

Case study: **Besloten Hofje/Enclosed Garden 2 : Enclosed Garden with Sts Elisabeth, Ursula and Catherine**

Case study image:



Author(s) of the report: Marina Van Bos, Maaïke Vandompe

Report date: 19/11/2021

1. Niet-invasieve puntanalysen

1.1. Methodologie

XRF

Voor de materiaal technische analyse van verschillende onderdelen gebruikt bij het vervaardigen van de besloten hofjes werden in-situ X-straal fluorescentie (XRF) analyses uitgevoerd. Ondanks een aantal beperkingen en nadelen, werd mobiele X-straal Fluorescentie in het verleden succesvol toegepast voor de identificatie van pigmenten van o.a. muurschilderingen, handschriften, ...¹

XRF is een elementaire analysetechniek die het mogelijk maakt om de chemische elementen te identificeren die aanwezig zijn binnen de bestraalde zone, zonder evenwel rekening te houden met de stratigrafie. De chemische elementen kunnen dus aanwezig zijn zowel in de oppervlaktelaag

¹ VAN BOS M., WATTEEUW L., "Composition of iron gall inks in Illuminated Manuscripts (11th -16th century). The Use by Scribes and Illuminators", in: *Care and conservation of Manuscripts*, eds. Gillian Fellows-Jensen and Peter Springborg, The Arnemagnæan Institute, University of Copenhagen, Museum Tusculanum Press, 2014: 365 – 381;
DENECKERE A., SCHUDEL W., VAN BOS M., WOUTERS H., BERGMANS A., VANDENABEELE P., MOENS L., "In situ investigations of vault paintings in the Antwerp cathedral", in *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010), p. 511-519
WATTEEUW L., VAN BOS M. "A 15th-century Flemish enclosed garden in cuir bouilli. Production, degradation and conservation issues of a small painting on leather". In *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, Melbourne, 15–19 September 2014

en/of in de onderliggende laag (lagen) (dit hangt af van de aard van de chemische elementen en de dikte van de lagen).

Een tweede nadeel van de techniek is dat de verkregen informatie “elementaire” informatie is en geen moleculaire informatie. Wanneer bijvoorbeeld lood gedetecteerd wordt in een verflaag, dan kan dit wijzen op het witte pigment loodwit [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$], of op het rode loodmenie (minium) [$2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$], of het gele massicot [PbO].

Lichte chemische elementen worden niet gedetecteerd (positieve identificatie vanaf kalium) en organische pigmenten/bindmiddelen kunnen niet geïdentificeerd worden.

Met deze techniek wordt dus een algemeen overzicht bekomen van de chemische elementen aanwezig in de geanalyseerde zone.

De techniek van XRF is gebaseerd op het volgende principe: een primaire x-straal (afkomstig uit de x-straalbron in de apparatuur) is gericht op de verflaag. Secundaire x-stralen, karakteristiek voor de aanwezige chemische elementen worden gegenereerd. Als gevolg van de hoge energie van de invallende primaire x-stralen, worden secundaire x-stralen gegenereerd niet alleen in de oppervlaktelaag maar ook in de onderliggende laag/lagen. Dit bemoeilijkt uiteraard de interpretatie van meetresultaten.

Alle metingen werden uitgevoerd met een μ -XRF instrument ARTAX (Bruker) met een rhodium (Rh)-buis met *polycapillaire optics* waardoor de primaire x-straalbundel een diameter heeft van ongeveer 70 μm wat toelaat om zeer kleine details te analyseren (figuur 1). Met behulp van een CCD-kleurencamera kan de meetplaats nauwkeurig geselecteerd worden (figuur 2).



