<u>Case study:</u> Besloten Hofje/Enclosed Garden 4 : Enclosed Garden with the Virgin and Child with St Anne, Daniel in the Lions' Den and St Jerome

Case study image:



<u>Author(s) of the report</u>: Marina Van Bos, Ina Vanden Berghe, Maaike Vandorpe <u>Report date</u>: 23/11/2021

1. Niet-invasieve oppervlakte-analysen

1.1. Methodologie

Vóór de conservatie van de picturale lagen werd het paneeltje geanalyseerd met X-straal Fluorescentie (XRF), een veel gebruikte niet-invasieve analysetechniek die toelaat om de chemische elementen aanwezig in de geanalyseerde zone van kunstvoorwerpen te identificeren, zonder evenwel rekening te houden met de stratigrafie. Recent werd een macro XRF scanner ontwikkeld die het mogelijk maakt om grote(re) oppervlakken te scannen. Hierbij worden tevens hoge resolutiebeelden bekomen die de verdeling van de geïdentificeerde chemische elementen over het geanalyseerde oppervlak visualiseren.

De analyse wordt uitgevoerd met behulp van het toestel M6 Jetstream (Bruker: Rh-buis, 600 μ A, 50 kV, spotgrootte 500 μ m, 400 μ m afstand tussen 2 meetpunten en 10 ms per pixel). De M6 software wordt gebruikt voor datacollectie en data verwerking (som spectra, deconvolutie en maximum pixel spectrum).

MA-XRF resultaten worden weergegeven als '*grijsschaalkaarten*': zwart komt overeen met de afwezigheid van het element, wit betekent dat het element overvloedig aanwezig is en de verschillende grijswaarden komen overeen met tussenliggende 'hoeveelheden'.

1.2. Resultaten

Het Hofje van Daniel in de leeuwenkuil sluit met twee kleine eikenhouten luikjes, waarbij het linker luikje aan de binnenzijde de heilige Petrus voorstelt, rechtstaand op een stenen vloer en voor een monochrome achtergrond. Petrus is blootsvoets, draagt een brede diepgroene mantel over een lichtblauw onderkleed, in zijn rechterhand houdt hij de sleutel en links een boek. In de loop van de tijd was het paneeltje verschillende keren gerestaureerd en gedeeltelijk overschilderd om lacunes te bedekken.

De verdeling van calcium, ijzer, koper, lood, kwik, goud en chroom wordt weergegeven in figuren 2-5; het gaat om zwart/wit beelden waarbij wit wijst op de aanwezigheid van het chemisch element en zwart overeenkomt met de afwezigheid van het element. Deze elementmappen laten niet enkel identificatie toe, maar illustreren tevens de conditie van het schilderij.

De roodbruine achtergrond is geschilderd met een aardepigment en vermiljoen. Ook de schaduw op de vloer werd geschilderd met een aardepigment.

De kledij van Petrus licht op in de beelden met de koper- en loodverdeling. Het gebruik van koper wijst hier wellicht op het gebruik van azuriet voor het lichtblauwe onderkleed en van een kopergroen pigment voor de mantel. Het onderscheid tussen verdigris, een koperacetaat pigment of malachiet, een kopercarbonaat pigment is op basis van de uitgevoerde XRF analyse niet te maken. Loodwit werd gebruikt voor de lichtere tonen van het onderkleed en de hoogsels in de plooien van de mantel.

Deze prachtige kleuren en de fijn uitgewerkte plooien in de kledij, die op de twee XRF-beelden te zien zijn, zijn vóór de conservatiebehandeling volledig onttrokken van het oog. Een donkergroene, bijna zwarte overschildering bedekt de volledige mantel waardoor de zorgvuldig geschilderde plooien amper of niet zichtbaar zijn. Voor deze overschildering werd gebruik gemaakt van synthetische pigmenten. Het gebruik van chroompigmenten voor lokale retouches wijst op recente ingrepen (ten vroegste 19^e E); De zwarte 'vlekken' in de mantel in het beeld met de koperverdeling duiden op lacunes in de verflaag.



Figuur 1: de met MA-XRF geanalyseerde zone meet 21.5 x 37.5 cm



Figuur 2: MA-XRF verdeling van lood (links) en calcium (rechts)



Figuur 3: MA-XRF verdeling van ijzer (links) en kwik (rechts)



Figuur 4: MA-XRF verdeling van koper (links) en goud (rechts)



Figuur 5: MA-XRF verdeling van chroom

Anders dan bij het paneel met Petrus wordt Johannes voorgesteld tegen een bruinrode achtergrond, geschilderd met aardepigmenten (geen vermiljoen). Ook de schaduw op de vloertegels en het bruine haar zijn geschilderd met aardepigmenten. Het kleed van Johannes is dan wel met vermiljoen geschilderd, de mantel evenwel niet. Wellicht werd een organisch rood pigment gebruikt voor de mantel. Het beeld met de verdeling van lood toont mooi de plooival in de mantel.

