

Masterthesis Beeldende Kunst tot 1850, mei 2012
Faculteit Geesteswetenschappen, Universiteit Utrecht
Begeleiders: prof. dr. G.J.J. van der Sman, prof. dr. J. Dik, dr. K. de Clippel



Onderzoek van tekenmaterialen met technische middelen.

Een literatuurstudie aangevuld met technisch onderzoek van tekeningen uit het Leidse Prentenkabinet.

dr. ir. J.L. Harthoorn
Studentnummer 3034046

Inhoudsopgave

1. Inleiding	4
2. Onderzoeksmethoden voor tekeningen	5
2.1 Visuele inspectie en microscopie	5
2.2 Röntgenfluorescentie (X-Ray Fluorescence, XRF)	6
2.2.1 Algemene omschrijving	
2.2.2 Bijzonderheden	
- <i>Primaire straling.</i>	
- <i>Spotgrootte en analysediepte</i>	
- <i>Waarnemingen en interpretatie</i>	
2.3 Ramanspectroscopie	10
2.3.1 Algemene omschrijving	
2.3.2 Bijzonderheden	
- <i>Primaire straling</i>	
- <i>Spotgrootte</i>	
- <i>Apparatuur</i>	
- <i>Waarnemingen en interpretatie</i>	
2.4 Onderzoeken met ultraviolet, zichtbaar licht en infraroodstraling	12
2.4.1 Algemene omschrijving	
2.4.2 Bijzonderheden	
- <i>Infrarood (IR)</i>	
- <i>'False color' afbeeldingen</i>	
- <i>Ultraviolet (UV)</i>	
2.5 Puntmetingen en scannende beeldvorming	15
3. De drager van tekeningen.	16
3.1 Perkament	
3.2 Papier	
3.3 Gekleurd papier	
3.4 Voorbehandeling van het papieroppervlak	
- <i>Onderzoek van gronderingen</i>	
4. Tekenmaterialen	20
4.1 Metaalstift	20
- <i>Historie</i>	
- <i>Eigenschappen</i>	
4.1.1 Onderzoek met PIXE en SR-XRF	23
4.1.1.1 Eerste onderzoek met PIXE	
4.1.1.2 Onderzoek aan zilverstifttekeningen uit het schetsboek van Albrecht Dürer	
4.1.1.3 Metaalstifttekeningen in Franse musea	
4.1.1.4 Tekeningen met geschreven tekst	
4.1.1.5 Tekeningen van Rembrandt	
4.1.1.6 Het 'Karlsruhe schetsboek' van Hans Baldung Grien	
4.1.1.7 Meer tekeningen van Dürer	

4.1.2 Onderzoek met XRF met een röntgenbuis	29
4.1.2.1 Zeven tekeningen uit het Metropolitan Museum of Art	
4.1.2.2 Zeventien tekeningen uit het British Museum	
4.2 Grafiet	31
- <i>Historie</i>	
- <i>Eigenschappen</i>	
4.2.1. Onderzoek	
4.3 Houtskool	33
- <i>Historie</i>	
- <i>Eigenschappen</i>	
4.3.1. Onderzoek	
4.4 Zwart krijt	36
- <i>Historie</i>	
- <i>Eigenschappen</i>	
4.4.1. Onderzoek	
4.5 Rood krijt	37
- <i>Historie</i>	
- <i>Eigenschappen</i>	
4.6 Inkt, historie en eigenschappen	37
- <i>IJzer-galnootinkt.</i>	
- <i>Oost-Indische inkt (Chinese inkt).</i>	
- <i>Bister</i>	
- <i>Sepia.</i>	
4.6.1 Onderzoek	39
4.6.1.1 Visuele en microscopische observatie	
4.6.1.2 Instrumentele methodes	
- <i>XRF</i>	
- <i>Ramanspectroscopie</i>	
- <i>Infraroodspectroscopie en reflectografie.</i>	
4.6.1.3 Onderzoek van ijzer-galnootinkt	
4.7 Witte materialen	46
- <i>Historie en eigenschappen</i>	
4.8 Materialen die pigmenten bevatten	47
- <i>Eigenschappen</i>	
- <i>Historie</i>	
4.8.1 Onderzoek	48
4.8.1.1 Onderzoek van pigmenten met Ramanspectroscopie	
4.8.1.2 Onderzoek van een tekening op perkament	
4.8.1.3 Onderzoek met scannende XRF	

5. Experimenteel onderzoek	53
5.1 Inleiding	53
5.2 Metaalstift: Twee delen van een blad, toegeschreven aan Filippino Lippi	53
5.3 Grafiet en houtskool	57
5.4 Krijt	58
5.4.1 Een tekening van Ligozzi	58
5.4.2 Een schets van Cherubino Alberti	62
5.5 Inkt	64
5.5.1 Vijf tekeningen van Creti en één tekening uit zijn omgeving	64
5.5.2 Twee tekeningen van Guercino en twee tekeningen van zijn ‘falsario’	73
5.5.3 Een tekening van Pieter Bruegel de Oudere	73
5.5.4 Een tekening van Ricci	76
6. Samenvatting en conclusies	79
6.1 Algemene observaties	
6.2 Overzicht van onderzoeksmethoden	
6.3 Samenvatting van resultaten uit literatuur en eigen onderzoek	
6.4 Conclusies	
Appendix I. Lijst van onderzoeksmethoden	84
Appendix II. Gebruikte apparatuur	85
Appendix III. Uitvoering en bewerking van de waarnemingen	86
Appendix IV. Een modelexperiment	89
Verantwoording van de illustraties	91
Lijst van gebruikte chemische symbolen	91
Literatuur	92
Dankwoord	97

1. Inleiding

Het gebruik van natuurwetenschappelijke methodieken voor het onderzoek van kunstvoorwerpen begon omstreeks 1900 met radiografie, het met röntgenstralen doorlichten van voorwerpen. Chemische analysetechnieken en infraroodtechniek deden later hun intrede in de kunsthistorische wereld. Deze onderzoekstechnieken werden vooral in het derde kwart van de 20^e eeuw ontwikkeld. De detectiemethoden verbeterden en de toenemende computercapaciteit zorgde in het laatste kwart van deze eeuw voor uitbreiding van de mogelijkheden.

Onderzoek van geschilderde voorstellingen met röntgenopnames, infraroodreflectografie en chemische analyse van pigmenten kan men nu regelmatig in de kunsthistorische vakliteratuur en tentoonstellingscatalogi aantreffen. De meest recente technische onderzoeksmethodieken zijn echter vooral in de gespecialiseerde technisch-wetenschappelijke literatuur te vinden.

In deze studie zal worden nagegaan welke informatie kan worden verkregen door technische onderzoeksmethodes toe te passen op tekeningen. De aandacht is daarbij gericht op tekenmaterialen die in de 15^e tot en met de 17^e eeuw zijn gebruikt.

Dergelijke onderzoeksresultaten kunnen bijdragen aan onze kennis over authenticiteit van een kunstwerk en over de gebruikte technieken bij de vervaardiging ervan. Ook voor conservering en restauratie is kennis van de gebruikte materialen en werkwijze onontbeerlijk.

Het eerste deel van deze studie - hoofdstuk 2, 3 en 4 - bestaat uit literatuuronderzoek. In hoofdstuk 2 wordt een beschrijving van de voor tekeningen relevante technische onderzoeksmethoden gegeven. Hierin worden de fysische en chemische basisbegrippen besproken en worden de mogelijkheden en de technische beperkingen van de gebruikte apparatuur behandeld.

Dan volgen twee hoofdstukken waarin de twee materiaalcomponenten van een tekening, de drager en het tekenmateriaal, worden besproken. Hoofdstuk 3 is een kort overzicht van de eigenschappen van de belangrijkste dragers van tekeningen, papier en perkament. Ook de op de drager aangebrachte preparatielaag, de grondering, zal hier worden besproken. De verschillende soorten tekenmateriaal (zoals metaalstift of inkt) komen in het meest uitgebreide hoofdstuk van de literatuurstudie, hoofdstuk 4, aan de orde. Voor elk materiaal wordt de historische achtergrond beschreven en ook wordt een overzicht van de eigenschappen gegeven. Daarnaast wordt per tekenmateriaal een uitgebreid overzicht van de toepassingen van technisch onderzoek en de resultaten daarvan gegeven.

In het tweede deel van deze studie, hoofdstuk 5, wordt van een aantal tekeningen het technisch onderzoek dat is uitgevoerd in het Leidse Prentenkabinet, besproken. Dit onderzoek geeft enkele praktische voorbeelden van onderzoek met een microscoop en een Röntgenfluorescentie-spectrometer. In de discussie van de resultaten worden de kunsthistorische aspecten van de waarnemingen besproken.