Figuur 1: XRF meetapparatuur

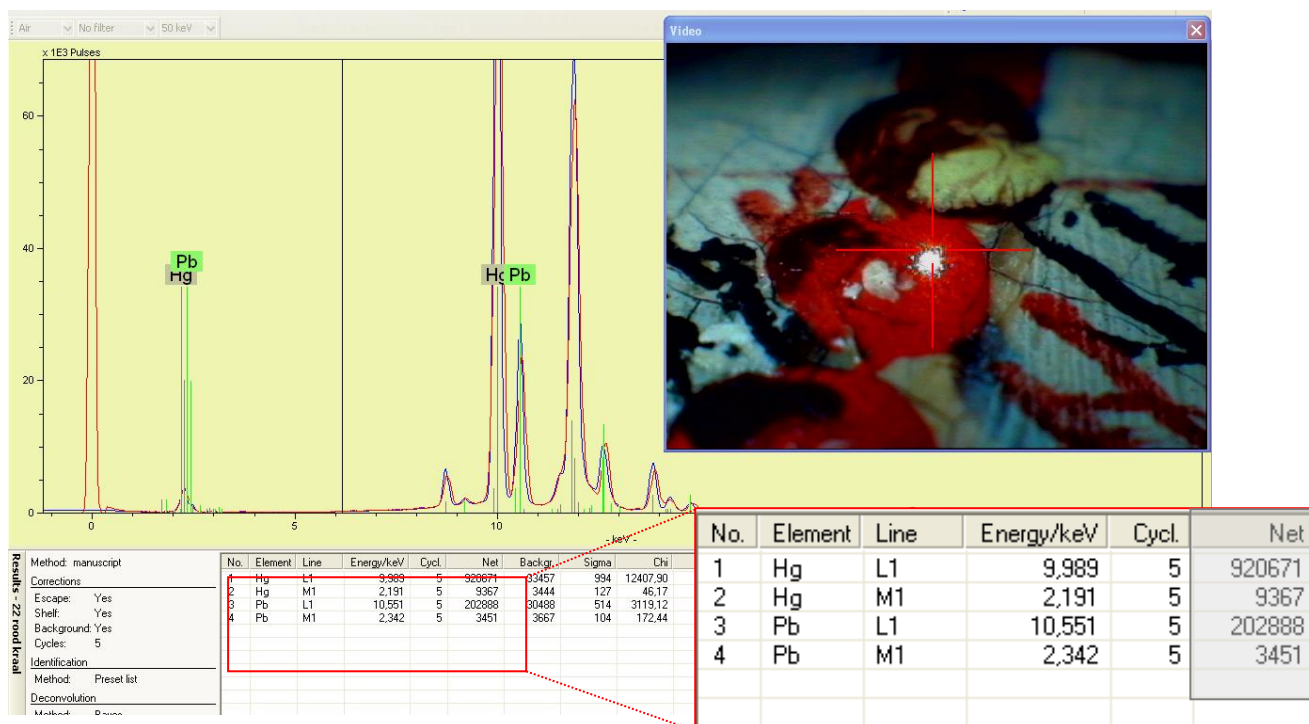
Een typisch analysesresultaat is voorgesteld in figuur 3.

De volgende experimentele omstandigheden werden bij alle metingen gebruikt: Rh-buis, 50 kV, 500 μA , 120 seconden, geen filter.



Figuur 2: Detail met de Paternoster van de opdrachtgeefster (links) en beeld opgenomen met de camera van het XRF-toestel (detail met de kralen). De geanalyseerde zone (70 µm) bevindt zich in het midden van het dradenkruis

Alle beelden, geregistreerd met XRF-camera (visualisatie van de meetplaatsen) zijn in dit verslag weergegeven.



Figuur 3: X-straal spectrum en data verwerking van de geanalyseerde spot voorgesteld in figuur 2 (rode kraal) (de piekintegratie, zoals vermeld in de met grijs aangeduide kolom, geeft een semi-kwantitatief beeld van de relatieve verhouding van de aanwezige chemische elementen)

De interpretatie van bovenstaand spectrum geeft volgend resultaat:

- kwik duidt eenduidig op het rode pigment vermiljoen (er bestaat slechts één kwik-bevattend pigment)
- lood kan duiden op het witte loodwit of het oranje-rode loodmenie of een mengsel van loodwit en loodmenie
- de rode kraal bevat het rode pigment vermiljoen. De onderliggende witte kleur van het boek wordt tijdens de meting mee gemeten. Het boek bevat vermoedelijk loodwit (zie ook verder in het verslag).

Zoals dus toegelicht is de interpretatie van enkel XRF-analyses niet steeds eenduidig: enkel elementaire informatie wordt bekomen en verschillende pigmenten kunnen tegelijkertijd aanleiding geven tot secundaire X-stralen. De interpretatie gebeurt op basis van de bekomen elementinformatie en bij pigmenten eveneens op basis van de geobserveerde kleur. Soms zijn meerdere interpretaties mogelijk.

De Artax analyses werden uitgevoerd in het restauratie-atelier in Mechelen. Verschillende onderdelen van het Besloten Hofje waren gedemonteerd en bijgevolg 'toegankelijk' voor de puntanalyses, naast de beschilderde zijluiken.

De resultaten staan hierna per gedemonteerd fragment of paneel samengevat.

In totaal werden 53 meetplaatsen geselecteerd.

1.2. Resultaten

BH2 – P-009-OL-OM-OR

De verschillende meetplaatsen zijn in figuur 4 aangeduid.





