

# Håndholdt XRF som dokumentasjons- og undersøkelsesmetode ved fargeundersøkelser av interiører

## Sammendrag

Artikkelen drøfter om det er mulig å benytte data fra håndholdt XRF (hhXRF) til å detektere og lagbestemme grunnstoffer i stratigrafiske avdekninger (fargetrappet) av malingslag i historiske interiører. For å undersøke dette ble det valgt tre fargetrappet fra 1700-talls interiører. Målingene ble utført med et håndholdt instrument av typen Niton XL3t GOLDD+. Artikkelen presenterer resultatene av målingene og sammenligner et utvalg av disse med resultater fra SEM-EDS utført på tverrsnitt av malingsprøver. Ut i fra dette diskuteres muligheter og begrensinger ved metoden. Studien tyder på at metodikken som ble benyttet fungerte. Resultatene viste at det var mulig å identifisere pigmentene i de ulike malingslagene med hhXRF. Det argumenteres for at hhXRF kan erstatte pigmentanalyse med SEM-EDS på tverrsnittprøver i flere tilfeller, særlig ved undersøkelse av de eldste malingslagene, men at det også kan være nødvendig å supplere med andre analysemetoder avhengig av problemstilling.

## Nøkkelord

*Håndholdt XRF, fargeundersøkelse, pigmentanalyse, flerlagsstrukturer*

Susanne Kaun

*susanne.kaun@niku.no*

Hanne Moltubakk Kempton

*hanne.kempton@niku.no*

*Konservatorer ved Norsk institutt for kulturminneforskning (NIKU)*

## Introduksjon

Grunnstoffanalyse med håndholdt røntgenfluorescensanalyseinstrument (hhXRF) har blitt en velkjent metode innen konservering og benyttes av stadig flere institusjoner og museer. Som navnet gir uttrykk for, bruker hhXRF fenomenet røntgenfluorescens for å identifisere grunnstoffer i et materiale.<sup>1</sup> Instrumentet anvendes blant annet til identifisering av metallegeringer, analyse av keramikk og til pigment- og blekkanalyse på malerier og historiske dokumenter (Shugar og Mass et al. 2012-a). Instrumentet er enkelt å anvende, og målingene kan utføres

direkte på objektet uten at materialet tar skader av undersøkelsen. Norsk institutt for kulturminneforskning (NIKU) har siden 2013 testet om instrumentet er anvendbart ved fargeundersøkelser av historiske interiører. Denne artikkelen formidler erfaringer og kunnskap fra dette arbeidet og fokuserer på bruk av hhXRF til pigmentanalyse på stratigrafiske avdekninger av malingslag (heretter kalt fargetrappet).<sup>2</sup> Fargetrappet på interiørelementer består ofte av svært mange malingslag, og disse kan undersøkes trinnvis. Erfaringene fra vår studie har overføringsverdi til pigmentanalyse av komplekse lagstrukturer på andre malte objekter.

En fargeundersøkelse bør gjøres på en systematisk måte for å skaffe kunnskap om en bygnings farge- og dekorasjonshistorikk ved å undersøke bygningens over-

flater, sette disse i relasjon til hverandre og datere de ulike malingslag ved å knytte disse til ulike kjente historiske hendelser i bygningen, eller til kunnskap om anvendte materialer og når disse ble brukt (Solberg et al. 2014, 12). Materialene som undersøkes er hovedsakelig oljemaling, limfarge og moderne maling på tre, lerret eller mur. Ut over studiet av stratigrafi, samt overflatens farge, struktur og dekor ønsker vi ofte å vite hvilke pigmenter som er brukt. Ulike pigmenter har vært i bruk til ulike tider, og identifisering av pigmenter kan derfor være til hjelp ved datering. I tillegg kan kjennskap til pigmentbruk gi informasjon om fargen slik den fremstod opprinnelig, dersom denne er endret over tid. Hittil har NIKU brukt lys- og UV-mikroskopi på tverrsnitt av malingsprøver, supplert med grunnstoffanalyse, for å identifisere pigmenter i enkelte malingslag. Grunnstoffanalysene har blitt

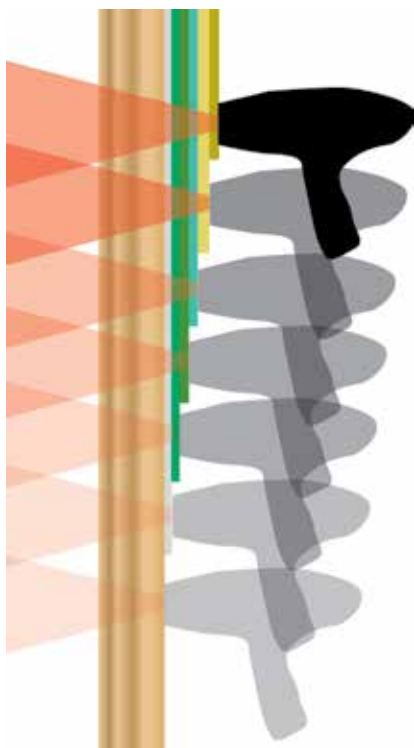


Fig. 1. Illustrasjon av fremgangsmåten ved hhXRF-måling på fargertrapper: hvert trinn (malingslag) måles fra nederste avdekkede overflate og opp. (Illustrasjon: NIKU/Kaun 2013).  
*Sketch illustrating method used for hhXRF measurement stratigraphic window: each step (paint layer) was measured from the ground layer up.*

utført av eksterne laboratorier, som regel med sveipeelektronmikroskop kombinert med energidispersiv røntgenspektroskopi (SEM-EDS). Dette er en metode som gjør det mulig å undersøke grunnstoffsammensetningen ned på pigmentkorn-nivå. Håndholdt XRF derimot gjør det mulig å utføre grunnstoffanalyser uten å ta fysiske prøver, og bruk av instrumentet in situ gjør måldataene umiddelbart tilgjengelige. Utfordringen ved bruk av hhXRF er at man registrerer grunnstoffer i alle lag samtidig.

Målet med vår studie var å undersøke om hhXRF er anvendbar til pigmentanalyse på fargertrapper i historiske interiører.

Kriterier for evaluering har vært 1) brukbarhet av måleresultatene, og 2) instrumentets anvendelighet i felt.

### Materialer og metode

#### Studieobjekt

For å undersøke problemstillingene ble det valgt studieobjekter som har blitt fargeundersøkt av NIKU tidligere. Det var viktig at de valgte interiørene hadde fargertrapper som fortsatt sto uovermalt, og at det var gjort tverrsnittundersøkelser med lysmikroskop og pigmentanalyser med SEM-EDS, slik at XRF-analysene kunne sammenlignes med disse. Det var også et kriterium at interiørene hadde malingslag eldre enn 1845, slik at det kunne testes om hhXRF kan brukes til å identifisere overgangen fra bruk av blyhvitt til sinkhvitt. Interiørmaling er som regel basert på et hvitt pigment ofte tilsatt fargerike pigmenter, noe som gjør at ulike hvite pigmenter fungerer som en markør (Travers et al. 2014, 41): Blyhvitt er kjent fra oldtiden (Eastaugh et al. 2004, 233), sinkhvitt kom på markedet rundt 1845 (Eastaugh et al. 2004, 406) og avløste raskt bruk av blyhvitt, og titanhvitt ble introdusert i kommersiell maling i 1919 (Eastaugh et al. 2004, 364). I denne studien valgte vi å jobbe med interiørene i to 1700-tallsbygninger: Hafslund hovedgård i Sarpsborg (1762) (Hvinden-Haug et al. 2011) og Gjetemyren gård i Oslo (1755) (Verweij et al. 2011).

Den forliggende artikkelen konsentrerer seg om undersøkelsen av tre utvalgte fargertrapper, som alle oppfylte de ovenfor nevnte kriteriene:

1) Fargertrapp på himlingsbjelke i rom 204 på Gjetemyren gård (fig. 2). Rom 204 ligger sentralt i huset, og den opprinnelige himlingen er bevart (Verweij et al. 2011, 93). Fargertrappen bestod av tolv malingslag, hvorav det her kun

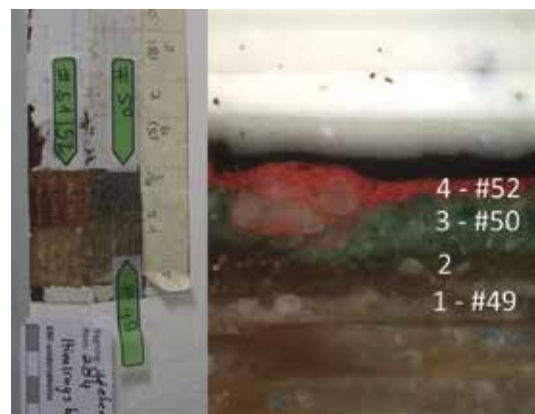


Fig. 2. Til venstre: Fargertrapp på himlingsbjelke, Gjetemyren gård, rom 204. Nummerering på pilene refererer til hhXRF-målingsnumre i tabell i figur 3 (kolonne A). Til høyre: Tverrsnitt av materialprøve fra samme bygningselement. Nummerering refererer til avdekkede felt på fargertrapp og til målingsnumrene i tabellen i figur 3. (Foto t. v.: NIKU/Kempton 2014; Foto t. h.: NIKU/Verweij 2011)

*Left hand side: Stratigraphic window on a ceiling beam, Gjetemyren Manor, room 204. The figures on the arrows refer to hhXRF measurements found in table 3 (column A). Right hand side: cross section of sample taken from the same building element. Figures refer to uncovered surfaces on the stratigraphic window and to the measurement figures in table in fig. 3.*

refereres til de fire eldste lagene, som alle var oljebasert maling. Bunnmaterialet var tre. Det forelå et tverrsnitt, samt en SEM-EDS-analyse av tre av disse malingslagene fra en tilsvarende himlingsbjelke i naborommet 203. Formålet med SEM-EDS-analysen var å identifisere pigmentene i de eldste lagene.