Opmerkelijk is de afwezigheid van een duidelijk rood pigment bij de vloertegels (eveneens een organisch rood in combinatie met loodmenie?) én de aanwezigheid van een koperpigment bij de vloertegels wat suggereert dat een onderliggende blauwe of groene kleur aanwezig is.



Figuur 6: de met MA-XRF geanalyseerde zone meet 20 x 37.6 cm



Figuur 7: MA-XRF verdeling van lood (links) en calcium (rechts)



Figuur 8: MA-XRF verdeling van ijzer (links) en kwik (rechts)



Figuur 9: MA-XRF verdeling van koper (links) en goud (rechts)

2. Analyse van monsters - brokaatdecoratie

Verschillende monsters van de binnenzijde van de rug van de kast werden door de restaurateurs op verschillende tijdstippen ter beschikking gesteld.

2.1. Monstername

Tien monsters, genomen door Anne-Sophie Augustyniak, werden ter beschikking van het labo van het KIK gesteld.

In onderstaande tabel wordt een samenvatting gegeven van de labonummering van monsters en dwarsdoorsneden samen met de beschrijving en de gestelde analysevragen.

N°	N° staal	N° coupe	Omschrijving door Anne-Sophie en gestelde	Analyse
			analysevragen	
1	P232.043	-	N°6: paroi latérale gauche, glacis	/ (monster te
			* Samenstelling glacis ?	klein voor
				analyse)
2	P232.044	-	N°7: paroi latérale gauche, couleur ocre rouge,	FT-IR
			masse du brocart	
			* Samenstelling ?	
3	P232.045	C85.060	N°8: paroi latérale gauche, strati complet	OM, SEM-
			* foto dwarsdoorsnede	EDX, FT-IR
			* identificatie van de verschillende bestanddelen	
			* Goudfolie? Tinfolie?	
			* Verschillende bindmiddelen/adhesieven ¹ ?	
4	P232.046	C85.061	N°9: paroi latérale droite, strati complet	OM, SEM-EDX
			* foto dwarsdoorsnede	
			* identificatie van de verschillende bestanddelen	
			* Goudfolie? Tinfolie?	
-	D222 027	005 435	* Verschillende bindmiddelen/adhesieven?	
5	P233.027	C85.125	N°1: fond de la caisse, planche centrale, coin	OM, SEM-EDX
			Inferieur aroit paroi laterale gaucne, glacis	
			[*] toto dwarsdoorsnede	
c	סרה בבבח	COF 106	* Identificatie van de verschillende bestanddelen	
0	PZ33.028	C85.120	inférieur aauche	UIVI, SEIVI-EDA
			* foto dwarsdoorsnede	
			* identificatie van de verschillende bestanddelen	
7	P233.029	-	N°3: fond de la caisse, planche centrale, partie	HPLC-DAD
	11716/07		supérieure droite	
			*Identificatie glacis	
8	P233.030	-	N°4: fond de la caisse, planche centrale, centre bas	FT-IR
			*Identificatie bruine hars	
9	P233.031	-	N°5: paroie de droite	SEM-EDX
			*Identificatie gele glacis	
10	P233.032	-	N°6: Paroi de droite	-
			*Voorlopig geen analyse	

Tabel 1: Labonummering van monsters en dwarsdoorsneden

¹ De identificatie van een organische component dient op een geïsoleerde laag te worden uitgevoerd (niet mogelijk op de dwarsdoorsnede).

2.2. Methodologie

Om de stratigrafie te visualiseren worden monsters 3, 4, 5 en 6 getransformeerd in dwarsdoorsneden: hierbij wordt het monster ingebed in een acrylaathars en gepolijst. De bekomen dwarsdoorsnede wordt bestudeerd met behulp van optische microscopie, onder normaal wit licht en/of UV licht (OM, merk Zeiss AxioImager M1 met digitale camera Infinity X).

Vervolgens worden de dwarsdoorsneden geanalyseerd met behulp van SEM-EDX (Scanning elektronenmicroscopie gekoppeld aan een energie-dispersief X-straal detectiesysteem van merk Jeol JSM 6300 of Zeiss EVO LS15 en detector van Oxford Instruments). Deze analysetechniek wordt ook toegepast op de niet-ingebedde monsters 3 en 9.