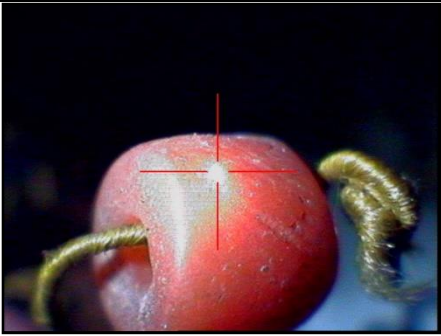
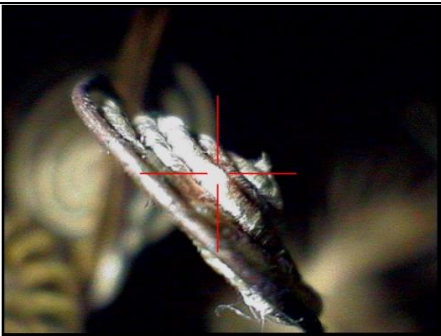
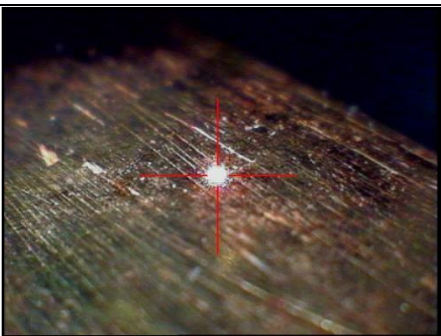
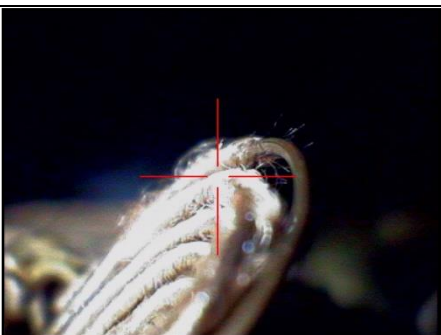
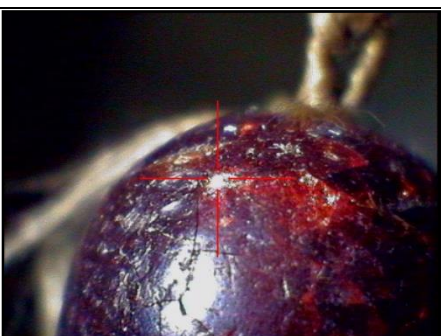


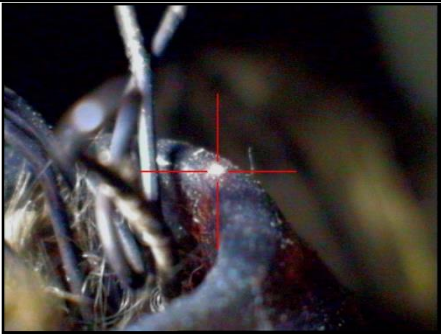
Figuur 4: BH2 – P-009-OL-OM-OR met aanduiding van de XRF meetplaatsen

De analyseresultaten zijn in tabel 8 samengevat.

Tabel 1: beschrijving van de geanalyseerde zones en analyseresultaten: calcium (Ca), ijzer (Fe), kalium (K), Mangaan (Mn), lood (Pb), koper (Cu), zink (Zn), goud (Au), zilver (Ag). Elementen die in lage concentratie aanwezig zijn worden tussen haakjes vermeld

N°	Meetplaats (beeld Artax-camera)	Beschrijving	Resultaten van XRF-analyses	Interpretatie
----	---------------------------------	--------------	-----------------------------	---------------

1		Rood besje	Ca, (Sr)	Calciumcarbonaat, koraal?
2		bloemblaadje	Cu, Zn, (Ca, Pb, Fe, Ni, K, Ag)	Messing (Cu K/Zn K= 4.4) Sporen zilver- vergulding?
3		hekje	Ca, Au, Fe, (Pb, Cu)	Goud op calciumcarbonaat/ sulfaat met rode oker
4		bloemblaadje	Cu, Zn, (Fe, Ca, K, Ni, Ag)	Messing (Cu K/Zn K= 6.9) Sporen zilver- vergulding?
5		besje	(K, Ca)	Nauwelijks signal Organisch (plantaardig material)

6		kraal	K, Ca, Mn, Fe (Zn, Cu, As, S)	Glasparel
7		hout	Cu, (Pb, Fe, Ca, Zn, Mn)	Gemeten waar spijker in hout gezeten heeft
8		hout	Fe, Ca, (Zn, Pb, Cu, Ti, K)	Calciumcarbonaat, oker