2) Fargertrapp på veggpanel i rom 201 på Gjetemyren gård (fig 4). Rom 201 er en inngangshall i andre etasje og har bevart veggpanel trolig fra tiden da bygningen ble oppført eller kort tid etter (Verweij et al. 2011, 63). Fargertrappen bestod av seks malingslag. Bortsett fra øverste malingslag var alle lag oljebasert maling. Bunnmaterialet var tre. Det forelå flere tverrsnitt fra ulike bygningselementer med samme lagstruktur som veggpanelet, samt en SEM-EDS-analyse av det tredje eldste malingslaget på veggpanelet. Formålet med SEM-EDS-analysen var å identifisere pigmentene i malingen, som

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
#	Farge øverste lag i hver måling	Lagbeskrivelse i tverrsnitt	Identifiserte Grunnstoffer i målefelt (hhXRF)	Usikker iden- tifikasjon	Nytilkomne grunnstoffer	Grunnstoffer med økt signal	Grunnstoffer med redusert signal	Notat	Tolkning av data fra hhXRF: Mulige pigmenter i øverste lag	Analyseresultat fra SEM-EDS
49	1 grå	Tynt lag med hvite og små sorte pigmentkorn	Ca, Sr, Pb	Al, Si, S, K	Ca, Sr, Pb				Blyhvit (Pb), kalk eller gips (Ca, Sr), karbonsort	Blyhvit (EDS: Pb); kvarts (EDS: Si); kalk (EDS: Ca), fin sort (Van Loon 2011, 22)**
50	2/3 grønn	Brunt lag med hvite transparente korn (lag 2) og et grønt lag med hvite og grønne pigmentkorn *	Ca, Cu, Sr, Pb	Al, Si, S, K	Cu	Pb	Ca		Blyhvit (Pb), koppergrønn (Cu); Fra underliggende lag: Ca og Sr	Blyhvit; kalk (EDS: Ca, muligens også gips), kopperholdig pigment, muligens verdigris (EDS: Cu); kopperklorid (EDS: Cu, Cl, få partikler); auripigment (EDS: As, S, få partikler) (Van Loon 2011, 22)**
52	4 rød	Rødt lag med store hvite og små røde pigmentkorn	P, K, Ca, Cu, Hg, Sr, Pb	Al, Si, S, As	P, K, Hg	Sr	Ca, Cu, Pb	Pb-topp er svak redusert	Sinover (Hg), muligens fargestoff (K); muligens blypigment (Pb), opphav av P usikker; fra underliggende lag: Ca, Cu og Sr	Sinover (EDS: Hg, S). De hvite områdene er blyåpegagater. (Van Loon 2011, 22)**
		* Lag 2 kunne ikke måles for seg, da avdekket område var for små								** Analysen er tatt på himlingbjelken i rom 203, på tilsvarende malingslag

Fig. 3. Protokoll fra hhXRF-undersøkelse av fargertrapp på himlingsbjelke, Gjetemyren gård, rom 204. Alle malingslag er oljebaserte og bunnmaterialet er tre. Kolonne A viser hhXRF-målingsnummer. Kolonne B og C beskriver det øverste laget (farge og struktur) i hvert målefelt. Kolonne D viser resultat fra spektrene og grunnstoffsammensetningen i målefelt. Resultatet er renset for artefakter som ikke skyldes grunnstoffer i prøven. Grunnstoffer som finnes i instrumentet og gir utslag i spektret er kun registrert når signalstyrken overstiger tydelig signalene som skyldes instrumentet. For vårt instrument gjelder det jern (Fe) og nikkell (Ni). Små mengder av disse grunnstoffene kan derfor ha blitt oversett. Kolonne E angir grunnstoffer som anses som usikre, enten på grunn av uklart signal eller mulige overlappende signaler med andre grunnstoffer i målingen. I kolonnene F til I er det registrert endringer i forhold til spektret fra det underliggende laget (grunnstoffer registrert som usikre i kolonne E er ikke tatt med i denne vurderingen). Kolonne J viser en tolkning av mulige pigmenter i det øverste laget til hver måling, basert på registreringene i kolonnene F til I. Kolonne K viser resultatene fra de tidligere utførte pigmentanalysene med SEM-EDS.

Registration chart from hhXRF examination of stratigraphic window on ceiling beam, Gjetemyren Manor, room 204. All paint layers are oil based and the ground material is wood. Column A shows the hhXRF measurement figures. Columns B and C describe the top layer (colour and stratigraphy) of each measured field. Column D contains the results from the spectra and detected elements in the measured field. The result is cleared of any material that originate from sources other than that of the measured field. Elements that may originate from the instrument (Fe, Ni, Cu and possibly traces of Al) were registered as being present in the spectra only when signal strengths exceeded the signals originating from the instrument. For our instrument this was iron (Fe) and nickel (Ni). Small amounts of these elements may consequently have been overlooked. Column E shows elements with uncertain detection due to obscure signals or possible overlap with signals from other elements. In Columns F to I changes in the given spectra compared to spectra from the under laying layer are registered (elements registered with uncertain detection in Column E were not considered). Column J contains an interpretation of the pigments that may be present in the upper layer of each measurement, based on the registrations made in Columns F to I. Column K refer to results from the pigment analysis with SEM-EDX.

etter avdekking fremstod som blågrå, for å kunne si noe om den opprinnelige fargen.

3) Fargertrapp på brystning i det sørvestlige rommet i første etasje på Hafslund hovedgård (fig. 6). Rommet har opprinnelig vært innredet som et fornemt gjesteværelse. Rommet har bevart opprinnelig brystning, dører og listverk (Hvinden-Haug et al. 2011). Fargertrappen bestod av elleve malingslag i tillegg til avdekket bunnmateriale. Bortsett fra de øverste tre malingslag var alle oljebasert maling. Bunnmaterialet var tre. Det forelå

et tverrsnitt, samt en SEM-EDS-analyse av lag nummer to og tre nedenfra. Formålet med SEM-EDS analysen var å identifisere pigmentene i malingen, som i dag fremstår som brun, for så å kunne si noe om den opprinnelige fargen.

#### Anvendt analyseinstrument

Målingene ble utført med håndholdt instrument av typen Niton XL3t GOLDD+ med silisium driftdetektor og røntgenrør med sølvanode (8-50kV/0-200 µA). Instrumentet detekterer opp til 25 grunnstoffer samtidig fra magnesium til uran, og uten tilførelse av heliumgass eller vakuum for forbedret detektering av lette

grunnstoffer. Målfeltet kan justeres fra en diameter på 8 mm til 3 mm med en «Small Spot kollimator». Et innebygget CCD kamera gjør det enklere å treffe ønsket målefelt. Instrumentet er utstyrt med fem filter som veksler automatisk, for optimalisert detektering av grunnstoffer med ulik atommasse. Hver filterinnstilling har en forhåndsinnstilt spenning. Strømstyrken settes automatisk i forhold til materialet det måles på, men med en forhåndsinnstilt maksimumsgrense for hvert filter. Instrumentet har fire kalibreringer for ulike materialgrupper.<sup>3</sup> Instrumentet er batteridrevet og veier 1,6 kg. Det er

støvtett og robust mot støt. Det kan benyttes både håndholdt og montert på stativ med mulighet for fjernstyring. Instrumentet kan transporteres i en mindre koffert.

NITON XL3t er konstruert for feltbruk. Den har et røntgenrør som opererer med maks 50KV, og er dermed enkel å jobbe med i forhold til strålevern.

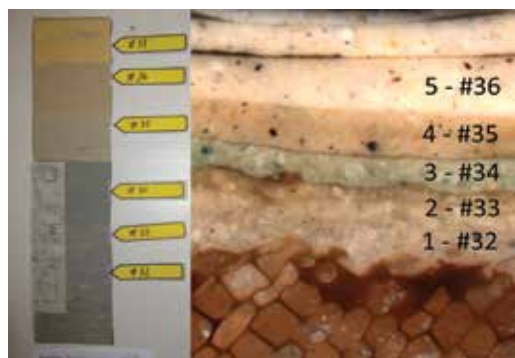


Fig. 4. Til venstre: Fargertrapp på veggpanel, Gjetemyren gård, rom 201. Nummerering på pilene refererer til hhXRF-målingsnumre i tabell i figur 5 (kolonne A). Til høyre: Tverrsnitt av materialprover fra samme bygningselement. Nummerering refererer til avdekkede felt på fargertrapp og til målingsnumrene i tabellen i figur 5. (Foto t. v.: NIKU/Kempton 2014; Foto t. h.: NIKU/Verweij 2011)  
*Stratigraphic window on wall panel, Gjetemyren Manor, room 201. The numbers on the arrows refer to the hhXRF measurements in the table shown in Figure 5, Column A. Right: cross section of samples from the same building element. The numbers refer to the stratigraphic window and the measurements shown in the table in Figure 5*

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
#	Farge overste lag i hver måling	Lagbeskrivelse i tverrsnitt	Identifiserte Grunnstoffer i målefelt (hhXRF)	Usikker identifikasjon	Nyttilkomne grunnstoffer	Grunnstoffer med økt signal	Grunnstoffer med redusert signal	Notat	Tolkning av data fra hhXRF: Mulige pigmenter i overste lag	Analyseresultat fra SEM-EDS
32	1 grå	Hvite og små sorte pigmentkorn	Si, Ca, Sr, Pb	Al, S, K, Ti	Si, Ca, Sr, Pb				Blyhvit (Pb), kalk eller gips (Ca, Sr), kvarts (Si), karbonsort	
33	2 grå	Hvite og små sorte pigmentkorn	Si, Ca, Zn, Sr, Pb	Al, S, K, Ti	Zn	Pb	Ca		Blyhvit (Pb), kalk eller gips (Ca, Sr), muligens kvarts (Si), karbonsort. Opphav av Zn uklart.	
34	3 gråblå	Hvite og små blå pigmentkorn	Si, Ca, Fe, Zn, Sr, Pb	Al, S, K, Ti	Fe	Zn, Pb	Ca	Fe topp er tydelig høyere enn Fe-topp fra utstyret.	Blyhvit (Pb), kalk eller gips (Ca, Sr), kvarts (Si), proysser blå eller blå fargestoff og jordpigment (Fe); Zn kan være rester fra overliggende lag.	Blyhvit (Pb), Noe kritt (Ca), Preusser blå (Al, Fe, K), kvarts (Si), Rod pigmentpartikkel (S, Ca, Fe), uklart om det er jernsulfat eller jernoksid med gips (Van Loon 2011, s. 16)*
35	4 brun, lys	Lyse brunt lag med pigmentkorn i ulike farger	Al, Si, Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Pb	S, K, Cr	Al, Ti	Ti, Fe, Zn	Ca, Sr, Pb	Forholdet mellom Pb La og Lb skiftet. Fe topp er kraftig forhøyet. Ca topp er kraftig forminsknet.	Sinkhvit (Zn), jernoksid, muligens naturlig (Fe, Ti, Si, Al). Fra underliggende lag: Pb, Ca, Sr	
36	5 brun, lys		Al, Si, Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Pb	S, K, Cr		Ti, Fe, Zn	Ca, Sr, Pb		Sinkhvit (Zn), jernoksid, muligens naturlig (Fe, Ti, Si, Al). Fra underliggende lag: Pb, Ca, Sr	
37	6 gul		Al, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn, Sr, Pb	S, K	Cr	Cr, Fe, Zn	Ca, Pb		Sinkhvit (Zn), Jernoksid, muligens naturlig (Fe, Ti, Si, Al), kromgul (Cr, Pb); Fra underliggende lag: Pb, Ca, Sr	
										* Analysen er utført på tilsvarende lag på taklist