Voor de identificatie van organische kleurstofcomponenten (monster 7) wordt gebruik gemaakt van hogedruk vloeistofchromatografie met PDA (photo diode array) detectie (HPLC-DAD). Voorafgaand aan de analyse wordt elk staal onder een binoculair bekeken en eventueel aanwezige contaminanten verwijderd.

De kleurstoffen worden aan het substraat onttrokken door middel van extractie op basis van waterstofchloride (HCl). De identificatie van de aangetroffen kleurstofcomponenten gebeurt op basis van vergelijking van de retentietijd en absorptiespectrum met referenties uit een interne referentiedatabank. Een gedetailleerde beschrijving van de techniek werd eerder gepubliceerd (Vanden Berghe *et al.* 2009)².

Om de organische component in monsters 2, 3 en 8 te bepalen wordt gebruik gemaakt van infrarood spectroscopie (FT-IR, Vertex 70 spectrometer gekoppeld aan Hyperion 3000 microscoop, beide van Bruker). Deze analyse wordt uitgevoerd op 'los, niet-ingebed' monster.

2.3. Resultaten

De resultaten staan hieronder per monster samengevat.

Monster 2 (P232.044)

Het monster werd aanvankelijk beschreven als "verschillende kleine deeltjes van de massa van het brokaat, oker-rood, olieachtig". Op p 6 van het "Conditierapport en behandelingsvoorstel" staat deze laag echter beschreven als laag 1 in de stratigrafie, nl de bruinrode laag als adhesief voor het brokaat.

FT-IR analyse toont de aanwezigheid van een organische esterverbinding aan (vermoedelijk een **oliehars** mengsel) naast een anorganische silicaat verbinding (vermoedelijk rode aarde).

Monster 3 (P232.045 - C85.060)

Een deel van het aan het labo bezorgde monster werd omgezet tot dwarsdoorsnede. Bij het inbedden van een deel van het monster, verbrokkelt dit nagenoeg volledig zodat de dwarsdoorsnede onvoldoende klaarheid geeft ivm de laagopbouw.

Ook de stratigrafie van de rest van het monster is onduidelijk (zie figuur 10).

² Vanden Berghe, I., Gleba, M. and Mannering, U. (2009) Towards the identification of dyestuffs in Early Iron Age Scandinavian peat bog textiles. Journal of Archaeological Science 36, 1910-1921



Figuur 10: opname met Hirox digitale microscoop van 'bovenzijde' en 'onderzijde' van een monsterfragmentje (links) en bijhorende SEM teruggestrooide elektronenbeelden (rechts).

SEM-EDX analyse van de zilvergrijze metaalfolie bevestigt dat het om **tin** gaat. Het in figuur 10 getoonde fragmentje werd voor de SEM-EDX analyse omgedraaid (bovenzijde en onderzijde werden achtereenvolgens geanalyseerd – zie figuur 10 rechter beelden). Het monster bevat geen goud(folie).

FT-IR analyse van de beige, translucide massa (vermoedelijk laag 2 uit de stratigrafie beschreven op p 6 van het "Conditierapport en behandelingsvoorstel") toont aan dat het om **bijenwas** gaat. Hierbij dient opgemerkt te worden dat het fragmentje uiterst klein is hetgeen het selectief 'isoleren' van een 'laag' voor FT-IR identificatie praktisch onmogelijk maakt.

Monster 4 (P232.046 - C85.061)

De gemaakte dwarsdoorsnede omvat slechts een deel van de stratigrafie.



Figuur 11: Optisch microscoopbeeld van de dwarsdoorsnede van monster 4 onder normaal wit licht (boven) en onder UV licht (midden) en SEM-EDX mapping met de verdeling van tin (Sn), aluminium (Al) en calcium (Ca) voor een deel van de dwarsdoorsnede

Dit deel van de stratigrafie omvat 3 lagen: een organische laag (laag 1), de tinfolie (laag 2) en een bruinrode laag (laag 3).

De organische laag 1 kon niet verder worden geanalyseerd maar dient wellicht als de brokaatmassa te worden beschouwd.

Laag 3 bevat korrels die onder UV licht hetzij oranje hetzij paars fluoresceren. Deze laag is wellicht de rode glacislaag (zie ook monster 7).