Paneel A

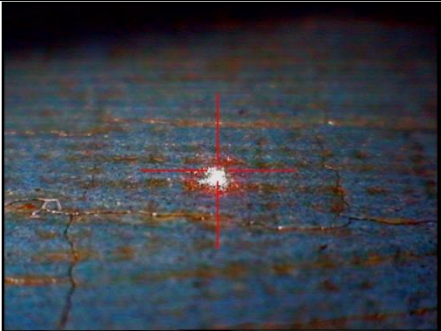
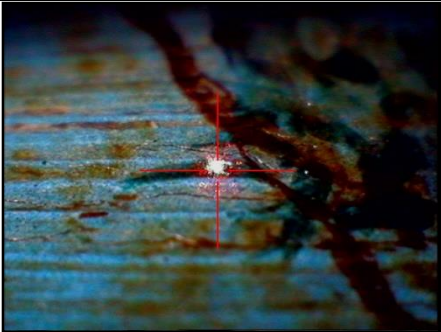
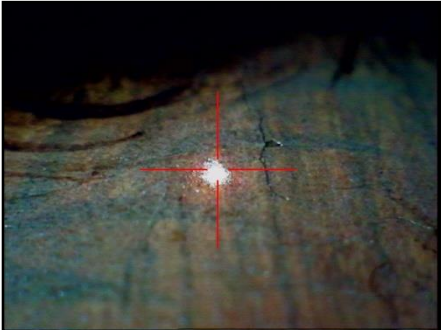
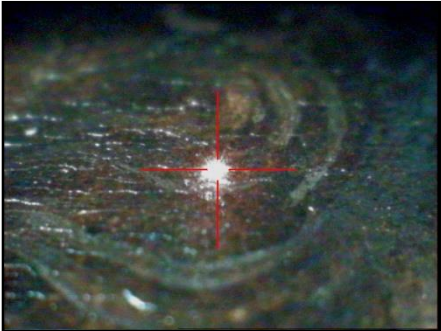
De verschillende meetplaatsen zijn in figuur 5 aangeduid.

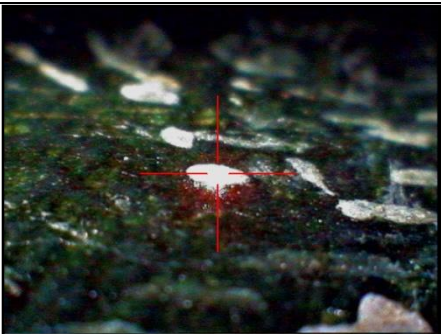
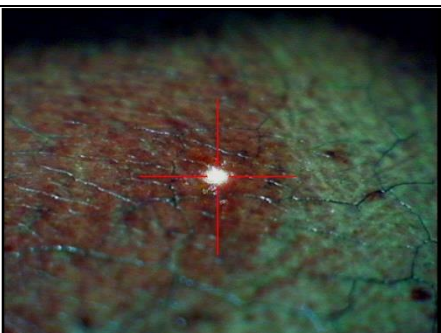


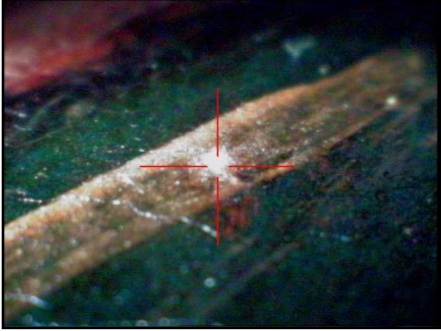
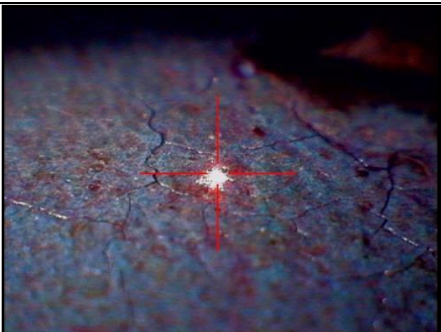
Figuur 5: BH2 – paneel 1 (A) met aanduiding van de XRF meetplaatsen

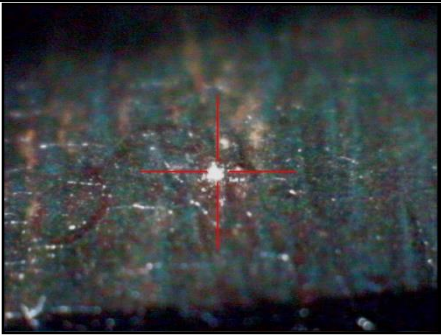
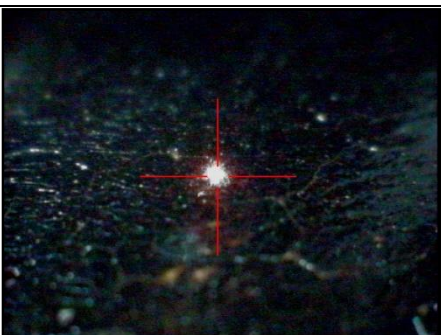
De analyseresultaten zijn in tabel 2 samengevat.