Hoofdstuk 6 bestaat uit een slotbeschouwing met conclusies. Het is een samenvattend overzicht van de informatie die met behulp van instrumentele technieken over tekeningen kan worden verkregen. In dit overzicht worden zowel de gerefereerde literatuur als ook de experimentele resultaten uit hoofdstuk 5 beschouwd.

2. Onderzoeksmethoden voor tekeningen

In 2009 is als resultaat van een Europees ARTECH project een boek verschenen, getiteld: *'Scientific Examination for the Investigation of Paintings. A Handbook for Conservator-restorers'*.¹ Hierin wordt een overzicht gegeven van een aantal natuurwetenschappelijke onderzoeksmethodes die op schilderijen kunnen worden toegepast. Vele daarvan zijn in de afgelopen decennia ontwikkeld. Ongeveer de helft van deze methodes worden gebruikt om tekeningen te onderzoeken.² Het is hierbij essentieel dat de onderzoeksmethode geen monsternamen vraagt en geen materieel contact met het meetinstrument vereist. Ook mag er geen aantasting van de tekening door de gebruikte straling optreden. In dit hoofdstuk zullen basisprincipes van deze methodes van onderzoek worden behandeld, terwijl in hoofdstuk 4, dat de tekenmaterialen behandelt, een overzicht zal worden gegeven van in de literatuur beschreven onderzoeken. De meeste informatie hierover is afkomstig uit 'puur technische' tijdschriften. In de kunsthistorische vakliteratuur is hierover weinig te vinden.³ Door de snelle ontwikkeling op het gebied van gecomputeriseerde apparatuur, blijken publicaties snel door nieuwe inzichten te worden achterhaald. Tijdens het vergaren van literatuur voor deze studie is gebleken dat het belang van publicaties die ouder dan tien jaar zijn meestal gering is.

2.1 Visuele inspectie en microscopie

Hoewel instrumentele onderzoeksmethoden zeer indrukwekkend kunnen zijn, dient men zich te realiseren dat elke studie van tekeningen met visuele (en microscopische) observaties dient te beginnen. Voor deze onderzoeksmethoden is geen literatuurstudie gedaan. De methodiek en de apparatuur ervoor is algemeen bekend.

Een goede demonstratie van het belang van deze eerste fase van onderzoek van tekeningen vinden we bijvoorbeeld in een publicatie van het British Museum in Londen. Hier is in 2010 in samenwerking met de Galleria degli Uffizi in Florence een tentoonstelling gehouden, getiteld *'Fra Angelico to Leonardo. Italian Renaissance Drawings'*.⁴ Er werden ongeveer honderd meesterwerken, de helft uit Londen en de helft uit Florence, getoond. Voorafgaand aan de tentoonstelling zijn de tekeningen uit het British Museum in het laboratorium van deze instelling uitgebreid onderzocht. Hierover is een rapportage verschenen. In deze publicatie wordt het belang van een uitvoerige visuele inspectie, gebruik makend van verschillende belichtingswijzen (opvallend licht, doervallend licht en strijklicht) benadrukt.⁵ Naast de algemene toestand van de tekening kan zo van het papier de onderlinge afstand van water- en kettinglijnen worden bepaald en de aanwezigheid van watermerken wordt vastgelegd. Ook kan vaak de aanwezigheid van een grondering worden vastgesteld. Een eerste visuele inspectie van de kleur en het aspect van de getekende lijn kan informatie over het tekenmateriaal geven (rood krijt is direct herkenbaar). Met strijklicht kunnen inkervingen worden waargenomen die veroorzaakt zijn door een voortekening met een metalen stift, die geen materiaal heeft achtergelaten. Fig. 4.1.4 geeft hiervan een voorbeeld.

Een stereomicroscoop, met een vergroting tot 50x, zal details, zoals bijvoorbeeld de structuur van de getekende lijn, onthullen. De ervaren waarnemer is zo in staat om zwart krijt van houtskool te onderscheiden en sporen van metaalstift te herkennen.

¹ Pinna 2009.

² Zie appendix I voor een overzicht van deze methodieken. Pinna 2009, pp. 143-215

³ In *The Burlington Magazine* heb ik één artikel, waarin een technisch onderzoek van een tekening wordt beschreven, kunnen vinden (Ketelsen 2005-1). Ook in tijdschriften als bijvoorbeeld *Journal of Cultural Heritage* en *Studies in Conservation* staan enkele relevante artikelen.

⁴ Chapman 2010. Deze tentoonstelling was in begin 2011 ook te zien in Florence.

⁵ Ambers 2010, pp. 8-10.

2.2 Röntgenfluorescentie (X-Ray Fluorescence, XRF)

2.2.1 Algemene omschrijving

Met röntgenfluorescentie kan worden bepaald uit welke chemische elementen (atomen) een materiaal bestaat. Veel elementen die voorkomen in tekenmateriaal en ook in de dragers en gronderingen van tekeningen, zijn met deze techniek te detecteren.

Het gebied waarvan men de samenstelling wil bestuderen wordt bestraald met een bundel primaire straling: röntgenstraling of protonen. De diameter van deze bundel bepaalt het oplossend vermogen, dat is het kleinste detail dat kan worden waargenomen. Deze diameter - ook wel spotgrootte genoemd - varieert van minder dan een 0,1 mm. tot enkele mm's. Er is geen direct contact met het kunstwerk en er treedt geen beschadiging door de straling op. Dit laatste aspect is door een aantal onderzoekers aangetoond.⁶ Door interactie met de opvallende primaire straling zullen de elementen van het bestraalde materiaal zelf röntgenstraling emitteren. Dit verschijnsel heet röntgenfluorescentie. De uitgezonden fluorescentiestraling is karakteristiek voor de atoomsoort. De samenstelling van de opgewekte fluorescentiestraling - het spectrum - wordt met een detector geanalyseerd. Uit dit spectrum kan worden bepaald welke elementen in het bestraalde gebied aanwezig zijn en ook kan - met speciale voorzieningen - de concentratie van de verschillende elementen worden bepaald.

2.2.2 Bijzonderheden

- Primaire straling

De primaire straling van protonen of röntgenstraling kan worden opgewekt met nucleaire versnellers of met een röntgenbuis. Binnen de groep van nucleaire versnellers kennen we apparaten die een bundel snelle protonen leveren en apparaten die met behulp van een stralingsomzetter een bundel röntgenstraling genereren. Wanneer snelle protonen als primaire straling worden gebruikt wordt de methodiek PIXE (Proton Induced X-ray Emission) genoemd. Als de primaire straling bestaat uit röntgenstraling, die met behulp van een nucleaire versneller wordt opgewekt, spreken we van SR-XRF (Spatially Resolved synchrotron radiation induced X-Ray Fluorescence) of soms SYXRF (Synchrotron-XRF). Nucleaire versnellers zijn opstellingen van grote omvang, met afmetingen van vele meters. Het betekent dat het kunstwerk naar de onderzoekopstelling gebracht moet worden. Binnen Europa is een klein aantal van dit soort machines beschikbaar.⁷ PIXE en SR-XRF kunnen werken met zeer kleine spotgroottes van tientallen tot honderden μm . (1 mm. = 1000 μm .) Met deze onderzoeksmethodieken kan ook de concentratie van gedetecteerde elementen worden bepaald.

In het onderzoekscentrum van de Franse musea in Parijs, het Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), wordt vanaf ongeveer 1990 onderzoek aan kunstwerken gedaan met behulp van een protonen versneller (PIXE).⁸ Omstreeks 1995 is men begonnen met onderzoek aan tekeningen, gemaakt met metaalstift. Een indruk van de omvang van deze apparatuur wordt in fig. 2.2.1 gegeven.

⁶ Reiche 2002, p. 83; Dahm 2004, p. 81; Milota 2008, p. 2281.

⁷ Apparatuur voor PIXE is bijvoorbeeld aanwezig in Parijs en Hamburg. SR-XRF opstellingen staan onder andere in: Berlijn, Karlsruhe en Wenen.

⁸ Dran 2004.

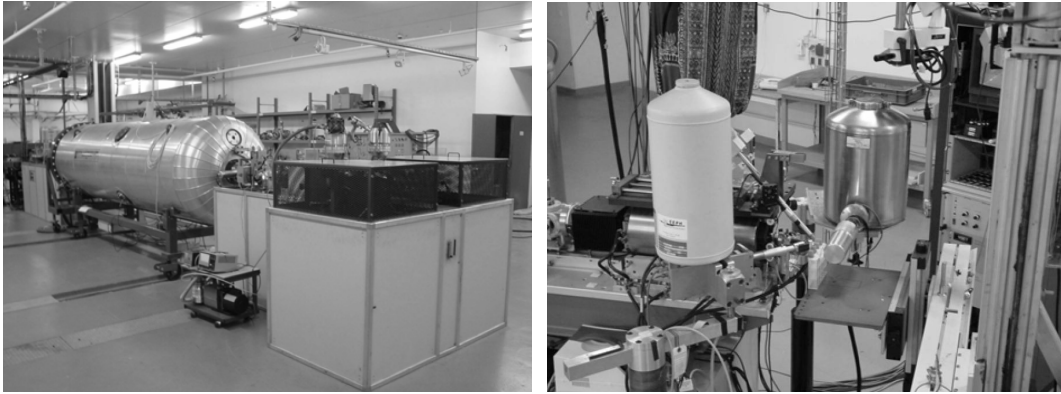


Fig. 2.2.1 XRF-apparatuur van het Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France.
Uit : Dran (2001), fig. 1 en 2.