Fig. 5: Protokoll fra hhXRF-undersøkelse av fargertrapp på veggpanel, Gjetemyren gård, rom 201. For beskrivelse av tabellen, se tekst til figur 3.  
*Registration chart from hhXRF examination of stratigraphic window on wall panel, Gjetemyren Manor, room 204. For a detailed description of the chart, see figure 3*

Håndholdt XRF er et analyseinstrument som kan gi både kvalitativ og kvantitative analyseresultater av materialers grunnstoffsammensetning. Instrumentets kalibreringer for kvantitativ analyse stiller imidlertid krav til materialet som skal analyseres: det må være homogent<sup>4</sup>, ha uendelig tykkelse<sup>5</sup> og en uniform partikkelstørrelse (Shugar and Mass 2012-b, 28). XRF-analyse gir ingen informasjon om kjemiske forbindelser.

### Undersøkellesmetode

For hvert studieobjekt ble det laget en undersøkelsesplan. Målefeltene på farge-trappene ble markert, nummerert og fotografert. Målingene ble protokollført i en Excel-tabell sammen med de viktigste fakta om målingene: løpenummer fra XRF-måling, farge og materiale på det laget som ble målt, samt stratigrafi. Protokollen ble benyttet videre ved registrering av analysedata og tolkningen av disse (se fig. 3, 5 og 7).

Fremgangsmåten ved måling av farge-trappene var følgende: Hvert trinn (lag) på farge-trappene ble målt, fra nederste avdekkede overflate og oppover (fig. 1). Det vil si at antall målte malingslag øker med hvert trappetrinn. Alle målinger ble utført med kalibreringen «Mining», som har fire filterinnstillinger: aluminium- og jernfilter (50 kV og maks. 40 µA)<sup>6</sup>, kobberfilter (20 kV og maks 100 µA)<sup>7</sup>, molybdenfilter (50 kV og maks. 40 µA)<sup>8</sup> og uten filter (8 kV og maks. 199 µA)<sup>9</sup>. Med en måletid på 30 sekunder per filter varte hver måling to minutter. Instrumentet ble kun benyttet håndholdt, fordi bruk av stativet viste seg å være upraktisk i felt, særlig ved undersøkelse av vanskelig tilgjengelige steder slik som høyt opp på veggen eller i himlingen.

Etter måling ble dataene overført til bærbar PC med programvaren Niton Data



Fig. 6: Til venstre: Farge-trapp på brystning, Hafslund hovedgård. Nummerering på pilene refererer til hhXRF-målingsnumre i tabell i figur 7 (kolonne A). Til høyre: Tverrsnitt fra materialprøve av samme bygningselement. Nummerering refererer til avdekkede felt på farge-trapp og til målingsnumrene i tabellen i figur 7. (Foto t. v.: NIKU/Kaun 2014; Foto t. h.: NIKU/Kaun 2011)

*Left hand side: stratigraphic window on the dado, Hafslund Manor. The figures on the arrows refer to hhXRF measurements found in the table in figure 7 (column A). Right hand side: Cross section of sample taken from the same building element. Figures refer to uncovered surfaces on the stratigraphic window and to the measurement figures in table in fig. 7*

Transfer (NDT) som følger instrumentet. De innsamlede rådata består av et datasett med antall elektroner som treffer detektoren per sekund ved gitte energiintervaller, og som fremstilles i et spekter. Identifisering av grunnstoffer i målefeltet ble utført ved vurdering av spektrene i NDT.

På grunn av den begrensede lagtykkelsen og de heterogene materialene, kunne ikke de nevnte kravene til bruk av hhXRF som kvantitativ analysemetode oppfylles, og i denne studien ble rådataene utelukkende studert kvalitativt. Dybden fluorescerende røntgenstråling kan detekteres fra er ulik for de enkelte grunnstoffer, tyngre grunnstoffer detekteres fra langt dypere i strukturen enn lette grunnstoffer, og detekteringsdybden er i tillegg relatert til materialets tetthet. På strukturer med

flere malingslag vil hhXRF samle data fra flere malingslag samtidig. Pigmentanalysen for enkelte lag ble derfor utført ved å sammenligne spektrere fra flere målinger samtidig: Hvert spekter ble tolket for seg og i forhold til spekteret fra det underliggende laget. Resultatet fra grunnstoffanalysen og endringer i signalstyrker<sup>10</sup> i et spekter i forhold til spekteret fra det underliggende trinnet (malingslaget) ble registrert i protokollen (for beskrivelse, se tekst til fig. 3). Tolkningene baserte seg på denne tabellen sammen med informasjonen fra bilder av tverrsnittene.

For å verifisere brukbarhet av dataene ble analyseresultatene fra hhXRF sammenlignet med analyseresultater fra SEM-EDS. Analyseresultatene fra SEM-EDS ble hentet fra analyserapportene som fulgte fargeundersøkellesrapportene. Analy-

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
#	Farge øverste lag i hver måling	Lagbeskrivelse i tverrsnitt	Identifiserte Grunnstoffer i målefelt (hhXRF)	Usikker identifikasjon	Nytilkomne grunnstoffer	Grunnstoffer med økt signal	Grunnstoffer med redusert signal	Notat	Tolkning av data fra hhXRF: Mulige pigmenter i øverste lag	Analyseresultat fra SEM-EDS
28	bunn		Ca, Ti, Pb	K, S, Fe	Ca, Ti, Pb				Rester fra overliggende lag	
29	1 grå	Tynt lag med hvite og små sorte partikler.	Ca, Ti, Fe, Zn, Pb	Al, K, S, Sr	Zn, Fe	Ca, Ti, Fe, Pb			Blyhvit, jernoksid, trolig naturlig (Fe, Ti), kalk eller gips (Ca), karbonsort: opphav av sink (Zn) usikker.	
30	2 brun	Brunt transparent lag, med noen hvite partikler.	Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Pb	Al, K, S	As, Sr	Ca, Fe, Zn, Pb		Sterk økning: Fe, Pb	Blyhvit (Pb), jernoksid, trolig naturlig (Fe, Ti), kalk eller gips (Ca, Sr), auripigment eller realgar (As)	Oker (Fe), gips (Ca), auripigment (As), blyhvit (Pb) (Kutzke 2011)
31	3 rødbrun	Røde og hvite partikler. Tydelig skittlag på overflate.	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Pb	S	Si, K	Al, Ti, Fe, Zn, Pb, As	Ca	Sterk økning: K, Ti, Zn	Blyhvit (Pb), jernoksid, trolig naturlig (Fe, Al, Si, K, Ti), auripigment eller realgar (As), muligens kalk eller gips (Ca, Sr). Zn kan være rester fra overliggende lag.	S, Fe, Zn, As (Kutzke 2011)
32	4 rødbrun	Rødbrune og gulbrune partikler i ulike størrelser.	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Pb	S		Fe, Zn	Si, As, Pb	Sterk økning: Fe, Zn	Sinkhvit (Zn), jernoksid, trolig naturlig (Fe, Al, Si, K, Ti), muligens kalk eller gips (Ca, Sr); Pb- og As-signalene er trolig fra underliggende lag.	
33	5 rødbrun	Rødbrune og enkelt sorte partikler og et tynt mørkt lag.	Al, Si, K, Ca, Fe, Zn, As, Sr, Ba, Pb	S, Ti, Mn	Ba	Ca, Fe, Zn	As, Pb	Forhold mellom Pb-La og Pb-Lb endret.	Sinkhvit og bariumsulfat eller litopon (Zn, Ba), jernoksid, trolig naturlig (Fe, Al, Si, K, Ti), kalk eller gips (Ca); fra underliggende lag: Pb, As	
34	6 rødbrun	Rødbrune og enkelt sorte partikler og et tynt mørkt lag.	Al, Si, K, Ca, Fe, Zn, As, Sr, Ba, Pb	Mg, Ti, Mn		Ca	K	Lite eller ingen endring.	Ingen tydelige tegn på fra hvilket lag signalene kommer fra.	
36	7 hvit	Hvite partikler med enkelte mørke partikler. Jevn struktur.	Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Ba, Pb	Mg, Al		Ca, Ti	Al, K, Fe, Zn, Pb	Sterk økning: Ca, Ti	Titanhvit (Ti), Gips eller kalk (Ca, Sr), muligens karbonsort, muligens bariumsulfat (Ba), muligens kvarts (Si); fra underliggende lag: K, Fe, Zn, As, Pb	
37	8 grå		Si, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Ba, Pb	Mg, Al	Cl	Ti	Ca, Fe, Zn, As, Pb	Sterk økning: Ti	Titanhvit (Ti), muligens bariumsulfat (Ba), muligens kvarts (Si); fra underliggende lag: Ca, Fe, Zn, As, Pb, trolig Sr. Opphav av klor (Cl) og kalium (K) usikker.	
38	9 hvit		Si, Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Ba, Pb	Mg, Al, Cl		Ti	Cl, Fe, Zn, As, Pb		Titanhvit (Ti), muligens bariumsulfat (Ba), muligens kvarts (Si); fra underliggende lag: Cl, Fe, Zn, As, Pb, trolig Sr	
39	10 hvit		Si, Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Ba, Pb	Mg, Al, Cl, K		Ti	Zn, Pb	Små endringer	Titanhvit (Ti), muligens bariumsulfat (Ba), muligens kvarts (Si), muligens jernoksid (Fe); fra underliggende lag: Zn, As, Pb, trolig Sr	
40	11 grå		Mg, Cl, Ca, Ti, Fe, Zn, As, Sr, Ba, Pb	Al, Si	Mg	Cl, Ca	Si, Ti, Fe, Zn, Pb	Forhold mellom Pb-La og Pb-Lb endret.	Gips eller kalk (Ca, Sr), trolig titanhvit (Ti), muligens umbra (Fe, Mg); fra underliggende lag: Si, Ti, Fe, Zn, As, Pb; opphav av magnesium (Mg) og klor (Cl) usikker.	

