Pigments*. Oxford

Kühn, H., Roosen-Runge, H., Straub, R. E., Koller, M. 1984. *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken. Farbmittel, Buchmalerei, Tafel- und Leinwandmalerei*. Bind 1. Stuttgart

8 Vedlegg

Tabell med registrerte grunnstoffer. Oransje viser en tydelig lesning. Gult viser kun en svak lesning

SAMPLE	Ag	Hg	Au	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Al	P	Si	Cl	S
xrf 1 grønn	0	0	0	0,104	0	14,727	0,12	0,048	0	7,49	2,401	0	1,099	1,176	3,591	3,501
xrf 2 blå	0	0	0	0,158	0,061	19,51	0,344	0,043	0,09	7,216	2,043	1,871	0	22,111	0,103	3,106
xrf 3 oransje	0	0,025	0	18,005	0,015	0,051	0	0,084	0	1,244	0,95	0	1,948	2,858	1,234	33,904
xrf 5 rød	0	0	0	0,165	0,031	0,136	0,374	0	0	17,384	21,147	11,791	1,21	1,924	0,129	31,833
xrf 6 grønn	0	0	0	0,057	0	15,422	0,167	0,061	0	8,667	3,271	0	1,374	1,544	3,558	5,076
xrf 7 gul	0	0	0	0,008	0,02	0,061	0,297	0,068	0	20,246	1,178	2,621	0	3,725	0,766	7,11
xrf 9 blå	0	0	0	0,136	0,084	24,768	0,329	0,044	0,117	6,29	1,215	2,389	0	21,377	0,204	1,016
xrf 10 stempel innbinding	0,009	0	0,02	0,003	0,002	0,007	0,015	0	0,011	1,952	1,009	0,224	0,709	1,225	0,36	2,459
xrf 11 referanse innbinding	0,001	0	0	0,004	0,005	0,013	0,012	0	0,012	1,542	1,141	0,108	0,15	1,012	0,474	1,458
xrf 12 stempel innbinding	0,027	0	0,037	0,002	0	0	0	0	0,007	1,262	1,006	0,233	0,979	1,311	0,176	3,057
xrf 13 grønn	0	0,019	0	0,1	0	25,01	0,085	0,038	0	4,149	4,218	0	1,67	0,759	4,224	8,901
xrf 14 blå	0	0	0	0,1	0,025	14,129	0,417	0,052	0,088	6,636	3,523	3,438	0,668	17,229	0,282	8,737
xrf 15 gul	0	0	0	0,03	0,015	0,172	0,297	0,146	0	13,13	12,371	8,728	2,437	4,813	1,47	21,817
xrf 16 oransje	0	4,252	0,065	12,817	0,067	0,07	0,05	0,107	0	3,226	0,389	1,205	4,27	3,223	2,83	48,392

Norsk institutt for kulturminneforskning er et uavhengig forsknings- og kompetansemiljø med kunnskap om norske og internasjonale kulturminner.

Instituttet driver forskning og oppdragsvirksomhet for offentlig forvaltning og private aktører på felter som by- og landskapsplanlegging, arkeologi, konservering og bygningsvern.

Våre ansatte er konservatorer, arkeologer, arkitekter, ingeniører, geografer, etnologer, samfunnsvitere, kunsthistorikere, forskere og rådgivere med spesiell kompetanse på kulturarv og kulturminner.

www.niku.no

NIKU Oppdragsrapport 131/2021

NIKU hovedkontor
Storgata 2
Postboks 736
Sentrum
0105 OSLO
Telefon: 23 35 50 00

NIKU Tønsberg
Farmannsveien 30
3111 TØNSBERG
Telefon: 23 35 50 00

NIKU Bergen
Dreggsallmenningen 3
Postboks 4112
Sandviken
5835 BERGEN
Telefon: 23 35 50 00

NIKU Trondheim
Kjøpmannsgata 1b
7013 TRONDHEIM
Telefon: 23 35 50 00

NIKU Tromsø
Framsenteret
Hjalmar Johansens
gt. 14
9296 TROMSØ
Telefon: 77 75 04 00