De tweede mogelijkheid om primaire straling te genereren is de röntgenbuis. Deze apparatuur is veel minder omvangrijk en kan dus naar het kunstwerk toe worden gebracht.⁹ Dit is belangrijk omdat in vele gevallen het transporteren van kunstwerken bezwaarlijk is. Een schets van een dergelijk apparaat is in figuur 2.2.2 weergegeven.

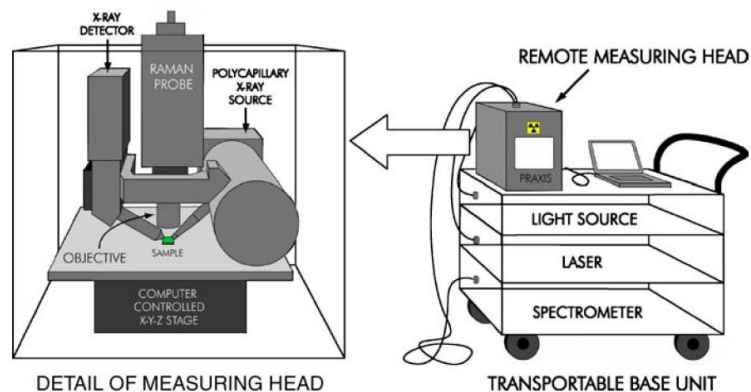


Fig. 2.2.2 Schematische voorstelling van een transportabel XRF-apparaat. De afmetingen van de meetkop ('remote measuring head') die voor (of boven) het object moet worden geplaatst is in dit geval 25 cm. x 25 cm. x 40 cm. Uit: Snickt 2008, p. 60, fig. 2.

De firma Bruker levert sedert 2004 een zeer compact apparaat, dat in de hand kan worden gehouden. Deze kleine XRF-spectrometer kan ook op een statief worden geplaatst (fig. 2.2.3).



Fig. 2.2.3 De Tracer van Bruker. Uit: brochure van Bruker.

⁹ Bronk 2001; Desnica 2008.

- *Spotgrootte en analysediepte*

Alle materiaal in het gebied dat door primaire straling getroffen wordt, kan bijdragen aan de fluorescentiestraling. De diameter van de primaire bundel bepaalt het oplossend vermogen van de apparatuur. Nucleaire apparatuur gebruikt spotgroottes vanaf enkele tientallen micrometers. Oudere apparatuur met een röntgenbuis werkt met spotgroottes in de orde van enkele millimeters, terwijl moderne apparaten van dit type met spots van enkele tientallen tot honderden micrometers kunnen werken.

Een tekening is opgebouwd uit verschillende lagen. Het tekenmateriaal heeft een laagdikte tot enkele tientallen μm 's; de gronderingslaag kan enkele honderden μm 's dik zijn en de drager, papier of perkament, kan tot ongeveer een mm. dikte hebben.

De invallende röntgenstraling kan over een afstand van millimeters tot centimeters in het materiaal doordringen. Voor de materiaalanalyse is de fluorescentiestraling, die terug komt naar de detector, bepalend. Op 'de terugweg' wordt deze straling gedeeltelijk geabsorbeerd. Dit wil zeggen dat er een maximale diepte is vanwaar nog fluorescentiestraling kan worden gedetecteerd. Dit wordt de analysediepte genoemd.¹⁰ De analysediepte hangt af van de energie van de fluorescentiestraling van een element en van de aard van het basismateriaal en varieert van enkele tientallen μm 's tot enkele mm's. Hoe lager de energie van de fluorescentiestraling en hoe groter de dichtheid van het basismateriaal, hoe kleiner de analysediepte.

Met een primaire bundel van protonen (PIXE) is de indringdiepte van de primaire straling niet meer dan ongeveer 100 μm en is vrijwel onafhankelijk van het basismateriaal.¹¹

Alle delen van een tekening kunnen dus bijdragen aan de fluorescentiestraling. Praktisch wil dit zeggen dat men het verschil tussen een gebied waarop zich tekenmateriaal bevindt (met daaronder de grondering en de drager) en een gebied zonder tekenmateriaal (dus met alleen grondering en drager) moet bepalen (zie hieronder fig. 2.2.4). Daar zowel het tekenmateriaal, de grondering en de drager inhomogeen zullen zijn, dient men bij voorkeur een aantal metingen op verschillende plaatsen te doen. We krijgen dan een gemiddelde waarde met een spreidingsbreedte.

- *Waarnemingen en interpretatie*

Elementen met een atoomnummer lager dan 11 geven geen fluorescentiestraling en kunnen dus met deze techniek niet worden waargenomen. Dit geldt voor waterstof (H), koolstof (C), stikstof (N) en zuurstof (O). Vele organisch chemische verbindingen, zoals bindmiddelen, bestaan uit deze elementen en zijn dus met XRF niet waarneembaar. Zwarte tekenmaterialen (zwart krijt, houtskool en Oost-Indische inkt) bestaan voor een groot deel uit zuiver koolstof, die met XRF niet aangetoond kan worden.

Om elementen met atoomnummers tussen 11 en 20 aan te tonen zijn bijzondere voorzieningen nodig. Tot deze groep behoren natrium (Na), magnesium (Mg), aluminium (Al), silicium (Si), Fosfor (P), zwavel (S), chloor (Cl) en kalium (K). Een aantal van deze elementen komen voor in gronderingslagen en krijt. De fluorescentiestraling van deze elementen is zacht, d.w.z. dat het energieniveau laag is ($< 4 \text{ keV}$).¹² Deze straling wordt daarom sterk door lucht geabsorbeerd. Door de meetkop met helium als schutgas af te schermen wordt de absorptie sterk verminderd en daarmee de detectiegevoeligheid verhoogd. Ook kan voor zachte straling

¹⁰ Elementen die verder dan de analysediepte van het oppervlak verwijderd zijn kunnen dus niet worden waargenomen.

¹¹ Vodopivec 2000, p. 48.

¹² Het energieniveau van röntgenstraling wordt uitgedrukt in electronvolt (eV). Daar de waarden altijd boven de duizend liggen wordt de eenheid keV, dat is kiloelectronvolt, gebruikt.

een speciale detector worden gebruikt. Elementen met een atoomnummer dat boven de 20 ligt, zoals de metalen ijzer (Fe), nikkel (Ni), koper (Cu), zink (Zn), lood (Pb), zilver (Ag), goud (Au) en kwik (Hg), hebben karakteristieke röntgenfluorescentielijnen tussen 5 en 40 keV. Deze zijn in lucht goed te detecteren, mits de afstand die de straling moet doorlopen klein - d.w.z in de orde van millimeters - is.

De hoeveelheid (gedetecteerde) fluorescentiestraling wordt bepaald door de hoeveelheid bestraalde stof, de intensiteit van de primaire straling en de duur van de waarneming (de 'acquisitietijd'). Voor tekeningen waarop vrijwel altijd weinig materiaal aanwezig is, kan men een waarneembaar signaal verkrijgen door de laatste twee factoren in te stellen. De intensiteit van de primaire straling kan worden gemaximaliseerd. Apparatuur met een nucleaire versneller als bron voor de primaire straling kan een hogere intensiteit leveren dan de apparatuur met een röntgenbuis.¹³ Voor de transportabele apparatuur is het vermogen van de röntgenbuis, die de primaire straling levert, vaak begrensd en blijft alleen de acquisitietijd als parameter over. Praktisch betekent dit dat de noodzakelijke acquisitietijd voor apparatuur met een röntgenbuis kan oplopen tot een aantal minuten.

In de onderstaande figuur 2.2.4 is een voorbeeld van een XRF-spectrum afgebeeld. Hierin staat bij de verschillende röntgenfluorescentielijnen aangegeven door welk element ze zijn gegenereerd (de elementen zijn met de gebruikelijke chemische symbolen aangegeven, de andere symbolen - K of L en α of β - typeren de röntgenlijn).