Tabel 2: beschrijving van de geanalyseerde zones en analyseresultaten: calcium (Ca), ijzer (Fe), kalium (K), Mangaan (Mn), lood (Pb), koper (Cu), zink (Zn), goud (Au), zilver (Ag). Elementen die in lage concentratie aanwezig zijn worden tussen haakjes vermeld

N°	Meetplaats (beeld Artax camera)	Beschrijving	Resultaten van XRF-analyses	Interpretatie
1		Blauw lucht	Cu, Pb, (Fe, Ca)	Azuriet en loodwit
2		Groen boom	Cu,Pb, (Fe,Ca)	Kopergroen pigment, loodwit
3		inkarnaat	Pb, Hg, Cu, (Fe, Ca)	Loodwit, vermiljoen, azuriet
4		Bruin baard	Pb, Cu, Fe, Hg, (Ca)	Loodwit, vermiljoen, azuriet, oker Mengkleur of superpositie van kleuren?

5		Geel versiering kleed	Pb, Cu, (Ca, Fe, Sn)	Op azuriet, loodwit, weinig loodtingeel, oker?
6		Blaadje boom	Pb, Cu, (Fe, Sn, Ca)	Op kopergroen, loodwit
7		Groen mouw	Cu, Pb, (Fe, Ca)	Kopergroen, weinig loodwit
8		Rood mantel	Pb, Hg, (Cu, Ca, Fe)	Loodwit, vermiljoen
9		Geel mouw	Pb, (Cu, Hg, Fe, Sn)	Loodwit, massicot? Spoor loodtingeel?

10		Geel mouw	Cu, Pb, (Fe, Hg)	Kopergroen, Loodwit en/of massicot?
11		Grijs cape	Cu, Pb, Fe, Ca	Loodwit, azuriet? Oker?
12		incarnaat	Pb, (Fe, Hg, Cu, Ca)	Loodwit, vermiljoen, azuriet,
13		haar	Pb, Fe, (Hg, Cu, Ca)	Loodwit, oker
14		Wit kraag	Pb, (Cu)	Loodwit, azuriet

15		Donker kleed	Cu, Pb, (Fe, Ca, Ti)	Koper(groen?), loodwit Spoor titaanwit?
16		Rood boek	Pb, Hg, (Cu, Ca)	Vermiljoen op loodwit
17		Zwart boek	Pb, Cu, (Hg, Ca, Fe)	Loodwit Cu = ?
18		Groen kleed	Cu, Pb, (Ca, Fe)	Kopergroen pigment, loodwit

Paneel B

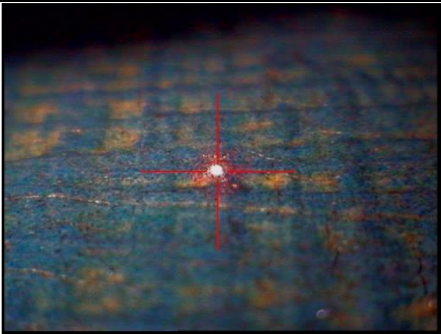
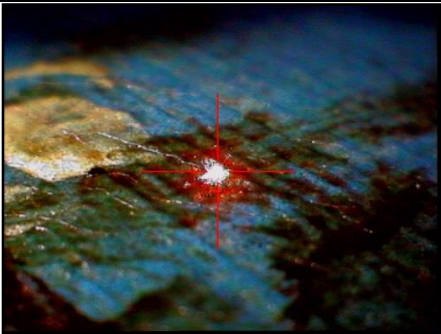
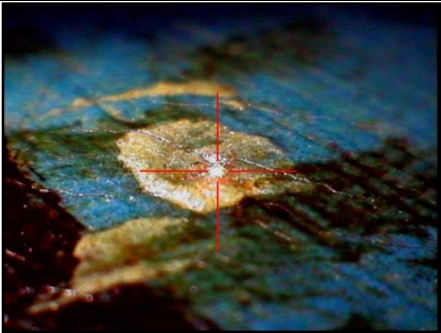
De verschillende meetplaatsen zijn in figuur 6 aangeduid.

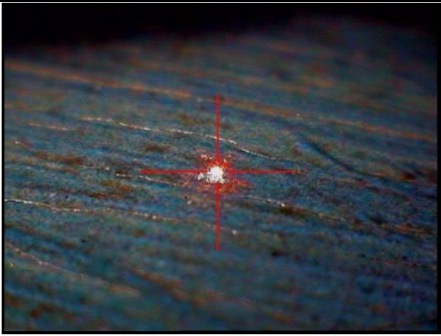
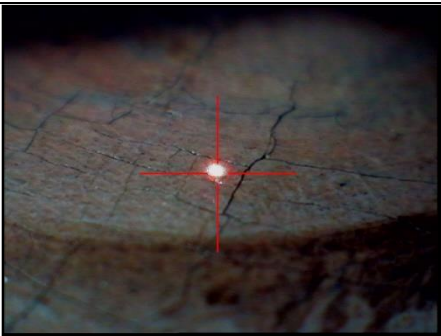
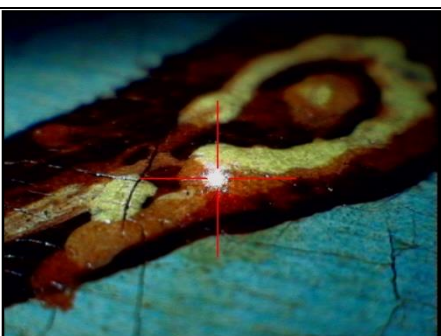