Monster 5 (P233.027-C85.125)



Figuur 12: opname met Hirox digitale microscoop van 'bovenzijde' en 'onderzijde' van het monsterfragmentje



Figuur 13: Optisch microscoopbeeld van de dwarsdoorsnede van monster 5 onder normaal wit licht (boven) en onder UV licht (onder)



Figuur 14: Optisch microscoopbeeld van de dwarsdoorsnede van monster 5 onder normaal wit licht (boven) en onder UV licht (onder), detail 1

Figuur 15 toont een superpositie van het SEM teruggestrooid elektronenbeeld en het optisch microscoopbeeld, samen met de verdeling van koolstof, zuurstof, tin, silicium, aluminium, calcium en zwavel.

De stratigrafie vertoont 4 lagen:

- Laag 1: bruinrode laag met hoofdzakelijk silicium, aluminium en ijzer: okerlaag
- Laag 2: hoofdzakelijk organisch: waslaag?
- Laag 3: tinfolie

Laag 4: met calcium, zwavel en aluminium: calciumcarbonaat/calciumsulfaat, aluin? Als drager voor organisch rood?, korrels die onder UV hetzij oranje hetzij paars fluoresceren



het SEM-beeld (boven) en SEM-EDX mapping met de verdeling van koolstof (C), zuurstof (O), tin (Sn), silicium (Si), aluminium (AI), calcium (Ca) en zwavel (S)

250µm

٦

<u> Monster 6 (P232.028 – C85.126)</u>



Figuur 16: opname met Hirox digitale microscoop van 'bovenzijde' en 'onderzijde' van het monsterfragmentje



Figuur 17: Optisch microscoopbeeld van de dwarsdoorsnede van monster 6 onder normaal wit licht (boven) en onder UV licht (onder)



Figuur 18: Optisch microscoopbeeld van de dwarsdoorsnede van monster 6 onder normaal wit licht (boven) en onder UV licht (onder), detail 1

Figuur 19 toont een superpositie van het SEM teruggestrooid elektronenbeeld en het optisch microscoopbeeld, samen met de verdeling van tin, silicium en aluminium.



Si K series

Sn L series



Figuur 19: superpositie van het optische microscoopbeeld (detail 1) en het SEM-beeld (boven) en SEM-EDX mapping met de verdeling van silicium (Si), tin (Sn) en aluminium (Al)

De stratigrafie vertoont 3 lagen :

Laag 1: bruinrode laag met hoofdzakelijk silicium, aluminium en ijzer: okerlaag

Laag 2: hoofdzakelijk organisch: waslaag?

Laag 3: tinfolie

Deze lagen zijn identiek aan de eerste drie lagen uit vorige dwarsdoorsnede.

Monster 7 (P232.029)



Figuur 20: opname met Hirox digitale microscoop van 'bovenzijde' en 'onderzijde' van het monsterfragmentje

De resultaten van de organische kleurstof analyse (HPLC-PDA analyse) staan samengevat in tabel 2.

Kolom 5 bevat de gedetecteerde kleurstofcomponenten, uitgedrukt in percentages van de relatieve verhouding van de oppervlakten van de componenten geïntegreerd bij de golflengte vermeld in kolom 6. De laatste kolom van tabel 2 bevat de verwijzing naar de gebruikte biologische kleurstofbronnen.

In de rode glacis worden kleurstoffen aangetroffen die wijzen op het gebruik van voornamelijk meekrap (*Rubia tinctorum* L.) en in mindere mate van kermes (*Kermes vermillio* Planchon).

Tabel 2: HPLC-DAD analyses. Kleurstofcomponenten (uitgedrukt in percentage van de relatieve verhouding van de oppervlakte van de componenten geïntegreerd bij gegeven golflengte (nm))

Code	Kleur /	Extrac-	Analyse	Kleurstof- en/of	λ	Biologische
KIK/IRPA	Object	tie	nummer	markercomponenten	(nm)	kleurstofbron(nen)
	Rode glacis	HCI	01/181204/05	11 kermeszuur,	255	
11716/07				12 alizarine,		meekrap en
11/10/07				3 xanthopurpurine,		kermes
				74 purpurine		

Monster 8 (P232.030)



Figuur 21: opname met Hirox digitale microscoop van 'bovenzijde' en 'onderzijde' van het monsterfragmentje

FT-IR analyse van dit monster toont de aanwezigheid van een organische esterverbinding aan (vermoedelijk olie-hars) naast een anorganische silicaat verbinding (vermoedelijk rode aarde) (zie figuur 22).