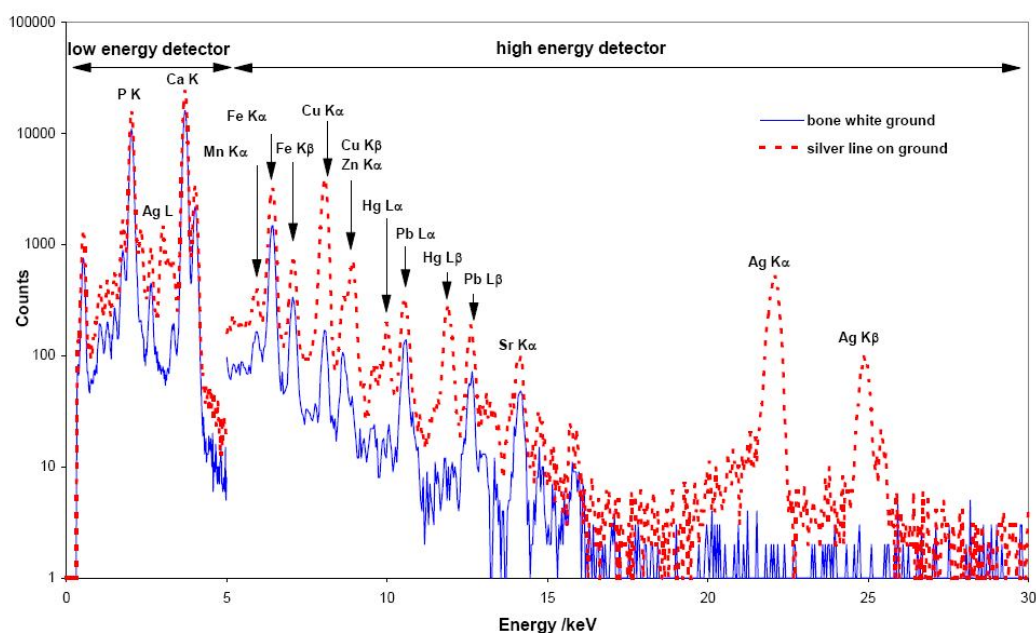


Fig. 2.2.4 XRF-spectrum van een zilverstiftlijn op een werk van Dürer: *Jonge en oude vrouw uit Bergen op Zoom*, Chantilly, Musée Condé, inv. 891r. Uit: Reiche 2002, fig. 4.

Om uit een XRF-spectrum te bepalen welke elementen in het onderzochte gebied aanwezig zijn, dient men het spectrum te kunnen 'lezen'. In een XRF-spectrum staat verticaal het aantal 'counts' uit (dit is een maat voor de hoeveelheid gedetecteerde straling) en horizontaal de energie van de fluorescentiestraling in keV. (zie fig. 2.2.4). Elk element wordt gekarakteriseerd door één of meer röntgenfluorescentielijnen, waarvan de energiewaarde te vinden is in referentietabellen. Ook is bij de moderne apparatuur computersoftware beschikbaar

¹³ Natuurlijk dient men ver onder de grens waarbij beschadiging kan optreden, te blijven (zie 2.2.1.).

die deze evaluatie uitvoert. Met dergelijke software kan ook een maat voor de concentratie van een element en de concentratieverhouding van verschillende elementen worden bepaald.¹⁴ Kennis van en ervaring met deze fysisch-chemische analysetechniek blijft echter noodzakelijk om tot een juiste interpretatie van de waarnemingen te komen.

Wanneer een bepaald element op een tekening is aangetoond kunnen hieruit conclusies over het gebruikte materiaal worden getrokken. Zo kan de aanwezigheid van calcium (Ca) en fosfor (P) wijzen op een grondering met gips of 'bone white'.

Het voorkomen van het element lood (Pb) kan betekenen dat er loodwit is gebruikt, maar wanneer de meting op een lijn van de tekening is uitgevoerd kan het wijzen op het gebruik van loodstift.

In lijnen die met metaalstift zijn getekend kan zilver (Ag), koper (Cu), lood (Pb), tin (Sn), zink (Zn) of goud (Au) worden aangetoond. De verhouding Ag/Cu kan hierbij een karakteristiek zijn voor een individuele metaalstift.

In ijzer-galnootinkt wordt ijzer (Fe) gevonden, maar ook koper (Cu) en zink (Zn). Deze 'verontreinigingen' kunnen een bepaalde inktsoort onderscheiden van een andere.

Pigmenten bestaan uit moleculen (vaak oxides of zouten).¹⁵ Wanneer men naast de kleur van het pigment uit de XRF analyse ook één of enkele elementen eruit kent, kan dit bijdragen aan de identificatie van het pigment. Het element Cu in een blauw pigment wijst op azuriet, terwijl aluminium (Al) in een blauw pigment lazuriet (lapis lazuli) karakteriseert.

2.3 Ramanspectroscopie

2.3.1 Algemene omschrijving

Ramanverstrooiing of inelastische verstrooiing van licht is een effect dat in 1928 door de Indiaase natuurkundige Raman is ontdekt. Ramanspectroscopie berust op dit verschijnsel. Met Ramanspectroscopie kan men karakteristieke eigenschappen van moleculen detecteren. (Dit is een belangrijk verschil met XRF; met XRF worden elementen gedetecteerd). De te onderzoeken stof wordt bestraald met monochromatisch licht (dit is licht met één bepaalde golflengte). Het invallende licht treedt in wisselwerking met de stof. Hierbij wordt een zeer klein deel van het invallende licht inelastisch verstrooid. Dit verstrooide licht heeft een golflengte die verschilt van de golflengte van het opvallende licht. Het golflengteverschil tussen het invallende licht en het verstrooide licht wordt bepaald door een karakteristiek verschil in moleculaire energieniveaus. Binnen een bepaald molecuul bestaan vele verschillende energieniveaus en dus kan het verstrooide licht bestaan uit een groot aantal verschillende golflengten. Het Ramanspectrum is de spectrale verdeling van het verstrooide licht en geeft informatie over de molecuulstructuur van de stof die wordt bestraald.¹⁶

2.3.2 Bijzonderheden

- *Primaire straling*

De monochromatische straling waarmee de te onderzoeken stof wordt bestraald, wordt gegenereerd door een laser. Deze primaire straling ligt in het zichtbare gebied of in het nabije infrarood. Een Ramanspectrum hangt af van de golflengte van de primaire straling, daarom dient de golflengte (symbool λ) van de voor excitatie gebruikte straling steeds te worden

¹⁴ De ARTAX-software van de firma Bruker is hiervan een goed voorbeeld. Deze software is gebruikt voor de analyses die in hoofdstuk 5 zijn gemaakt.

¹⁵ Beckhoff 2006, p. 690.

¹⁶ Een uitgebreide inleiding in de Ramanspectroscopie is te vinden in Edwards 2005. In hoofdstuk 1 wordt de geschiedenis van de activiteiten betreffende Ramanspectroscopie in het British Museum verhaald. In dit museum is in 1999 apparatuur voor dit soort onderzoek aangeschaft. In hoofdstuk 2 worden de natuurkundige basisbegrippen uitgelegd.

vermeld. Golflengtes die vaak worden gebruikt zijn $\lambda = 532$ nm., 785 nm. of 1064 nm. De indringdiepte van deze straling is gering. Voor niet transparante materialen minder dan een micrometer. We krijgen met Ramanspectroscopie dus informatie over een zeer dunne bovenlaag, zodat het ook niet noodzakelijk is verschildmetingen, zoals bij XRF is besproken, uit te voeren.

- *Spotgrootte*

De straling bij deze onderzoeksmethode is zichtbaar licht of infraroodstraling en kan worden gefocuseerd met optische middelen. De primaire bundel wordt door een microscoopobjectief op het te onderzoeken materiaal gericht. Hierdoor kan de spotgrootte zeer klein zijn, bijvoorbeeld 5 μm .¹⁷ Daarom wordt voor deze methodiek ook vaak de term Ramanmicroscopie of μ -Ramanspectroscopie gebruikt.

- *Apparatuur*

Apparatuur voor deze onderzoeksmethodiek is niet omvangrijk en kan dus op de locatie van het kunstwerk worden ingezet. Onderstaande foto (fig. 2.3.1) laat een voorbeeld van onderzoek van een fresco zien.

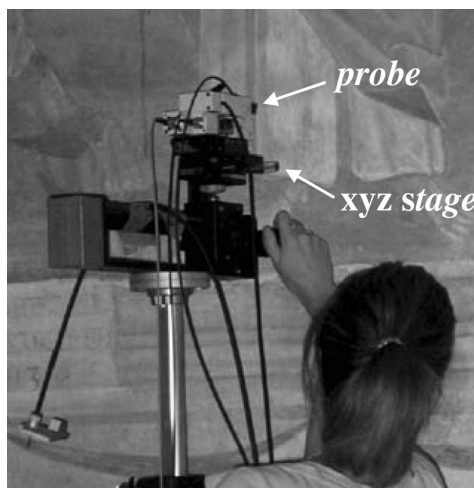


Fig. 2.3.1 Apparatuur voor Ramanspectroscopie. Uit: Bruni 2007, fig. 48.1.