Fig. 7. Protokoll fra hhXRF-undersøkelse av fargetrapp på brystning, Hafslund hovedgård. For beskrivelse av tabellen, se tekst til figur 3.  
Registration chart from hhXRF examination of stratigraphic window on the dado, Hafslund manor. For a detailed description of the chart, see figure 3

serapporten fra Gjetemyren gård (van Loon 2011) beskrev kun tolkninger av pigmentinnholdet relatert til malingslag på tverrsnitt. Det forelå ingen spektre fra disse analysene. Analyserapporten fra Hafslund hovedgård (Kutzke 2011) inne-

holdt analyseresultatet i form av spektre, tabeller og grafer. Konklusjonen var utarbeidet i samarbeid med konservator og var presentert i form av et håndskrevet notat. SEM-EDS ble kun utført på utvalgte malingslag.

## Resultater

Resultatene fra undersøkelsene våre vises i tabellform, og omfatter grunnstoffsammensetning i de enkelte målingene, registrering av endringer i spektrene i forhold til spektre fra målingen på det underlig-



A	B	C	D	E	F
Analysert lag:	Grunnstoffer entydig i hhXRF og SEM-EDS	Grunnstoffer med usikker lagtilskrivning i hhXRF	Grunnstoffer detektert kun med hhXRF	Grunnstoffer entydig detektert kun med SEM-EDS	Tilleggsinformasjon fra SEM-EDS
Gjetemyren 204: #49 - 1 grå	Ca, Pb		Sr	Si*	
Gjetemyren 204: #50 - 3 grønn	Cu, Pb	Ca, Sr		S, Cl, As	Grønne partikler (Cu); få partikler (Cu, Cl); få partikler (As, S)
Gjetemyren 204: #52 - 4 rød	Hg	Pb	P, K, Sr	S, Pb	Røde partikler (Hg, S); Blysåpeagregater
Gjetemyren 201: #34 - 3 gråblå	Si, Ca, Fe, Pb		Sr	K*, Al*, S	Blå partikler (Fe, Al, K); én rød partikkel (Ca, Fe, S)
Hafslund: #30 - 2 brun	Ca, Fe, As, Pb		Ti, Zn, Sr		
Hafslund: #31 - 3 rødbrun	Fe, As	Ca, Zn, Sr	Al, Si, K, Pb	S, Zn	Gul partikkel i en annen prøve med tilsvarende lag: auripigment (tolket fra mengdeforhold As-S)
Noter				* usikker i hhXRF	

Fig. 8: Tabellen sammenligner resultatene fra hhXRF og tidligere utførte pigmentanalyser med SEM-EDS. Kolonne A viser målingen fra hhXRF og malingslaget det refereres til. Kolonne B viser hvilke grunnstoffer som ble entydig identifisert med begge instrumenter. Kolonne C viser grunnstoffer detektert med hhXRF, men som ikke kunne tilskrives det aktuelle laget med sikkerhet. Kolonne D viser grunnstoffer som kun ble detektert med hhXRF, mens kolonne E viser grunnstoffer som bare ble detektert med SEM-EDS. Kolonne F beskriver informasjon som kun var tilgjengelig med SEM-EDS-analyse.

*The table shows a comparison of the results from hhXRF and from a previous pigment analysis done with SEM-EDX. Column A refers to the given paint layer and the results from hhXRF. Column B displays the elements that both instruments identified conclusively. Column C shows elements detected by hhXRF, but which could not be conclusively assigned to the given layer. Column D shows the elements only detected by hhXRF, while column E refers to the elements detected solely by SEM-EDX. Column F contain information available only through analysis with SEM-EDX*

gende laget samt tolking av dette. I tillegg er analyseresultatet fra SEM-EDS-analysene registrert der dette foreligger. Figur 3 vises resultatene fra målingene på farge-trapp på himlingsbjelke i rom 204 på Gjetemyren gård. Figur 5 viser resultatene fra målingene på farge-trapp på veggpanel i rom 201 på Gjetemyren gård. Figur 7 viser resultatene fra målingene på farge-trapp på brystning i et rom på Hafslund hovedgård. I tillegg er enkelte

resultater illustrerte med utsnitt av spektre (fig. 9, 10 og 11).<sup>11</sup>

I det følgende er tolkningen av grunnstoffsammensetningen og tilordning til de enkelte lagene beskrevet. Lagstrukturen beskrives og telles fra innerste og eldste lag og oppover til ytterste og yngste lag.

1) Analysen med hhXRF på farge-trapp på himlingsbjelke i rom 204 på Gjetemy-

ren gård (fig. 3) indikerte at det første, grå laget inneholdt blyhvit samt kalk<sup>12</sup> og/eller gips.<sup>13</sup> De sorte pigmentkornene som kan sees på tverrsnittet (fig. 2) kan være et karbonbasert sort pigment som inneholder grunnstoffer som ikke kan detekteres med hhXRF (#49). SEM-EDS-analysen identifiserte blyhvit, kvarts, kalk og et finkornet sort pigment i det første laget (Van Loon 2011, 22). Lag to fremstår som brunt med hvite transpa-

rente partikler på tverrsnittet, lag tre er grønt med grønne og hvite partikler. Lagene måtte måles samlet fordi det avdekkede området av lag to ikke var stort nok for hhXRF-måling. Målingen viste at malingslagene inneholder blyhvitt og et kopperholdig pigment, trolig koppergrønn. Reduserte kalsiumsignaler sammenlignet med spekteret fra laget under, tyder på at lagene inneholder lite eller ingen kalk og/eller gips (#50). SEM-EDS-analysen skilte ikke mellom lag to og tre, og det ble identifisert blyhvitt, kalk og/eller gips, et kopperholdig pigment, muligens verdigris, noen partikler kopperklorid og auripigment, et gult arsensulfid (Van Loon 2011, 22). Det røde fjerde laget består ifølge XRF-analysen av sinober, et rødt

kvikksølvulfid. Trolig inneholder laget også et blypigment, siden blysignalene bare reduseres minimalt sammenlignet med spektrere fra det underliggende laget. Bly kan stamme fra enten blyhvitt eller mønje, et rødt blyoksid. Reduserte kalsiumsignaler sammenlignet med spekteret fra laget under, tyder på lite eller ingen kalk og/eller gips i dette laget. Tilstedeværelse av kalium kan tyde på fargestoffer (#52).<sup>14</sup> Opphav til fosfor var uklart, muligens skylddet bensort. Ved SEM-EDS analysen ble det påvist sinober i det røde laget, og de hvite områdene som kan sees på tverrsnittet beskrives som blyåpeagregater (Van Loon 2011, 22).

2) Analysen med hhXRF på farge-trapp på veggpanel i rom 201 på Gjetemyren gård (fig. 5) indikerte at de to innerste grå lagene (XRF-måling #32 og #33) inneholdt blyhvitt samt kalk og/eller gips. De sorte pigmentkornene som kan sees på tverrsnittet (fig. 4) kan være et karbonbasert sort pigment, som inneholder grunnstoffer som ikke kan detekteres med hhXRF. Det tredje, gråblå fargelaget (#34) viste innhold av blyhvitt samt muligens kalk og/eller gips. Det ble også påvist noe jern. Ut fra dette tolkes de blå pigmentkornene som kan sees i tverrsnittet (fig. 4), til å være prøysserblå. Men det er også mulig at det blå pigmentet er et organisk blått pigment, f. eks. indigo, som ikke inneholder grunnstoffer som kan detekteres med hhXRF, og at malingen er tilsatt noe jernoksid. Laget inneholder også silisium, som kan være kvarts. I følge analysen med SEM-EDS (Van Loon 2011, 16) inneholder dette malingslaget blyhvitt, noe kritt, prøysserblå og kvarts. I tillegg refereres det til en rød pigmentpartikkel, uklart om det er jernsulfat eller jernoksid med gips.<sup>15</sup> Videre tyder hhXRF-målingene på at både det fjerde og det femte malingslaget (begge lysbrune) (#35 og #36) består av sinkhvitt og naturlig jernoksid. Det sjettede, gule malingslaget (#37) inneholder trolig sinkhvitt, iblandet et naturlig jernoksid, muligens oker, og et kromholdig pigment, muligens kromgul.