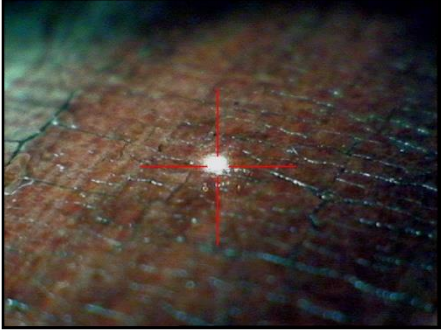
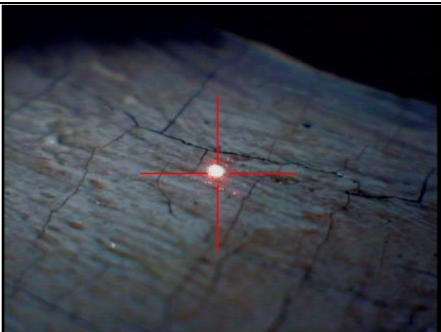
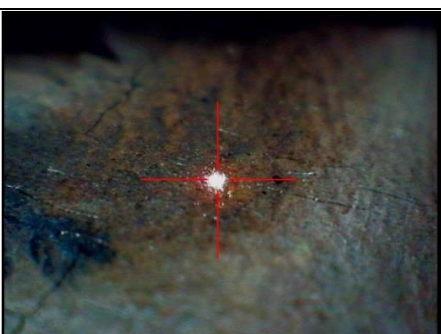
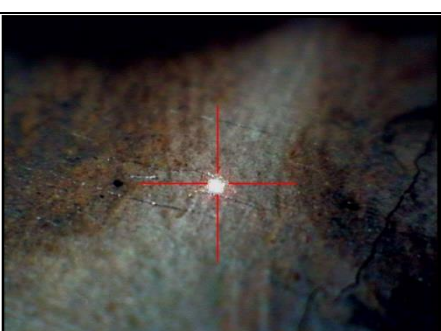
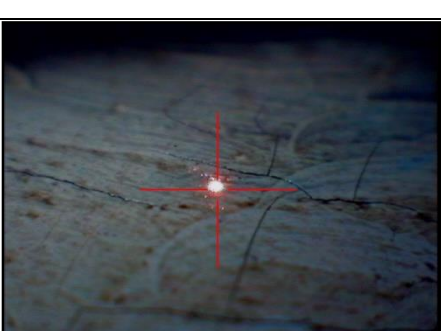
Figuur 6: BH2 – paneel 2 (B) met aanduiding van de XRF meetplaatsen

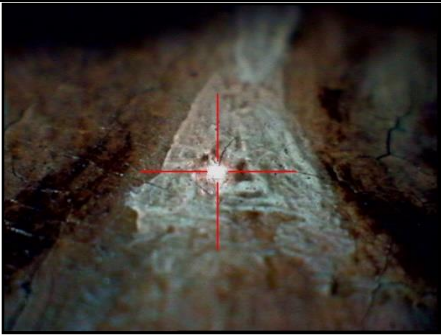
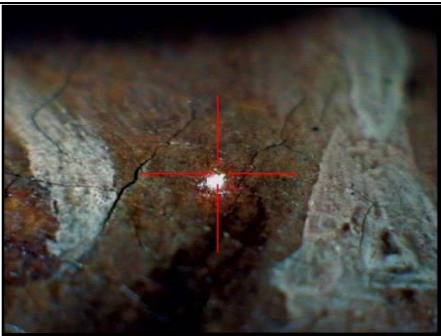
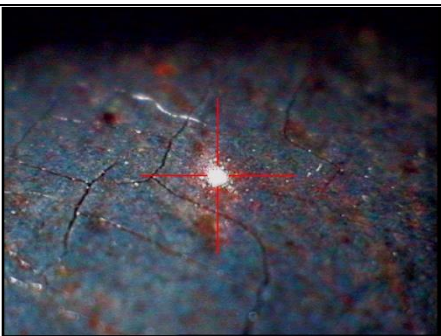
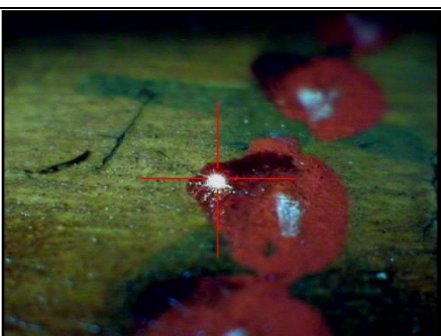
De analyseresultaten zijn in tabel 3 samengevat.