- *Waarnemingen en interpretatie*

In een Ramanspectrum is verticaal de intensiteit van het verstrooide licht uitgezet en horizontaal een maat voor het golflengteverschil van de verstrooide straling en de exciterende straling.¹⁸ Figuur 2.3.2 geeft twee voorbeelden van Ramanspectra van pigmenten.

¹⁷ Aibéo 2008

¹⁸ De horizontale as geeft het verschil van de golfgetallen van invallende en verstrooide straling. Een golfgetal is het aantal golflengtes per lengte eenheid (hier per cm.), vandaar dat de dimensie 'aantal per centimeter' (cm^{-1}) is. Golflengte in nm. en golfgetal in cm^{-1} kan worden omgezet met:

400 nm.	komt overeen met	25.000 cm^{-1}
1.000 nm.	10.000 cm^{-1}
4.000 nm.	2.500 cm^{-1}
10.000 nm.	1.000 cm^{-1}
40.000 nm.	250 cm^{-1}

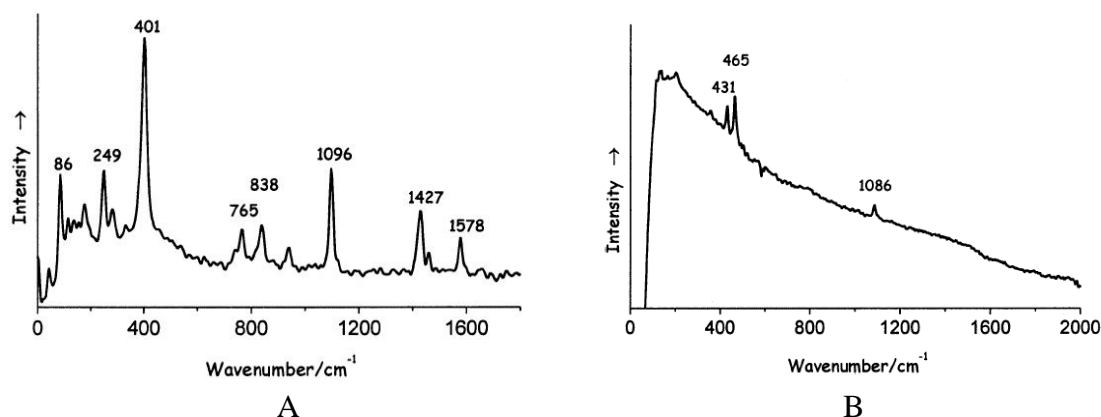


Fig. 2.3.2 Ramanspectra van azuriet (A) en Egyptisch blauw (B); opgenomen met $\lambda = 1064$ nm. Uit: Burgio 2001, fig. 1 en 2.

Vergeleken met XRF is de variatie in Ramanspectra enorm. Het periodiek systeem van elementen bevat ‘slechts’ ruim honderd elementen, waarvan vele tientallen zeldzaam zijn. XRF karakteriseert deze elementen met enkele röntgenlijnen. Ramanspectroscopie karakteriseert echter moleculen en het aantal verschillende moleculen is zeer groot. Een algemene bespreking van de karakteristieken van Ramanspectra is dan ook niet te geven. Voor technisch onderzoek van tekeningen kunnen we ons beperken tot de anorganische verbindingen in pigmenten, gronderingen en inktten. De karakteristieke Ramanspectra ervan zijn bekend. Voor het interpreteren van dit soort spectra is referentiemateriaal uit databanken nodig. Grote musea hebben een eigen databank gecreëerd (bijv. het British Museum).¹⁹ Er zijn voor verschillende groepen chemische stoffen speciale databases gemaakt. Zo heeft Bell voor ruim 60 pigmenten (‘kleuren’), die vóór 1850 werden gebruikt, de Ramanspectra verzameld. Burgio geeft hiervan een uitbreiding.²⁰ Op het internet is een database voor Raman- en infraroodspectroscopie beschikbaar (www.irug.org). Wanneer voor een bepaalde kleur een mengsel van pigmenten is gebruikt, is het nuttig om te weten welke mengsels van pigmenten die kleur kunnen leveren.

Vaak wordt een combinatie van XRF en Ramanspectroscopie gebruikt om een analyse te maken.²¹ Bij de bespreking van de verschillende onderzoeken in hoofdstuk 4 zal dit worden toegelicht.

2.4 Onderzoeken met ultraviolet, zichtbaar licht en infraroodstraling

Ultraviolette straling (UV), zichtbaar licht en infrarood straling (IR) zijn delen van het elektromagnetische spectrum. Het zijn stralingen, die verschillen in golflengte. UV heeft een golflengte van 100 tot 400 nm., de golflengte van zichtbaar licht ligt tussen 400 en 750 nm. en het IR gebied begint bij 750 nm. en loopt tot ongeveer 10.000 nm.²² UV en IR zijn niet zichtbaar. Voor het zichtbare gebied kunnen we de golflengte van de straling met een kleur verbinden. Figuur 2.4.1 geeft de verdeling van golflengtes over de verschillende kleuren van het zichtbare spectrum.

¹⁹ Ambers 2010, p. 120. Dit geeft ook aan dat er een grote hoeveelheid informatie is en dat elk toepassingsgebied apart wordt behandeld.

²⁰ Bell 1997) Burgio 2001.

²¹ De schematische voorstelling van de XRF apparatuur in fig. 2 toont ook een deel voor Ramanspectroscopie.

²² 1 nm. (nanometer) = 10^{-9} meter; 1 μ m. (micron of micrometer) = 10^{-6} meter. Dus 1 μ m. = 1000 nm. Men kan dus ook zeggen dat zichtbaar licht een golflengte heeft tussen 0,4 en 0,8 μ m.

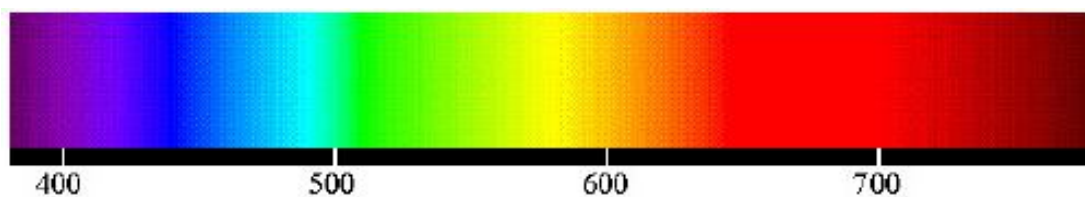


Fig. 2.4.1 De kleuren van het zichtbare licht met de bijbehorende golflengte in nm.

2.4.1 Algemene omschrijving

Met elk soort straling (UV, zichtbaar licht, IR) kan een tekening worden gefotografeerd. De tekening wordt belicht met de betreffende straling. Met de gereflecteerde straling (of de straling die door de tekening zelf wordt gegenereerd, bijvoorbeeld fluorescentie) wordt door middel van een lenzensysteem een afbeelding van de tekening gemaakt. Dit beeld kan worden gevangen op een fotografische plaat (analoge foto) of met een beelddetector (digitale foto). Afhankelijk van de golflengte van de gebruikte straling spreken we van gewone fotografie (met zichtbaar licht), ultraviolet fotografie, infrarood fotografie (met straling met een golflengte van 750 tot omstreeks 1100 nm.) of infrarood-reflectografie (met straling tot ongeveer 2000 nm.). In het eerder genoemde onderzoek uit het British Museum, wordt de verzameling van deze werkwijzen ‘technisch afbeelden’ (technical imaging) genoemd.²³

2.4.2 Bijzonderheden

- *Infrarood (IR)*

De verschillen in reflectie- en absorptie-eigenschappen van straling kunnen helpen bij het onderscheiden van verschillende tekenmaterialen. Zo is ijzer-galnootinkt voor infrarood vanaf ongeveer 1200 nm., vrijwel transparant. Dat wil zeggen dat op een afbeelding van een tekening, gemaakt met infraroodstraling in het golflengtegebied boven 1200 nm., deze inkt veel minder duidelijk tot vrijwel niet zichtbaar is. Koolstofhoudend materiaal, zoals Oost-Indische inkt, zwart krijt of houtskool, absorbeert zowel het gehele zichtbare spectrum als infraroodstraling. Dat wil zeggen dat op een infraroodopname koolstofhoudende tekenmaterialen goed waarneembaar zijn.