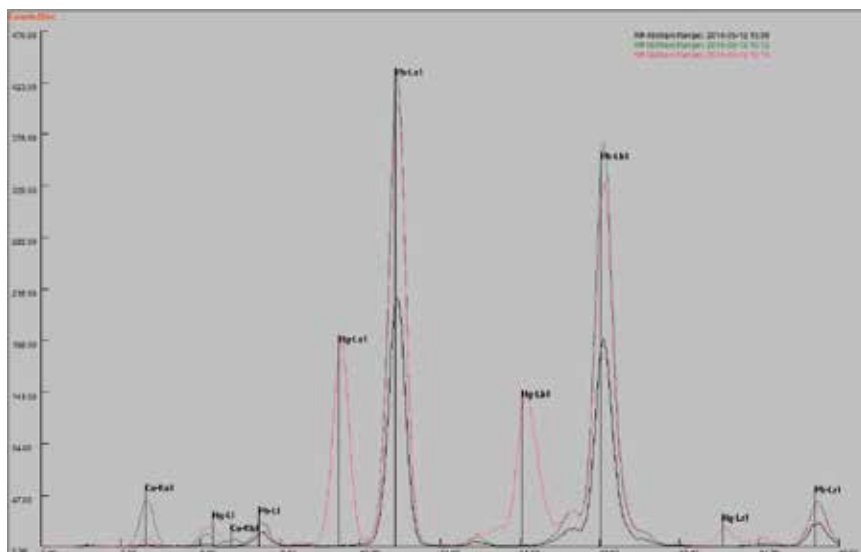


Fig. 9: Utklipp av spekter fra målingene #49, #50 og #52 samlet i main range. Målingene er fra farge-trappen på himlingsbjelke i rom 204 på Gjetemyren gård (se tabell i fig. 3). Kobbersignalet (Cu) vises tydelig i måling #50 (grønn), mens kvikksølvsignalet (Hg) kommer tydelig frem i måling #52 (rød). Dermed kan kobber (indikasjon på koppergrønn) og kvikksølv (indikasjon på sinober) enkelt tilordne de øverste lagene i hver måling. Legg merke til blysignalene (Pb), som øker fra måling #49 til måling #50, og reduseres i måling #52. Dette tolkes dithen at både lag 1 (måling #49) og lagene 2/3 (måling #50) inneholder bly (blyhvitt), mens lag 4 (måling #52) har enten lite bly eller ikke bly i det hele tatt. Section of spectrum from measurements #49, #50 and #52 taken in Main range. Measured area: stratigraphic window on ceiling beam, Gjetemyren Manor, room 204. (see table, fig. 3). The copper signal (Cu) is clearly visible in measurement #50 (green). The mercury signal (Hg) is easily detectable in measurement #52 (red). Cu (indicating copper green) and Hg (indicating vermilion) can thus be assigned to the top layer in each of these measurements. Also, the lead signal (Pb) increases from measurement #49 to #50, and is reduced in measurement #52. This is interpreted as follows: layer 1 (measurement #49) and layers 2/3 (measurement #50) contains Pb (lead white), while layer 4 (measurement #52) contain little or no Pb.

3) Analysen med hhXRF på farge-trappen fra Hafslund hovedgård (fig. 7) indikerte at det første grå laget inneholder blyhvitt, jernoksid samt kalk og/eller gips. De sorte pigmentkornene som kan sees på tverrsnittet (fig. 6) kan være et karbonbasert sort pigment, som inneholder grunnstoffer som ikke kan detekteres med hhXRF (#29). Lag to, som er brunt, ser ut til å bestå av blyhvitt, naturlig jernoksid, kalk og/eller gips samt auripigment eller real-



gar. Auripigment er et gult arsensulfid, og realgar et rødt. Ved SEM-EDS analysen av lag to, ble det identifisert blyhvitt, oker, gips og auripigment (Kutzke 2011). Lag tre, et rødbrunt lag med røde og noen hvite transparente partikler, inneholder ifølge XRF-analysen trolig blyhvitt, naturlig jernoksid, auripigment eller realgar, muligens kalk og/eller gips. Signalene fra sink kan skyldes rester fra overliggende lag som har ligget igjen på overflaten fra avdekkingen. SEM-EDS-analysen av dette laget identifiserte svovel, jern, sink og arsen (Kutzke 2011). Det brune laget fire inneholder trolig naturlig jernoksid og sinkhvitt. Også det brune laget fem inneholder trolig naturlig jernoksid. I tillegg tyder målingene på at det kan være litopon<sup>16</sup> og/eller sinkhvitt og bariumsulfat i lag fem. Lag seks er vanskelig å tolke, muligens er laget ganske likt det underliggende laget. Lagene syv til ti inneholder mest sannsynlig titanhvitt. Det kunne ikke identifiseres flere pigmenter i disse lagene. Lag elleve er moderne maling, og inneholder kalk eller gips samt muligens titanhvitt, pluss klor og magnesium.

### Diskusjon

Er bruk av hhXRF anvendbar til pigmentanalyse på fargestrapper i historiske interiører?

### Brukbarhet av måleresultatene

Det var sentralt å undersøke om vår metode gjorde det mulig å detektere grunnstoffene og tilordne disse de enkelte lagene i en fargestrapp. Det forelå SEM-EDS analyser av seks av de undersøkte malingslagene. Resultatene fra disse ble benyttet for å verifisere resultatene fra hhXRF. Dette var basert på en forutsetning om at SEM-EDS analyse på tverrsnitt gir en nokså presis detektering av grunnstoffer og en utvetydig lagtilskrivning. Sammenligning av resultatene

fra de to analysemetoder presenteres i en tabell (fig. 8). De resterende malingslagene, der det kun var utført hhXRF analyser, ble også vurdert, men kunne ikke verifiseres på samme måte. Ved sammenligning av resultatene fra hhXRF og SEM-EDS-analysene fokuserte vi på grunnstoffene og ikke på de rapporterte pigmentene fordi tolkningen av grunnstoffer til pigmenter er preget av variasjon. For eksempel kan påvisning av silisium tolkes og rapporteres som kvarts (Van Loon 2011, 16) eller som assosiert med et jordpigment (Trentelman et al. 2012, 167), uten at dette egentlig sier noe

om analysemetodens evne til å detektere silisium.

Metoden vi benyttet for å detektere grunnstoffer med hhXRF og tilordne disse ulike lag ser ut til å ha fungert godt. Vår studie tyder på at sammenligning av spekter fra målinger av flere påfølgende malingslag i en fargestrapp, og tolkningen basert på endringene i signalstyrkene gir brukbare resultater. Dette kunne til dels bekrefte for de innerste lagene, der også SEM-EDS-analysene verifiserer en del av resultatene fra hhXRF. Grovt sett samsvarer konklusjonene om hvilke grunnstoffer som kan være tilstede i de

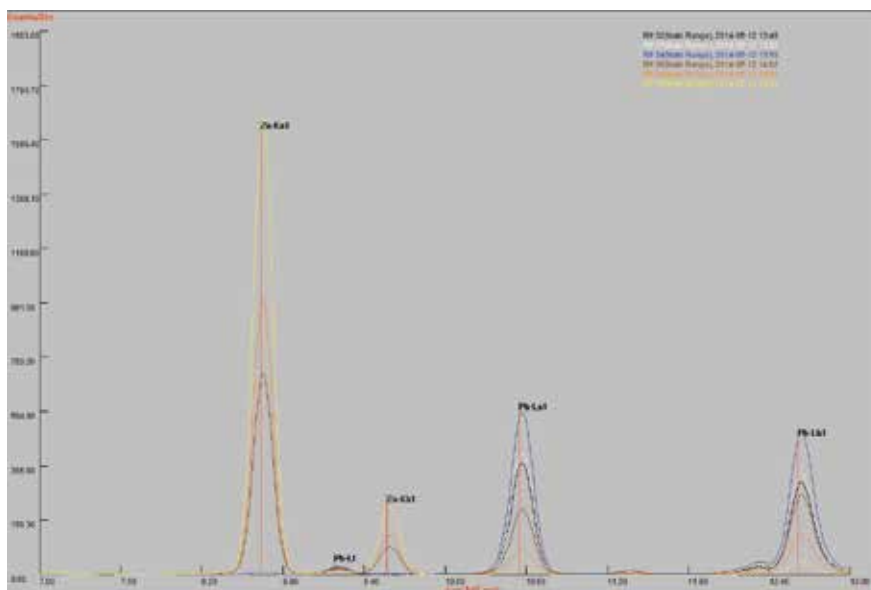


Fig. 10: Utklipp av spekter fra målingene #32 til #37 samlet i main range. Målingene er fra fargestrappen på veggpanel i rom 201 på Gjetemyren gård (se tabell i fig. 5). Blysignalene (Pb) øker fra måling #32 til #34 og reduseres fra måling #34 til #37. Sinksignalene (Zn) dukker opp for første gang i måling #34. Signalet ses nesten ikke i det fremviste spekteret, noe som tolkes at tilstedeværelsen av sink skyldes rester fra det overliggende laget. Sinksignalene øker betraktelig i måling #35, og videre i måling #36 og #37. Ut i fra dette tolkes det at sinkhvitt maling er benyttet i øverst lag i hver av disse målingene. Legg merke til endringer i høydeforskjellen mellom de signalene Pb-La1 og Pb-Lb1. Mens Pb-La1 er høyere enn Pb-Lb1 i måling #34 (blått spekter), er det omvendt ved måling #35 til #37.

*Section of spectrum from measurements #32 to #37 taken from the Main range. Measured area: stratigraphic window on wall panel, Gjetemyren Manor, room 201 (see table, fig. 5). Lead signals (Pb) increase from measurements #32 to #34 and decrease from measurements #34 to #37. Zinc signals (Zn) appears in measurement #34, but are barely visible in the spectra and thus interpreted as resulting from fragments of the above paint layer left on the surface after uncoating. The zinc signals increase significantly in measurements #35, #36 and #37. Zinc white paint is probably used in the top layer of each of these measurements. Also, the ratio between the peaks Pb-La1 and Pb-Lb1 shifts from measurement #34 (blue spectrum) to measurements #35-#37, where the zinc white is thought to have been used.*

enkelte lagene fra analysene med hhXRF og disse fra SEM-EDS (fig. 8). De fleste av de grunnstoffer som er signifikante for pigmentene, slik som jern, kobber, kvikksølv, arsen og bly (fig. 8, kolonne B), kunne detekteres og tilordnes de enkelte lagene med bruk av hhXRF. Vi observerte også variasjoner, det vil si tilfeller hvor en av metodene detekterte grunnstoffer som den andre ikke fant (fig. 8, kolonnene D og E). Et eksempel på dette er at det ikke ble registrert strontium i noen av SEM-EDS-analysene, mens strontium kunne detekteres i mange av malingslagene med hhXRF.<sup>17</sup> De fleste av grunnstoffene hvor det ikke var samsvar mellom de to analysemetodene, var lette grunnstoffer, slik som aluminium, silisium, klor, og kalium. Svovel kan ikke identifiseres

med hhXRF når bly også er tilstede. Dette skyldes overlappende signaler i spektrene fra svovel og bly.