Figuur 22: FT-IR spectrum van monster 8

Monster 9 (P232.031)



Figuur 23: opname met Hirox digitale microscoop van 'bovenzijde' en 'onderzijde' van het monsterfragmentje

Zoals uit figuur 23 duidelijk blijkt, heeft één zijde van de tinfolie een geel aspect. Om uit te maken of dit een vergulding is of dit een organische laag (glacis) is, wordt de zijde met het geel uitzicht geanalyseerd met behulp van SEM-EDX.

Figuur 24 toont een superpositie van het SEM teruggestrooid elektronenbeeld en het Hirox digitale microscoopbeeld, samen met de verdeling van tin.



Figuur 24: superpositie van het Hirox digitale microscoopbeeld en het SEM-beeld (links) en SEM-EDX mapping met de verdeling van tin (Sn) (rechts).

Uit figuur 24 blijkt duidelijk dat op de plaatsen waar 'wit' metaal zichtbaar is, het SEM-signaal voor tin eveneens hoog is. Op de plaatsen waar het wit metaal bedekt is met de gele 'laag' (goud of glacis), is het signaal voor tin gering.

Analyse van de gele 'laag' resulteert in volgend SEM-EDX spectrum (figuur 25).



Figuur 25: SEM-EDX spectrum geregistreerd in de gele 'zone' van monster 5

De gele laag bevat hoofdzakelijk koolstof (C) en zuurstof (O); er is geen goud (Au) aanwezig.

De gele laag bovenop de tinfolie is dus geen vergulding (geen goud) maar moet dus beschouwd worden als een organische (glacis) laag.

Monster 10 (P232.032)



Figuur 26: opname met Hirox digitale microscoop van 'bovenzijde' en 'onderzijde' van het monsterfragmentje

Dit monster werd niet geanalyseerd.

3. Besluit

MA-XRF analyse van het linke luikje dat aan de binnenzijde de heilige Petrus voorstelt toont het gebruik van aardepigment en vermiljoen aan voor de roodbruine achtergrond. Ook de schaduw op de vloer werd geschilderd met een aardepigment.

Voor het lichtblauwe onderkleed van Petrus werd wellicht azuriet gebruikt, voor de mantel een kopergroen pigment. Loodwit werd gebruikt voor de lichtere tonen van het onderkleed en de hoogsels in de plooien van de mantel. Deze prachtige kleuren en de fijn uitgewerkte plooien in de kledij zijn vóór de conservatiebehandeling volledig onttrokken van het oog. Een donkergroene, bijna zwarte overschildering bedekt de volledige mantel waardoor de zorgvuldig geschilderde plooien amper of niet zichtbaar zijn. Voor deze overschildering werd gebruik gemaakt van synthetische pigmenten. Het gebruik van chroompigmenten voor lokale retouches wijst op recente ingrepen (ten vroegste 19^e E).

Het rechter luikje met Johannes toont enkel het gebruik van aardepigmenten voor de bruinrode achtergrond (geen vermiljoen). Ook de schaduw op de vloertegels en het bruine haar zijn geschilderd met aardepigmenten. Het kleed van Johannes is dan wel met vermiljoen geschilderd, de mantel evenwel niet. Wellicht werd een organisch rood pigment gebruikt voor de mantel. Het beeld met de verdeling van lood toont mooi de plooival in de mantel. Opmerkelijk is de afwezigheid van een duidelijk rood pigment bij de vloertegels (eveneens een organisch rood in combinatie met loodmenie?) én de aanwezigheid van een koperpigment bij de vloertegels wat suggereert dat een onderliggende blauwe of groene kleur aanwezig is.

Verder werd een aantal brokaatmonsters van de binnenzijde van de rug van de kast aan het labo van het KIK bezorgd met de bedoeling de verschillende samenstellende componenten te identificeren.

Het bleek niet mogelijk om alle door de aanvrager gestelde vragen te beantwoorden, enerzijds door de grootte van de monsters (te klein), anders door het fragiele karakter (stratigrafie gaat verloren bij manipulatie van de kleine monsters).

Op basis van de in dit rapport beschreven analysen werd volgende stratigrafie vastgesteld:

- een bruinrode oker laag op basis van olie/hars
- een laag met bijenwas
- een tinfolie
- restanten van een niet-geïdentificeerde gele glacis (geen vergulding)
- op sommige plaatsen een rode laag met meekrap en kermes.

4. Referenties

Vanden Berghe, I., Gleba, M. and Mannering, U. (2009) Towards the identification of dyestuffs in Early Iron Age Scandinavian peat bog textiles. Journal of Archaeological Science 36, 1910-1921