Infraroodreflectografie wordt uitgevoerd met straling vanaf 800 nm. tot ongeveer 2000 nm.²⁴ Materialen die voor zichtbaar licht ondoordringbaar zijn kunnen transparant zijn voor IR-straling tussen ongeveer 1500 en 2000 nm. Dit is het geval voor een aantal donkere verfpigmenten. Deze eigenschap zorgt ervoor dat men met infraroodstraling in dit golflengte interval ‘door de verf kan kijken’ en een ondertekening zichtbaar kan maken (wanneer deze met koolstofhoudend materiaal, zoals houtskool of zwart krijt is getekend). Ook op tekeningen kan men hiermee delen met zwart krijt of Oost-Indische inkt onderscheiden van andere tekenmaterialen.

- *‘False color’ afbeeldingen*

Naast de fotografische detectie van infraroodstraling kan men de informatie uit infraroodbeelden zichtbaar maken met de ‘false color’ afbeeldingstechniek. Aan de hand van fig. 2.4.2 kan de term ‘false color’ worden toegelicht.

²³ Ambers 2010, pp. 10-13.

²⁴ Infraroodreflectografie is ook een vorm van fotografie, maar dan met infraroodstraling in het genoemde golflengte gebied.

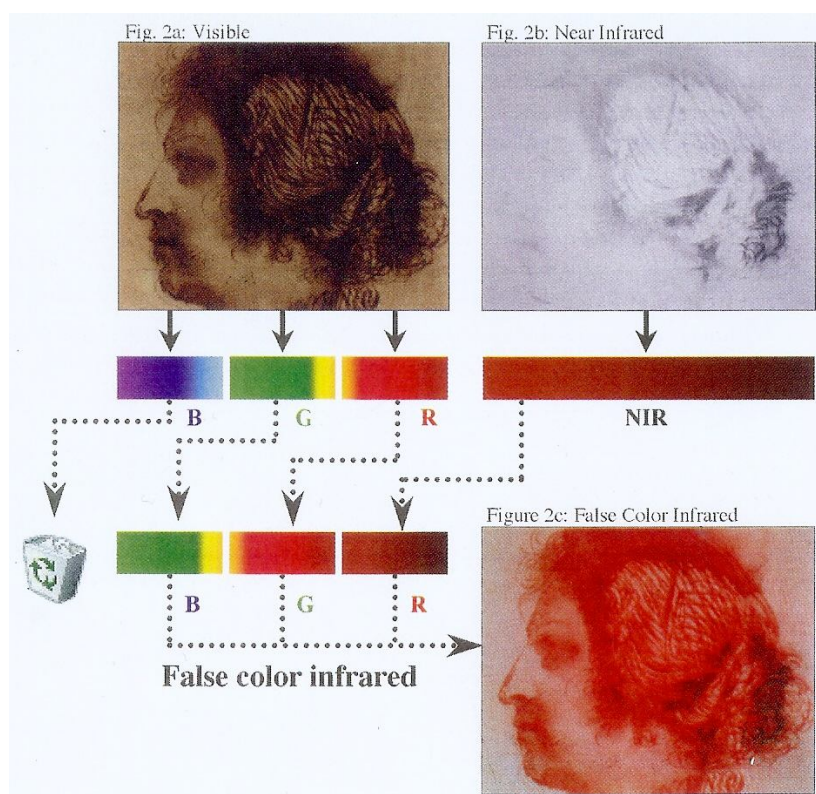


Fig. 2.4.2 Principe van de 'false color' afbeelding. De afbeelding is een detail van een tekening met ijzer-galnoteninkt. Het donkere deel in het infrarood beeld wijst op het begin van inktvraat en is in het 'false color' beeld goed te positioneren ten opzichte van de afbeelding met zichtbaar licht. Uit: Havermans 2003, fig. 2.

Elke kleur kan worden gevormd uit drie kleurcomponenten, rood, groen en blauw. Dit is het RGB systeem. Elk beeld kan dus worden ontleed in deze drie kleurcomponenten.

In een afbeeldingssysteem - TV-scherm of computerscherm - wordt het beeld gevormd door elke component (rood, groen en blauw) toe te voeren aan een beeldrooster van zeer dicht bij elkaar liggende puntjes, die de betreffende kleur kunnen uitstralen. Het rooster rode puntjes krijgt de erbij passende rode beeldinformatie en hetzelfde geldt voor het groene en het blauwe beeldrooster. Ons oog ziet dan het samensmelten van de drie kleurcomponenten en we nemen een normaal kleurenbeeld waar.

Wanneer nu aan een beeldrooster een andere dan de bijbehorende kleurinformatie wordt toegevoerd spreken we van een 'false color' afbeelding. In bovenstaande figuur wordt uit de drie kleurcomponenten van een beeld het blauw verwijderd. In het beeldkanaal voor blauw wordt nu de informatie van het groene deel van de oorspronkelijke beeldinformatie ingevoerd. Evenzo wordt in het groene kanaal de rode informatie gevoerd. In het resterende rode kanaal wordt nu de informatie van een infraroodbeeld ingevoerd. Het oorspronkelijk onzichtbare infrarood wordt nu zichtbaar afgebeeld in combinatie met twee zichtbare componenten. Hierbij blijft dus de relatie tussen het infraroodbeeld en het beeld in zichtbaar licht behouden.

- Ultraviolet (UV)

Ook met ultraviolet licht kan een fotografische afbeelding worden gemaakt. Een specifiek verschijnsel bij bestraling met UV is luminiscentie.²⁵ Organische pigmenten en bindmiddelen kunnen zichtbaar licht uitzenden, wanneer ze met UV worden bestraald. De kleur van dit licht

²⁵ Luminiscentie is het verschijnsel, waarbij een stof wordt bestraald en als gevolg daarvan straling, met een lager energieniveau dan de invallende straling, uitzendt.

geeft informatie over de soort stof.²⁶ Hoogsels van loodwit (basisch loodcarbonaat) geven bijvoorbeeld een bruinrode luminiscentiestraling. Door de luminiscentiestraling fotografisch vast te leggen krijgt men een beeld van de verdeling van de stof die luminceert.

2.5 Puntmetingen en scannende beeldvorming

Wanneer men een zeer klein deel van een tekening, bijvoorbeeld een gebiedje met een afmeting van enkele tientallen μm 's, bestudeert, spreken we van een puntmeting. De hierboven beschreven methodieken XRF en Ramanspectroscopie zijn puntmetingen. De opvallende straling wordt op een punt (klein gebied) gericht en de gereflecteerde (of gegenereerde) straling wordt op een detector opgevangen. Spectrale analyse van deze terugkomende straling geeft informatie over de stof in het bestraalde punt.

Ook met ultraviolette straling, zichtbaar licht en infraroodstraling kan men een klein gebied onderzoeken. De straling wordt op een punt gericht en het spectrum van de gereflecteerde straling geeft dan informatie over het materiaal in het beschouwde gebied. De algemene aanduiding voor deze werkwijze is reflectiespectroscopie. Wanneer we zichtbaar licht gebruiken spreken we ook wel van colorimetrie. We ontlede dan immers het gereflecteerde zichtbare licht in de samenstellende kleuren. Bij het gebruik van infraroodstraling noemen we de techniek infraroodspectroscopie.

In de paragraaf 2.4.1 werd het technisch afbeelden (technical imaging) besproken. Hierbij wordt met een lenzensysteem een afbeelding gemaakt. Een ander manier om een afbeelding van een tekening te maken is het 'scannen'. Een tekening wordt hierbij punt voor punt, volgens een regelmatig roosterpatroon, afgetast, bijvoorbeeld door de tekening op een beweegbare tafel te plaatsen of een meetinstrument over de tekening te laten bewegen. Een afbeelding wordt gemaakt met behulp van een computer. De gebruikte meetkop bepaalt welke informatie kan worden verzameld. Men kan een meetinstrument gebruiken dat reflectie in een bepaald deel van het spectrum waarneemt, bijvoorbeeld infrarood tot 2000 nm. In dat geval krijgt men een beeld dat vergelijkbaar is met een infraroodreflectogram. Wanneer het meetinstrument een XRF-spectrometer is kan men de verdeling van de chemische elementen over het gescande gebied zichtbaar maken.²⁷

²⁶ Verri 2008, p. 1295.

²⁷ Bonifazzi 2008, Trentelman 2010

3. De drager van tekeningen²⁸

In dit hoofdstuk worden de historische achtergrond en de relevante eigenschappen van papier en perkament, de belangrijkste dragers van tekeningen, besproken. Ook de behandeling van het oppervlak van deze dragers komt aan de orde.

3.1 Perkament

Perkament werd in de tweede eeuw voor Christus gemaakt in Pergamon. Dierhuiden werden ontdaan van haar en geprepareerd. Perkament is altijd een kostbaar materiaal geweest. Tot de 14^e eeuw was perkament de belangrijkste drager voor geschreven teksten en tekeningen. Veel tekeningen uit deze periode zijn als miniaturen in manuscripten opgenomen. Na 1300 werd zowel perkament als papier gebruikt en werd het aandeel van papier steeds groter. In de loop van de 15^e eeuw werd het gebruik van perkament steeds meer beperkt tot toepassingen, waarbij duurzaamheid of status belangrijk was. Zo werd voor schetsboeken in kunstenaarsateliers, die vaak voor meerdere generaties dienst deden, vaak perkament gebruikt. Ook tekeningen, die als deel van een contract werden gemaakt, werden op perkament uitgevoerd.