Resultatene av studien tyder på at pigmenter med signifikante grunnstoffer, som ikke forekommer i mange andre pigmenter eller tilsetningsstoffer, nokså raskt og enkelt kan identifiseres og tilordnes lag ved hjelp av hhXRF. Et eksempel på dette er fargegruppen fra rom 204 på Gjetemyren gård. Funn av bly og kalsium i et grått lag kunne nyttes til blyhvitt og kalk og/eller gips, kobber i et grønt lag identifiserte kobbergrønn<sup>18</sup>, kvikksølv i et rødt lag sinober (fig. 9).

I det brune laget på fargegruppen på brystning i Hafslund hovedgård indikerte funn av arsen, at malingslaget inneholdt

et arsenholdig pigment. Dette kunne være det gule pigmentet auripigment eller det røde pigmentet realgar, begge arsensulfider. Spørsmålet som var forbundet med pigmentanalysen utført med SEM-EDS var den opprinnelige fargen av malingslaget, siden man trodde fargen kan ha endret seg over tid. SEM-EDS-analysen kunne identifisere auripigment i en enkelt partikkel, da det var mulig å påvise både arsen og svovel samt det støkiometriske mengdeforholdet mellom disse to grunnstoffene<sup>19</sup> (Kutzke 2011, 49), som da ga indikasjon på at den opprinnelige fargen på det i dag brune malingslaget var gul. I dette tilfelle ga altså hhXRF ikke et godt nok resultat, da man ikke kunne skille mellom et rødt og et gult pigment.

Metoden fungerer også for identifisering og lagtilordning av de hvite pigmentene, som kan brukes til datering av malingslag. Et eksempel på dette er fargegruppen fra Hafslund (se tabell i fig. 7, #32 og #36). Spektrene fra denne gjorde det mulig å tilskrive bly, sink og titan til de enkelte lagene, der disse forekommer, fordi disse grunnstoffene viste tydelig forsterkede eller reduserte signaler sammenlignet med spektrene fra underliggende lag. Når sink inntreer og øker reduseres bly, og når titan inntreer og øker reduseres både sink og bly tydelig. De samme tendensene kunne sees i fargegruppen i rom 201 på Gjetemyren gård (se tabell i fig. 5, #32 - #37). Her kunne man i tillegg detektere barium i tilknytning til sink (se tabell i fig. 5; #33 5 rødbrun) som kan være en indikasjon på bruk av litopon. Vi erfarte også at signaler fra disse grunnstoffene kunne sees i det underliggende laget, men da som mye svakere. Et eksempel fra våre målinger er funn av sink i det tredje lag på fargegruppen i rom 201 på Gjetemyren gård (se tabell i fig. 5; #34 3 gråblå).

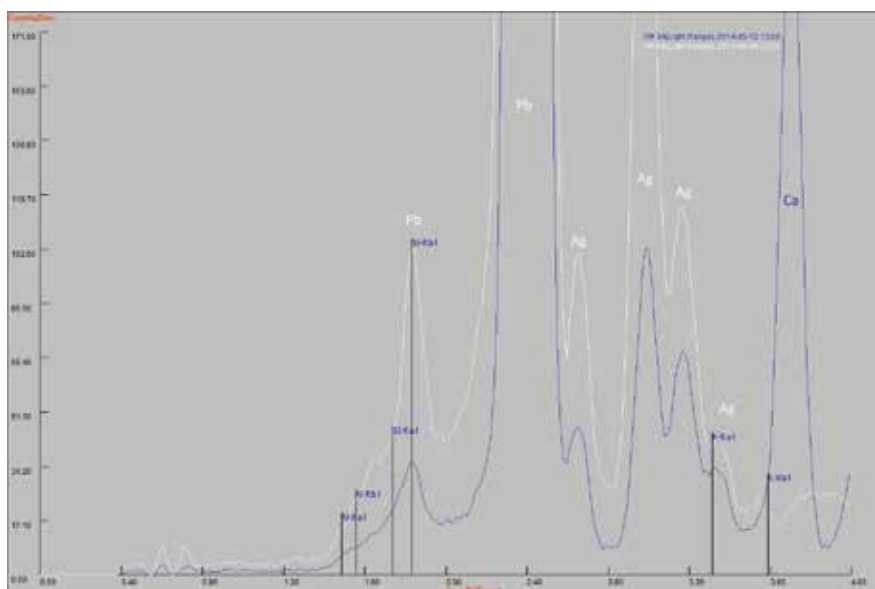


Fig. 11: Utklipp av spekter fra måling #34 i light range. Målingene er fra fargegruppen på veggpanel i rom 201 på Gjetemyren gård (se tabell i fig. 5). Det hvite spekteret er fra en ren blyprobe (Pb), og viser alle blysignalene i et spekter, samt solvsignalene (Ag) fra røntgenrøret. Sammenligningen viser hvor vanskelig det er å identifisere aluminium (Al), silisium (Si) og kalium (K), når bly er til stede. Det er markert hvor grunnstoffene Al, Si og K er plassert i spekteret, og det er tydelig at signalene fra disse grunnstoffene overlappes av signalene fra bly (Pb) og sølv (Ag).

*Section of spectrum from measurement #34 in Light range. Measured area: stratigraphic window on wall panel, Gjetemyren Manor, room 201 (see table, fig. 5). The white spectra is from a pure lead reference (Pb) and shows all signals related to lead and silver signals (Ag) from the x-ray tube. The comparison illustrates the problem of detecting of aluminium (Al), silica (Si) and potassium (K) in the presence of Pb. Al, Si and K are marked in the spectrum and it is evident that the signals from these elements are overlapped by the signals from either lead (Pb) or silver (Ag).*

Sink i dette laget ble tilskrevet rester fra det overliggende laget, der det antas at sink inntreffer første gang (fig. 10). Ved avdekking av fargetrappene kan det ligge rester igjen fra overliggende malingslag på malingsoverflatene. Dette er en potensiell feilkilde ved bruk av hhXRF, noe det må tas høyde for ved tolkning.

Det er en utfordring at informasjonsmengden øker for hvert nytt trinn på fargetrappen og gjør det stadig vanskeligere å håndtere informasjonen fra målingene med hhXRF. Med økende antall malingslag øker antall grunnstoffer i målingene fordi instrumentet også registrerer grunnstoffer i de underliggende lagene. I tillegg øker muligheten for at andre aspekter får innflytelse på signalstyrkene, som for eksempel varierende lagtykkelse og ujevn pigmentfordeling i malingslaget. Dette gjør tilskrivningen av grunnstoffer til et enkelt lag mer usikker for hvert trinn. Likevel kan enkelte pigmenter entydig identifiseres og tilskrive lag som ligger langt opp i strukturen. Dette gjelder hovedsakelig mer moderne pigmenter, siden disse ofte har grunnstoffer som ikke var tilstede i de pigmentene som tidligere var tilgjengelig. Dette gjelder for eksempel krom i kromgul (fig. 5; Gjetemyren 201 #37, 6 gul), men også titan i titanhvitt og sink i sinkhvitt (fig. 5 og 7) som beskrevet ovenfor. Iblant ser man ingen endring i signalstyrkene fra målinger fra to påfølgende trinn, og dermed kan det kun avgrensnes mulige pigmenter, mens disse ikke kan tilordnes lagene (fig 7; Hafslund #34, 6 rødbrun).

Når grunnstoffer kun befinner seg dypere i strukturen blir signalene redusert eller forsvinner. Dette fenomenet kalles *attenuasjon*, og er sterkere jo lavere energinivået til fluorescensstrålingen er (McGlinchy 2012, 137). Dette fenomenet gjør at forholdene i signalstyrken fra ulike signaler

fra et grunnstoff vil variere alt etter hvor langt inn i strukturen grunnstoffet detekteres fra.<sup>20</sup> Denne observasjonen kan for eksempel indikere at et senere lag ikke inneholder bly. Forholdet mellom de karakteristiske toppene til bly (Pb-L $\alpha$  og Pb-L $\beta$ ) endres tydelig når blyvitholdig maling er tildekket med malingslag som inneholder andre hvitpigmenter enn blyhvitt (fig. 10).

Generelt ser det ut til at grunnstoffer i små mengder er vanskelig å tilordne lag, spesielt gjelder dette grunnstoffer som forekommer i flere lag. Dette er fordi små mengder av et grunnstoff i et lag vil gi små eller ingen endringer av signalene i spektrene fra lag til lag. Slike små endringer kan også skyldes andre faktorer, som for eksempel lagtykkelse eller ujevn fordeling av pigmenter i malingslaget, og vil derfor alltid innebære en viss usikkerhet. Et annet eksempel på dette er at bly ikke entydig kunne tilordnes det røde laget på fargetrappen i rom 204 på Gjetemyren (se tabell i fig. 3; #52 4 rød). Ved sammenligning med spektret fra det blyholdige malingslaget under fremstod signalet fra bly som svakt redusert, og dermed kunne det ikke utelukkes at laget inneholdt små mengder av bly. Det er altså enklere å bekrefte forekomsten av et grunnstoff i et lag ved å se på et økt signal, enn å utelukke et grunnstoff ved å se på et redusert signal. Ved sistnevnte vil det alltid være en mulighet for at grunnstoffet likevel er i malingslaget, men i små mengder.

Studien tyder på at lette grunnstoffer som magnesium, aluminium og silisium kan være problematiske å detektere og tilordne lag. Dette var tydelig i følgende malingslag: Gjetemyren 204: #49 – 1 grå og Gjetemyren 201: #34 – 3 gråblå. I disse malingslagene kunne hverken silisium, aluminium eller kalium påvises entydig

med hhXRF, mens de ble identifisert med SEM-EDS. Lette grunnstoffer er generelt vanskeligere å detektere enn tyngre grunnstoffer med hhXRF, men dette kan avhenge noe av type utstyr, samt hvilke filtre og innstillinger som er benyttet. Energinivået til fluorescensstrålingen fra lette grunnstoffer er lav, og absorberes i større grad på veien til detektoren. I tillegg overlapper både aluminiumsignalene og silisiumsignalene med et av blysignalene, og vanskeliggjør identifisering av disse grunnstoffer når bly er til stede (fig. 11).

Et tungt grunnstoff som barium viste seg å være problematisk å tilskrive lag. I fargetrappen på Hafslund hovedgård (se tabell i fig. 7) ble barium detektert i det sjette laget (#33) og beholdt så den samme signalstyrken i alle de påfølgende lagene. Ut i fra dette kunne man egentlig bare fastslå med sikkerhet at barium finnes i det laget der signalene dukker opp for første gang, mens det er problematisk å si noe om tilstedeværelsen av barium i resten av stratigrafien.