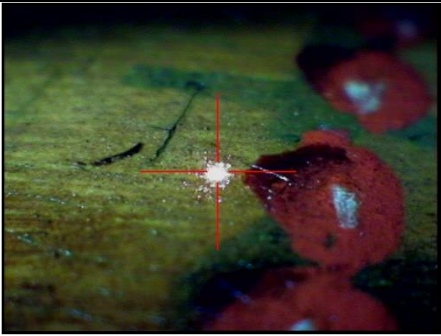
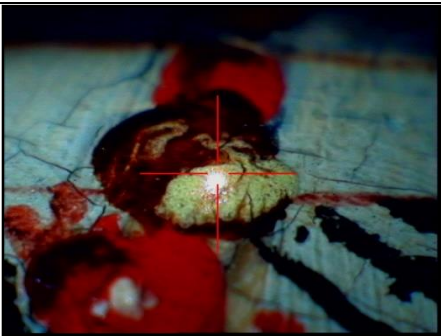
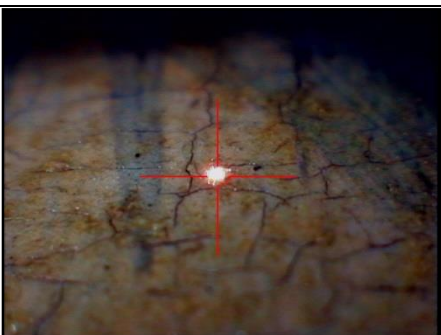
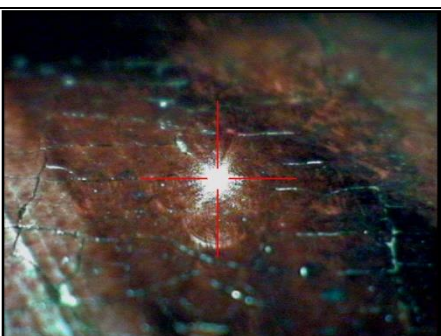
Tabel 3: beschrijving van de geanalyseerde zones en analyseresultaten: calcium (Ca), ijzer (Fe), kalium (K), Mangaan (Mn), lood (Pb), koper (Cu), zink (Zn), goud (Au), zilver (Ag). Elementen die in lage concentratie aanwezig zijn worden tussen haakjes vermeld

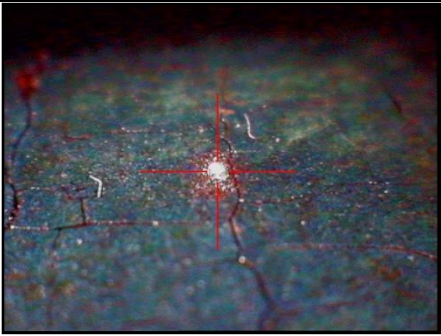
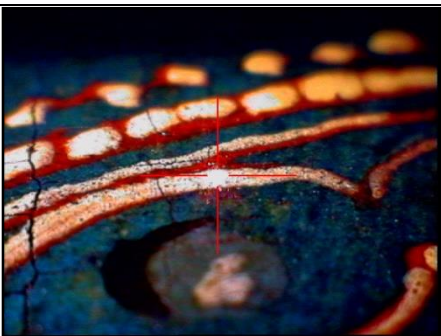
N°	Meetplaats (beeld Artax-camera)	Beschrijving	Resultaten van XRF-analyses	Interpretatie
1		Blauw lucht	Cu, Pb, (Fe, Ca)	Azuriet, loodwit
2		Groen boom	Cu, Pb, (Fe, Ca)	Kopergroen (met loodwit?) over azuriet (+ loodwit?)
3		Blaadje boom	Cu, Pb, (Ca, Fe, Sn)	Loodwit en/of massicot, spoor loodtingeel bovenop kopergroen op azuriet
4		Bruin boom	Cu, Pb, Fe, (Ca)	?