De laatste fase van het productieproces van perkament is het behandelen van het oppervlak van de gelooide huid. Door schuren met puimsteen wordt dit oppervlak glad gemaakt. Volgens Meder is het achterblijvende steenstof voldoende om het oppervlak met elke metaalstift beschrijfbaar te maken. Cennini adviseert echter om het perkament met beenderpoeder in te wrijven, wanneer men met zilverstift wil tekenen. Voor het tekenen met loodstift is dit niet nodig. Ook inkt kan op perkament worden gebruikt.²⁹

3.2 Papier

De geschiedenis van papier begint in de eerste eeuwen van onze jaartelling in China.³⁰ Textielvezels waren de grondstoffen voor papierfabricage. Via de Arabische cultuur uit het nabije Oosten kwam de kennis over het maken van papier naar Europa. Aan het einde van de achtste eeuw was er een papierfabriek in Bagdad. De Arabieren gebruikten uitsluitend lompen van linnen voor de papierproductie. Zij maakten papier in vele kleuren. In 1109 gebruikten de Noormannen op Sicilië al papier. De stichtingsakte van de Capella Palatina in Palermo uit het jaar 1140 is geschreven met goud op blauw papier. In 1154 wordt in West-Europa de eerste papierfabriek gesticht in Spanje (Jativà). In Italië begint in 1276 in het klooster van San Benedetto in Fabriano de productie van papier en omstreeks 1330 kan men daar, dankzij de beschikbaarheid van schoon water, ongeveer twintig papiermolens vinden. In de 13^e en 14^e eeuw verspreidt de papierproductie zich verder door Europa. De opkomst van druktechnieken in het midden van de 15^e eeuw stimuleert de groei van de papierproductie in West-Europa. Het papier verdringt dan het veel duurdere perkament.

²⁸ Gegevens uit: Meder 1923, pp. 86-93, 164-182; Koschatzky 1977, pp. 184-187; James 1997, pp. 36-46, Ames-Lewis 2000, pp. 21-23.

²⁹ Cennini 2001, H X, XI.

³⁰ James 1997, p. 36. Hier is een kaartje te vinden waarop de belangrijkste data van de 'reis' van het papier van China naar Europa zijn aangegeven.

Cennini noemt in *Il Libro dell'Arte*, waarvan drie manuscripten uit het begin van de 15^e eeuw bewaard zijn gebleven, een aantal malen het papier als drager voor tekeningen.³¹ Papier wordt tot aan het eind van de 18^e eeuw geproduceerd uit plantaardige vezels van linnen, katoen of hennep, dan wel uit vezels van dierlijke oorsprong zoals wol en zijde. De linnen- en katoenvezels worden vaak verkregen uit lompen. Dit vezelmateriaal wordt vermalen en met water vermengd tot een pap. Eventueel worden bleekmiddelen en vulstoffen, zoals gips of krijt, toegevoegd. Ook kunnen kleurpigmenten worden toegevoegd, waardoor de gehele massa van het papier wordt gekleurd. Met een zeef wordt in de papmassa geschept, zodat op de zeef een laagje papierpulp achterblijft. De waterlijnen van de zeef hebben een onderlinge afstand van ongeveer 0,8 tot 1,5 mm., terwijl de kettingdraden op een afstand van 15 tot 50 mm. liggen.³² Het vel van papierpulp wordt van de zeef afgenomen en in een stapel tussen viltlagen geperst en daarna gedroogd. De afdruk van de zeefdraden blijft als een strepenpatroon zichtbaar op het papier. Wanneer op de zeef ook nog een draadfiguur is aangebracht, wordt de geschepte pulplaag op de plaats van deze draden dunner en is in het eindproduct een watermerk aanwezig.³³ Een watermerk is goed waarneembaar in doorvallend licht of door radiografie met zachte röntgenstraling.³⁴ Figuur 3.2.1 geeft een beeld van deze dradenstructuur met daarbij een watermerk.



Fig. 3.2.1 Papier gefotografeerd met doorvallend licht. Waterlijnen, kettinglijnen en watermerk zijn zichtbaar. Uit: James 1997, p. 42, fig. 23b.

Het papier bestaat dus uit vezels die door het pers- en droogproces op onregelmatige wijze ineen gestrengeld zijn. Het vilt waartussen de bladen worden geperst, veroorzaakt ook een onregelmatigheid van het papieroppervlak. Om ervoor te zorgen dat een inktlijn op het papier niet uitvloeit, kan als laatste behandeling het oppervlak met een dunne lijm worden bestreken.

3.3 Gekleurd papier

Door toevoeging van pigmenten tijdens het productieproces kan men papier een kleur geven. Meder schrijft dat papier door het gebruik van slechte lijmen, bruin of geel verkleurde. Het

³¹ Het boek van Cennini bevat 192 hoofdstukken. In het eerste deel (34 hoofdstukken) wordt het tekenen behandeld; papier wordt in dit deel in bijna de helft van de hoofdstukken genoemd. Cennini 2001.

Illustratief voor de overgang van perkament naar papier is de verdeling tussen deze twee dragers op een recente tentoonstelling in het British Museum (Chapman 2010). Van de ongeveer honderd tekeningen (de helft uit het British Museum en de helft uit het Gabinetto Disegni e Stampe degli Uffizi in Florence), gemaakt tussen 1420 en 1520, hadden er slechts zes perkament als drager, terwijl de overige op papier waren gemaakt

³² Deze waarden zijn afrondingen van getallen, die in inches zijn gesteld. Hunter 1947, p. 114-117.

³³ Watermerken kunnen informatie geven over de herkomst van het papier.

³⁴ Ravaud 2005.

kleuren van papier had aanvankelijk tot doel deze verkleuring te maskeren. De artistieke functie van het gekleurde tekenvlak heeft natuurlijk ook een rol gespeeld. Het gebruik van papier, dat met indigo of kobalt blauw gekleurd was, begon in Venetië. Meder concludeert dit op grond van watermerken. Een aantal tekeningen, die op dit ‘carta azzurra’ zijn gemaakt kunnen worden gedateerd in het laatste kwartaal van de 15^e eeuw. Vanuit Venetië verspreidde het gebruik van dit papier zich over Noord-Italië en later naar Duitsland, de Nederlanden en Frankrijk. Het blauwe papier was tamelijk gevoelig voor licht en verkleurde daardoor naar blauwgroen. Grijs en bruin papier kwam omstreeks 1500 eveneens in gebruik. Het werd in vele tinten gemaakt en bijvoorbeeld gebruikt om er met meerdere kleuren krijt - zwart, rood of wit - (‘aux deux/trois crayons’) op te tekenen.

3.4 Voorbehandeling van het papieroppervlak

Een bijzondere voorbehandeling voor het maken van een tekening is het gronderen. De eerste functie van deze grondering is het wegwerken van oneffenheden op het oppervlak, die bijvoorbeeld ontstaan door onregelmatigheden in het vilt waartussen het papier wordt geperst en gedroogd. Daarnaast is grondering noodzakelijk om papier geschikt te maken voor het tekenen met zilverstift. De opgebrachte laag geeft een gelijkmatige ruwheid, zodat er bij het tekenen met zilverstift kleine deeltjes van de stift worden afgeschuurd. Cennini beveelt poeder van gebrande beenderen ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) aan, als basis voor de grondering.³⁵ Poeder van krijt (CaCO_3), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) of loodwit ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) werden ook als basis gebruikt. Om de grondering op het papier te doen hechten, wordt het poeder vermengd met een bindmiddel (lijm of Arabische gom) en in water gesuspendeerd. Deze ‘pap’ wordt met een brede kwast in één of meer lagen opgebracht. De aanwezigheid van een grondering is dan ook te herkennen aan een patroon van lange streken (zie Fig. 3.4.1). Na het uitharden worden onregelmatigheden weggeschrapt of gepolijst. Door de grondering zijn de papiervezels niet meer waarneembaar.



Fig. 3.4.1. Verticaal strepenpatroon van een grondering. Deel van een tekening toegeschreven aan Filippino Lippi (Leidse Prentenkabinet, PK 2379).