Overlappinger av karakteristiske signaler fra ulike grunnstoffer i spektrene vanskeliggjør detektering av visse grunnstoffkombinasjoner (McGlinchy 2012, 139 – 142). Som nevnt tidligere kan ikke svovel detekteres dersom det er bly i målefeltet, fordi en av toppene som skyldes signaler fra bly befinner seg på nesten samme sted som den eneste svoveltoppen i spektret. Våre resultater viste stadig denne effekten fordi det var bly i alle målinger. I våre prøver førte dette til at kalsiuminnholdet i malingslagene ikke kunne tilskrives hverken kalk (kalsiumkarbonat) eller gips (kalsiumsulfat), som begge kan være fyllstoffer i maling (Kühn 1984, 44). Dette gjelder også for svovel i auripigment og sinober. Dette er en effekt det er viktig å ta høyde for ved tolkning av målinger fra hhXRF og som alltid bør rapporteres

som en usikkerhet ved målinger der det kan være grunnstoffer med overlappende signaler. I våre prøver hadde dette lite å si for bestemmelsen av pigmentinnholdet i malingslagene. Mer problematisk kan det være at titan-signalene overlapper med noen av barium-signalene, slik at små mengder av titan ikke kan identifiseres ved tilstedeværelse av barium. Små mengder av titan kan for eksempel være en indikasjon på jordpigmenter. Med vårt instrument var det også vanskelig å utelukke små mengder av klor på grunn av overlappende signaler med både sølv (fra instrumentets røntgenrør) og med en blytopp.<sup>21</sup>

Arsen har to karakteristiske topper som brukes til identifisering. Arsens største topp ( $K\alpha$ ) overlapper med en av toppene fra bly-signalene, slik at arsen kun kan detekteres ut i fra det lavere arsen-signal ( $K\beta$ ), dersom bly er til stede. Dette gjør det vanskelig å se endringer i signalstyrken i forhold til målinger fra underliggende lag. På farge-trappen fra Hafslund hovedgård (fig. 7) er det påvist arsen i lag 2 og 3, noe som også ble funnet med hhXRF (måling #30 og #31). Målingene fra de overliggende lagene viste arsen-signaler som kun var minimalt reduserte i forhold til måling #30 og #31. Arsen er et forholdsvis tungt grunnstoff, og forventes derfor å kunne detekteres langt inn i strukturen. Likevel gir det en viss usikkerhet i forhold til arseninnholdet til de øverste lagene (#32 - #40), når selve signalet er lavt, og endringene er minimale.

Undersøkelsene våre viste også hvor avgjørende det er å ha erfaring med instrumentet man benytter. Med vårt instrument fra Niton får vi utslag på noen grunnstoffer som skyldes instrumentets innholdsstoffer, blant annet små mengder av jern, nikkel og trolig spor

av aluminium. Dette gjør identifisering av små mengder av disse grunnstoffer til en utfordring. For å kunne si om jern er tilstede i en prøve, må jernsignalet være klart høyere enn jernsignalet som kommer fra instrumentet. Jernsignalet fra instrumentet varierer noe i styrke alt etter hvilke materiale som måles. For eksempel forsvinner signalet i bakgrunnsstøven ved målingen av en ren polyuretanprøve<sup>22</sup> og signalthøydene kan ikke sammenlignes direkte. Et eksempel på dette fra våre resultater er jerninnholdet i måling #34 på veggpanel i rom 201 på Gjetemyren gård. At målingen hadde et høyere signal enn det signalet som kommer fra instrumentet, kunne først ses idet spekteret ble sammenlignet med flere spektrere fra underliggende trinn.

Identifisering av prøysserblå i et malingslag viste seg vanskelig med håndholdt XRF. Prøysserblå ble påvist med SEM-EDS i tredje lag på veggpanel i rom 201 på Gjetemyren gård (se tabell i fig. 5; #34 3 gråblå). Med hhXRF er jern det eneste detekterbare grunnstoff i prøysserblå, samtidig som jerninnholdet i prøysserblå er lite (Trentelman et al. 2012, 165). I tillegg er prøysserblå et meget fargesterkt pigment, slik at det ikke trengs mye av pigmentet i en hvit maling for å oppnå en dyp blåfarge. Alt dette gjør at det ikke vil være mye jern tilstede i en maling med prøysserblå. Dessuten er jern et grunnstoff som også forekommer i jernoksid. Dette gjør det generelt vanskelig å bestemme prøysserblå. Med hhXRF var det altså ikke mulig å være sikker på forekomsten av prøysserblå. Siden man med hhXRF får grunnstoffsammensetning i målefeltet, og ikke kan fokusere på enkelte pigmentkorn med en gitt farge, er det like sannsynlig at det foreligger et blått fargestoff, og i tillegg noe jernoksid.

En sammenligning av resultatene fra bruk av hhXRF og SEM-EDS til pigmentanalyser av farge-trapper viser at hver metode har sine fordeler og ulemper. Når man ser på selve analyseresultatene, så gir SEM-EDS foretatt på tverrsnitt et mer presist resultat enn hhXRF anvendt direkte på farge-trapper. Med SEM-EDS kan analysen konsentreres eksakt på det malingslaget man er interessert i, og det kan fokuseres på partikkelnivå, slik at grunnstoffer kan tilordnes enkelte pigmentkorn, og dermed gi et mer nyansert resultat. For eksempel ble det med SEM-EDS funnet noen få partikler fra kobberklorid og auripigment i et malingslag (se tabell i fig. 3; #50 – 3 grønn). En slik presisjon med fokus på enkelte pigmentkorn oppnår man ikke med hhXRF. Hverken arsen eller klor ble i dette tilfelle detektert av hhXRF, noe som trolig skyldes at auripigment og kobberklorid kun var tilstede i veldig små mengder. I et gråblått lag (se tabell i fig. 5; #34 3 gråblå) kunne SEM-EDS identifisere jern, aluminium og kalium i et blått pigmentkorn, og dermed fastslå at prøysserblå var brukt, noe som ikke var mulig med hhXRF. I dette tilfelle ga altså SEM-EDS et mer presist svar enn hhXRF på det som var et veldig relevant spørsmål i fargeundersøkelsen – nemlig hvilket blåpigment som var brukt i malingen.

#### **Instrumentets anvendelighet i felt**

Vår erfaring med den praktiske anvendelsen av hhXRF under feltarbeidet i de historiske interiørene på Hafslund hovedgård og Gjetemyren gård er samlet sett positiv. Transporten av utstyret i en mindre koffert var uproblematisk, rigging av instrumentet på stedet var enkel og selve utførelsen av målingene gikk forholdsvis raskt. Det er en fordel at instrumentet er robust og støvtett. Overflatene det måles på i en fargeundersøkelse tåler direkte kontakt med instrumentet, noe som gjør

målingene enklere, og gir bedre måleresultater. De fleste overflatene var uproblematisk å måle. På profiler og lister kan det imidlertid være vanskelig å komme helt inn til overflaten med målevinduet. På grunn av instrumentets utforming, viste det seg, at man ikke kommer nærmere inn til et hjørne med målevinduet enn én centimeter.

På lett tilgjengelige steder var det uproblematisk å bruke stativ, men fordi flere av fargetrappene befant seg på vanskelig tilgjengelige steder, slik som høyt opp på veggen eller i himlingen, ble stativet ofte vanskelig å bruke. På slike steder måtte hhXRF brukes håndholdt, og dette krevde til dels ubekvemme stillinger. Generelt var det ikke noe problem å bruke hhXRF hverken på stiger eller stillas, men også der fortrinnsvis håndholdt. Når vi utførte serier med mange målinger på rad, opplevde vi at utstyret ble varmt og kameraet sluttet å virke. I enkelte tilfeller førte det til feil i data. Løsningen på dette var å legge inn pauser etter ca. 20-25 målinger, hvor instrumentet ble slått av.

### Konklusjon

Våre studier har vist at det i mange tilfeller vil være mulig å identifisere pigmentene i fargetrapper med hhXRF, og tilordne disse de enkelte lag. Det er vår oppfatning at hhXRF kan erstatte en SEM-EDS-analyse ved mange spørsmål knyttet til pigmentinnhold i maling. Dette gjelder særlig de eldste lagene, som ikke har så mange underliggende lag. I enkelte tilfeller og for mer utdypende informasjon om pigmentblandinger og tilsetningsstoffer vil det imidlertid være nødvendig å supplere hhXRF med andre analysemetoder. Det understrekes at kvaliteten på resultatene fra pigmentanalyse på fargetrapper med hhXRF er avhengig av hvor godt de enkelte malingslag er avdekket, og om alle lag, inkludert grunderinger og mel-

lomstrøk, er skilt. Et tverrsnitt vil derfor fortsatt være et viktig supplement i tolkingen av analysedata.

Den klare fordelene med hhXRF er at man kan få relevant informasjon om bruk av pigmenter på stedet, noe som gjør at man kan bruke den informasjonen til det videre arbeidet ved fargeundersøkelsen der og da. Siden metoden er rask og enkel å anvende i felt, kan man utføre flere pigmentanalyser enn det man muligens ville ha gjort hvis alternativet er å sende tverrsnitt-prøver til analyse i et laboratorium. En annen fordel er at man kan utføre kontrollmålinger på flere bygningselementer. Ved undersøkelse av historiske interiører vil man også finne uovermalte dekorasjoner med enkelte lagstrukturer, hvor hhXRF vil være en god metode for pigmentanalyser.

Det er viktig å påpeke at selv om hhXRF er enkel å anvende, kreves det etter vår erfaring solid kunnskap om XRF-analyse generelt, og hhXRF spesielt, samt kunnskap om historiske pigmenter, for å kunne lese og tolke resultatene.

Vårt arbeid ansees som en første tilnærming til bruk av hhXRF på flerlagsstrukturer i historiske interiører, og videre utprøving av metoden på kjente referanseprøver vil kunne bidra til økt forståelse av de problemstillingene vi har adressert her.