5		Blauw lucht (retouche?)	Cu, Pb, (Fe, Ca)	Azuriet, loodwit (geen aanwijzing vr retouche!)
6		Incarnaat	Pb, (Hg, Cu, Fe, Ca)	Loodwit, weinig vermiljoen, azuriet
7		Bruin kruis	Pb, Fe, Cu, (Ca)	Op azuriet, Loodwit en/of menie? Oker, ook azuriet in mengkleur om bruine kleur te bekomen?
8		Geel kruis	Pb, (Sn, Ca, Cu, Fe)	Loodwit en/of massicot, weinig loodtingeel
9		Oranje kruis	Pb, Fe, Hg, (Sn, Cu, Ca)	Loodwit en/of menie, oker, vermiljoen

10		Rood kleed	Pb, Hg, (Cu, Ca, Fe)	Loodwit, vermiljoen
11		Wit hoofddoek	Pb, (Hg, Fe, Ca)	loodwit
12		Onder wenkbrauw	Pb, Fe, Hg, (Ca, Cu)	Loodwit, weinig oker en vermiljoen
13		Inkarnaat	Pb, (Hg, Fe, Ca, Cu)	Loodwit, weinig vermiljoen
14		Wit hoofddoek	Pb, (Ca, Fe)	Loodwit

15		Inkarnaat	Pb, (Hg, Fe, Ca)	loodwit
16		Wenkbrauw	Pb, (Fe, Hg, Ca, Cu)	Loodwit, weinig oker en vermiljoen
17		Grijs kleed	Cu, Pb, (Fe, Ca)	Azuriet, loodwit Koolzwart?
18		Rood kraal	Hg, Pb, (Fe, Cu, Ca)	Vermiljoen, loodwit en/of menie?
19		Fel rood kraal	Pb, Fe, Cu, (Hg, Ca)	Organisch rood

20		Bankje naast kraal	Pb, Fe, (Ca)	Loodwit, oker, ??
21		Geel kraal	Pb, (Sn, Cu, Ca)	Loodwit en/of massicot, spoor loodtingeel?
22		Rood kraal	Hg, Pb	Vermiljoen en/op loodwit
23		Geel buik monster	Pb, Cu, (Fe, Ca, Sn, Mn)	Loodwit, oker? Loodtingeel?
24		Rood mantel	Pb, Hg, Ca, (Cu, Fe)	Vermiljoen, loodwit en/of menie? Organisch rood?

25		Groen kleed	Cu, Pb, (Fe, Ca)	Kopergroen pigment, loodwit
26		Versiering op groen kleed	Pb, Cu, (Sn, Fe, Ca, Hg)	Op kopergroen, loodwit en/of massicot, weinig loodtingeel
27		Versiering op groen kleed	Cu, Pb, Hg, Fe, (Ca, Sn)	Op kopergroen, loodwit en/of massicot, beetje vermiljoen

2. Besluit

Enkele materiaal-technische analyses van enkele losse onderdelen en van de beschilderde panelen werden op niet-invasieve wijze met behulp van XRF uitgevoerd.

De analyses werden uitgevoerd in het restauratieatelier in Mechelen, voor of tijdens de restauratiecampagne van de Hofjes.

Zoals in de inleiding vermeld, is een interpretatie van een XRF analyse niet altijd eenduidig en zijn er vaak meerdere interpretaties mogelijk. De analyses illustreren wel duidelijk de rijke verscheidenheid aan materialen: koraal, glas of plantaardig materiaal (besjes) voor de verschillende bloementakjes.

De mogelijke interpretaties staan vermeld in de tabellen met resultaten.

Voor wat het pigmentgebruik op de panelen betreft, werden volgende pigmenten geïdentificeerd: loodwit, aardepigmenten, vermiljoen, azuriet, kopergroen, loodtingeel, massicot en menie.

Deze pigmenten zijn gedurende eeuwen in gebruik geweest en laten bijgevolg niet toe om uit te maken of het om origine pigmenten gaat of om oude retouches².

Op één enkele plaats werd vermoedelijk titaanwit geïdentificeerd (meetpunt 15, paneel A), een pigment uit de 20^e eeuw.

3. Referenties

Deneckere A., Schudel W., Van Bos M., Wouters H., Bergmans A., Vandenabeele P., Moens L., "In situ investigations of vault paintings in the Antwerp cathedral", in *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010), p. 511-519

Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T. and Siddall R., "Pigment Compendium A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments", Butterworth-Heinemann, 2008

Van Bos M., Watteeuw L., "Composition of iron gall inks in Illuminated Manuscripts (11th -16th century). The Use by Scribes and Illuminators", in: *Care and conservation of Manuscripts*, eds. Gillian Fellows-Jensen and Peter Springborg, The Arnamagnæan Institute, University of Copenhagen, Museum Tusculanum Press, 2014: 365 – 381

Watteeuw L., Van Bos M. "A 15th-century Flemish enclosed garden in cuir bouilli. Production, degradation and conservation issues of a small painting on leather". In *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, Melbourne, 15–19 September 2014

² Nicholas Eastaugh, Valentine Walsh, Tracey Chaplin and Ruth Siddall in "Pigment Compendium A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments", Butterworth-Heinemann, 2008