### Takk

Forskningsarbeidet er del av NIKUs strategisk instituttsatsing TeknoSIS: Bruk av avansert teknologi for å kartlegge, forstå, konservere og forvalte kulturarven 2012-2015, finansiert av Klima- og miljødepartementet gjennom Norges forskningsråd. Vi takker NIKU, særlig forskningsdirektøren Inga Fløisand og prosjektleder for TeknoSiS Ole Risbøl for tillitt og støtte,

samt konservatorene Mille Stein og Merete Winness for inspirerende innspill.

En spesiell takk går til Arne Bjerklund og Torfinn Fongen fra Holger Hartmann AS, som alltid var villige til å diskutere problemstillinger og hjelpe oss med både informasjon, gode innspill og mulighet til å måle referansematerialer. Videre takker vi Andreas Viestad, Gjetemyren gård i Oslo, og Dan Wang, Hafslund hovedgård, for at de ga oss mulighet til å utføre våre undersøkelser.

### Yhteenveto

Artikkelissa keskustellaan mahdollisuudesta käyttää XRF-käsiröntgenfluoresenssilaitetta (hhXRF) tutkittaessa perusaineita historiallisten interiörien stratigraafisissa ikkunoissa (maalikerrokset, joita otetaan kerros kerrokselta esiin). Tähän tutkimukseen valittiin kolme 1700-luvun interiöörin stratigraafista ikkunaa. Tutkimuksessa käytettiin Niton XL3t GOLDD+-käsiröntgenfluoresenssilaitetta. Artikkelissä esittää tutkimusten tulokset ja vertailee niitä samalta alueelta otettujen poikkileikkausnäytteiden SEM-EDX-analyysiin. Vertailun perusteella keskustellaan menetelmän mahdollisuuksista ja rajoituksista. Tulokset osoittavat että käyttämällä hhXRF-käsiröntgenfluoresenssilaitetta voidaan eri kerrokset tunnistaa ja että menetelmä on toimiva. Tutkimuksessa perustellaan että hhXRF-käsiröntgenfluoresenssilaitteella tehty analyysi voi korvata SEM-EDS-poikkileikkausanalyysit, erityisesti kun tutkitaan vanhinta maalikerrosta, mutta että on myös tarpeellista käyttää muita analyysimenetelmiä.

### Avainsanat

*XRF-käsiröntgenfluoresenssilaitte, arkitektoninen, maalitutkimus, pigmentianalyysi, useat maalikerrokset*

## Abstract

The paper discusses the possibility of using data from a handheld XRF instrument (hhXRF) for examination of stratigraphic windows (paint layers uncovered sequentially) in historical interiors, for detecting elements and accurately assigning them to layers. To study this, three stratigraphic windows from eighteenth century interiors were chosen. A handheld Niton XL3t GOLDD+ instrument was used. The paper presents the results from these measurements and compares them to a selection of results from SEM-EDX analysis from cross sections of paint samples from the same interiors. This forms the basis for a discussion of the possibilities and limitations of the method. The results showed that it was possible to identify the pigments in the different layers using hhXRF. It is argued that in many cases hhXRF can replace pigment analysis with SEM-EDX, especially if the aim is to identify pigments in the oldest paint layers. However, depending on the research question, it may be necessary to supplement hhXRF with other analytical methods.

## Keywords

Handheld XRF, architectural paint research, pigment analysis, multiple paint layers

## Noter

1. Utsetter man et materiale for røntgenstråling sparkes elektroner ut fra de innerste skallene. Disse hullene i skallene fylles med elektroner fra de ytre skall. Dette frigjør energi i form av sekundær røntgenstråling (røntgenfluorescens). Røntgenfluorescensstråling er spesifikt for de ulike grunnstoffene, og røntgenfluorescensspektret kan dermed gi informasjon om grunnstoffer som er til stedet i målepunktet.
2. En fargetrapp er et undersøkelsesfelt hvor malingslagene er trinnvis avdekket, slik at overflaten til hvert lag er synlig, og den utgjør en viktig metode ved en fargeundersøkelse.
3. Materialgruppene er: metaller, jordprøver, mineraler og plast.
4. Her betegnes et materiale som homogent når molekylene er regelmessig fordelt.
5. Et materiale betegnes som «uendelig tykt» når det er minst like tykt eller tykkere enn den maksimale dybden XRF-instrumentet kan registrere signaler ifra. For hhXRF varierer den uendelige tykkelsen fra materiale til materiale i avhengighet av grunnstoffssammensetningen og tetthet (Bruker 2015).
6. Main-range: Optimert for en stor båndbredde av grunnstoffer fra vanadium til vismut.
7. Low-range: Optimert for lettere grunnstoffer fra kalium til krom.
8. High-range: Optimert for tunge grunnstoffer fra palladium til barium.
9. Light-range: Optimert for veldig lette grunnstoffer fra magnesium til klor.
10. Signalstyrken er definert gjennom arealet av en topp (Brouwer 2010, 48).
11. Hver måling består av fire spektrere, et for hver filterinnstilling. Det er umulig å fremstille all informasjon som ligger i rådataene ved hjelp av et enkelt bilde av et spekter.
12. Betegnelsen «kalk» brukes her generelt for kalsiumkarbonat, som kan være både kritt eller kalksteinmel.
13. På grunn av overlappende topper kan svovel ikke detekteres, når bly er til stede.
14. Fargestoffer, som for eksempel krapp, kan fremstilles ved bruk av alaun (kaliumaluminiumsulfat) (Kühn 1984, 23).
15. «? bright red pigment particle (EDX: S, Ca, Fe) (not clear what it is: iron sulphate or iron oxide with gypsum?» (Van Loon 2011, 16).
16. Litopon er fremstilt ved bunnfelling av sinkulfid og bariumsulfat, og produsert som pigment i storskala fra 1870-tallet (Ea-staugh 2004, 242).
17. Strontium er assosiert med kalsium og tilskrives derfor dette (Gebremariam 2013, 464).
18. Det finnes mange ulike typer koppergrønn, som ikke kan skilles med grunnstoffanalyse (Trentelman et al. 2012, 167).
19. Støkiometrisk mengdeforhold mellom As og S er 2:3 i auri-pigment ( $As_4S_6$ ) og 1:1 i realgar ( $As_4S_4$ ).
20. Viguerie et al. bruker fenomenet til å beregne tykkelser av fernislag (De Viguerie et al. 2009)
21. Bly har veldig mange topper, og flere av de mindre toppene vises ikke i NDT. Disse ble kartlagt ved hjelp av et annet program, og ved hjelp av referanseprøver av ren bly.
22. Ved å måle materiale som ikke inneholder detekterbare grunnstoffer, slik som hydrogen, oksygen og karbon, kan det kartlegges hvilke signaler som kommer fra instrumentet. Vi brukte en ren polyuretanprøve



## Referanser

- Brouwer, P. 2010. *Theory of XRF. PANalytical B.V. Almelo I Nederland.*
- Bruker 2015. <http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/infinite-thickness-xrf-analysis.html> lest 1.2.2015
- Gebremariam, K.F., L. Kvittingen og F-G. Banica 2013. *Application of a portable XRF analyser to investigate the medieval wall paintings of Yemrehanna Krestos Church, Ethiopia. X-ray Spectrometry* 42/2013, s. 462 – 469.
- De Figuerie, L., V. Armando Sole & Philippe Walter. 2009. *Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings. Anal Bioanal Chem* 395/2009, s. 2015 – 2020
- Eastaugh N., V. Walsh, T. Chaplin og R. Siddall. 2004. *Pigment Compendium. A Dictionary of Historical Pigments.* Oxford.
- Kühn, H. 1984. *Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel. Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken. Bind 1. Farbmittel, Buchmalerei, Tafel- und Leinwandmalerei.* Stuttgart, s. 11 – 54
- Kutzke, H. 2011. *Pigmentanalyser. Hvinden-Haug, L. J., B. Heggenhougen og S. Kaun. Hafslund hovedgård – Bygningshistorisk undersøkelse av «Mandela-rommet». NIKU upublisert oppdragsrapport 63/2011, vedlegg 2*
- Hvinden-Haug, L. J., B. Heggenhougen og S. Kaun. 2011. *Hafslund hovedgård – Bygningshistorisk undersøkelse av «Mandela-rommet». NIKU upublisert oppdragsrapport 63/2011*
- McGlinchey, C. 2012. *Handheld XRF for the examination of paintings: proper use and limitations. Shugar, A.N. og J.L Mass (red.). Handheld XRF for Art and Archaeology. Studies in Archaeological Sciences* 3. Leuven University Press, Belgia, s. 131 – 158
- Shugar, A.N. og J.L Mass (red.). 2012-a. *Handheld XRF for Art and Archaeology. Studies in Archaeological Sciences* 3. Leuven University Press
- Shugar, A.N. og J.L Mass. 2012-b. *Introduction. Shugar, A.N. og J.L Mass (red.). Handheld XRF for Art and Archaeology. Studies in Archaeological Sciences* 3. Leuven University Press, s. 17 – 36
- Solberg K. og T. Olstad. 2014. *Fargeundersøkelser gir informasjon om mer enn bare farger, maling, tapet, formater og profiler. Meddelelser om Konservering* 1/2014. København, s. 12 – 21
- Travers, K. M. og C. Matsen 2014. *Identification of zinc-based paints in cross-sections using autofluorescence, SEM-EDS elemental mapping, and TSQ fluorochrome stain. Nilsen, L. og K. Hinrichs Degerblad (red.). Standards in Architectural Paint Research.* London, s. 41 – 49
- Trentelman, K., C. Schmidt Patterson og N. Turner. 2012. *XRF analysis of manuscript illuminations. Shugar, A.N. og J.L Mass (red.). Handheld XRF for Art and Archaeology. Studies in Archaeological Sciences* 3. Leuven University Press, s. 159 – 189.
- Van Loon, A. 2011. *Gjetemyren gård in Oslo - SEM-EDX analysis of the paint layers. Verweij, E. og S. Kaun. Gjetemyren gård i Oslo – Fargeundersøkelse av interiørene. NIKU upublisert oppdragsrapport 14/2011, vedlegg*
- Verweij, E. og S. Kaun. 2011. *Gjetemyren gård i Oslo – Fargeundersøkelse av interiørene. NIKU upublisert oppdragsrapport 14/2011*