Ook kan het oppervlak van het papier een kleur krijgen door een pigment aan de grondering toe te voegen. Deze kleur vormt dan de middentoon van de tekening. Donkere lijnen worden

³⁵ Cennini 2001, H. 7.

met een donker tekenmateriaal gemaakt en met een licht materiaal (bijvoorbeeld loodwit) kan een modellering worden aangebracht (fig. 3.4.1). Cennini beschrijft de werkwijze van het gronderen en geeft recepten voor de pigmentsamenstelling van een aantal kleuren.³⁶

- *Onderzoek van gronderingen*

In een onderzoek van zeventien metaalstifttekeningen uit de collectie van het British Museum werd de grondering met XRF en Ramanspectroscopie onderzocht.³⁷ Hierbij werden zowel calciumfosfaat ('bone white', $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) als krijt (CaCO_3) aangetroffen. Als pigmenten werden roodbruin hematiet (ijzer(III)oxide, Fe_2O_3) en een zwart koolstofhoudend pigment gevonden.

Veel van de in een gronderingslaag gebruikte pigmenten zijn anorganisch. Alle pigmenten die door Cennini genoemd worden horen tot deze groep, behalve indigo dat uit planten wordt gewonnen. Een analyse met XRF kan de samenstellende elementen identificeren en samen met de kleurinformatie zijn de gebruikte pigmenten te bepalen. Een dergelijk onderzoek is uitgevoerd in het restauratieatelier van het Opificio delle Pietre Dure in Florence aan een drietal tekeningen uit de 16^e eeuw. Hierbij werden de elementen in de grondering bepaald met PIXE.³⁸ De redenen om dit onderzoek uit te voeren was de noodzaak om kennis van de gronderingen te krijgen in verband met conservering en eventuele restauratie. In het betreffende artikel wordt vermeld dat men het plan had om een database van typen gronderingen op te bouwen.

³⁶ Cennini 2001, H 16-22. geeft recepten voor de kleuren groen, paars (morella), blauw (indigo), roodachtig of perzikkleurig, vleeskleurig en grijs). De recepten worden door Meder samengevat. Meder geeft ook een schetsmatig overzicht van kleurgebruik van verschillende kunstenaars in verschillende regio's, Meder 1923, pp. 90-93.

³⁷ Tanimoto 2009-1, pp. 107-109.

³⁸ Montalbano 2005. Als voorbeeld van de interpretatie van de verkregen informatie wordt hier de tekst over de resultaten van het onderzoek van een tekening uit de school van Leonardo (*Studie van een voet*, ca. 1510, rood krijt op roze geprepareerd papier, 240 x 180 mm.) geciteerd:

"The pale red of the Leonardo drawing ground is characterised by the presence of large quantities of lead and iron and lower concentrations of mercury, calcium, silicon, aluminium and magnesium. We can deduce the use of different red pigments, probably cinnabar and iron oxides, like haematite and red ochre. We think that the presence of lead can be related to lead white, used to make a paler shade, and not to minium, which would produce a much more "orange" shade than observed. Indeed, the use of minium is never mentioned by the sources for this kind of drawings. Silicon, aluminium and magnesium may be present in the red pigment, while calcium is probably connected to the papermaking process (the absence of phosphorus excludes the use of bone white). This drawing belongs to the "red series", so-called precisely for the characteristic colour of the preparations. It would be very important to analyse other drawings with similar preparations, like the ones kept at Windsor Castle." Montalbano 2005, p.19

4. Tekenmaterialen

4.1 Metaalstift³⁹

- Historie

Metaalstiften zijn als schrijf- en tekeninstrument bekend sedert de oudheid. Plinius vermeldt dat het de meeste mensen zal verbazen dat met zilver zwarte lijnen kunnen worden gemaakt.⁴⁰ Metaalstiften bestaan meestal uit zilver of lood als basismateriaal. Koper, tin en zink komen voor als legeringselement. Sporadisch komen stiften van goud, brons of messing voor. In de middeleeuwen werd de loodstift gebruikt om lijnen op manuscriptbladen aan te brengen. Het gebruik van de loodstift wordt in het begin van de 15^e eeuw beschreven door Cennini. Cennini adviseert om de stift te vervaardigen uit twee delen lood en één deel tin.⁴¹ Tot in de eerste helft van de 16e eeuw was de zilverstift een normaal tekeninstrument. Meder noemt enkele exemplaren van zilverstiften, die behouden zijn. De stift bij het Karlsruhe schetsboek van Hans Baldung Grien (1484-1545) heeft een zilverpunt. Op de panelen van Rogier van der Weyden, geschilderd omstreeks 1435 en van Jan Gossaert, geschilderd 1520/25, tekent Lucas de Madonna met een zilverstift (figuur 4.1.1).



Fig. 4.1.1 Jan Gossaert, *Lucas tekent de Madonna*, ca 1520-22, detail, olieverf op paneel, 109,5 x 82 cm, Wenen, Kunsthistorisches Museum. Uit: Ainsworth 2010, cat.nr. 12, p. 161.

Na het midden van de 16^e eeuw werd deze stift nog maar sporadisch gebruikt. Dat Rembrandt nog in 1633 een zilverstift gebruikte voor het portret van Saskia is uitzonderlijk. Mogelijk hangt het verdwijnen van het gebruik van de zilverstift samen met de verandering in stijl, die – ruwweg in de eerste helft van de 16^e eeuw - optrad. De verfijnde lineaire tekenstijl, waarvoor de zilverstift zeer geschikt is, raakte op de achtergrond en een tekenstijl met meer plastische uitdrukingskracht en een lossere lijnvoering kwam naar voren. Voor deze laatste stijl waren bijvoorbeeld zwart en rood krijt, maar ook pen en inkt, beter passend. Ook de opkomst van grafiet (zie 4.2) als tekenmateriaal kan hebben bijgedragen aan het in onbruik raken van de metaalstift.

³⁹ Gegevens uit: Meder 1923, pp. 72-86; Koschatzky 1977, pp. 65-75; Ames-Lewis 2000, pp. 35-43.

⁴⁰ Plinius, *Historia Naturalis*, boek 33, vs 98: 'lineas ex argento nigras praeduci plerique mirantur'.

⁴¹ Cennini, Hoofdstukken XI, XII.

- Eigenschappen

Loodstift is zacht genoeg om op ongeprepareerde dragers – papier of perkament – een grijs-zwarte lijn achter te laten. Deze lijn verkleurt niet en is met broodkruim gemakkelijk uit te wissen. Cennini beschreef reeds dat deze laatste eigenschap de loodstift zeer geschikt maakt voor tekenoefeningen. Loodstift werd ook gebruikt om een voorbereidende schets te maken en daarna de tekening met pen en inkt te voltooien.⁴² Loodstift en grafiet zijn visueel moeilijk van elkaar te onderscheiden. Meder noemt de mogelijkheid om een test uit te voeren met ‘ein Tröpfchen verdünnter Salzsäure oder Essigsäure’. Lood lost daarin op en grafiet niet.⁴³

De zilverstift is te hard om op ongeprepareerd papier een spoor achter te laten. Voor een zichtbare lijn is het noodzakelijk dat er enig materiaal op het papier achter blijft. Om dit te bewerkstelligen moet het papier van een grondering worden voorzien. Hiervoor werd vaak een mengsel van beendermeel en lijmwater gebruikt, dat indien nodig in meerdere lagen werd opgebracht. Door deze grondering wordt zilver van de stift afgeschuurd.⁴⁴ Perkament behoeft geen aparte grondering, daar het met puimsteen wordt glad geschuurd en het achtergebleven puimsteenpoeder voor een schurend oppervlak zorgt. De zilverstift laat een dunne lijn achter, die aanvankelijk grijs-zwart is, maar door oxydatie na verloop van tijd bruinig wordt. Door bij het tekenen een hogere druk uit te oefenen wordt de lijn niet dikker, alleen met een stompere punt kan een dikkere lijn worden gemaakt. Daarom hadden zilverstiften soms twee punten. Modelleren en schaduwwerking kan alleen door het gebruik van arceringen worden bereikt. De getekende lijn kan ook niet meer worden verwijderd. Alleen door de gehele gronderingslaag weg te schuren kunnen veranderingen worden aangebracht. De kunstenaar moet dus zeer trefzeker werken.⁴⁵

Meder vervaardigde zelf metaalstiften van Au, Ag, Cu, Pb/Sn en messing. De lijnen die hiermee op gegrondeerd papier werden getekend, hadden in het begin bijna alle een grauwwzwarte kleur, terwijl ze van opzij gezien een metaalglans hadden. Na verloop van tijd werd de kleur van Ag bruin, van Cu geel, Au werd zwart of bruinig, Pb/Sn werd iets donkerder en Pb bleef grijs-zwart als grafiet. Volgens Meder waren de oude meesters zich van dit verouderingseffect bewust. Hij noemt Verrocchio die op een tekening van *Venus en Amor* (Florence, Uffizi) de liggende vrouwelijke figuur met zilverstift en de achtergrond met loodstift tekende. Een ander voorbeeld van het gebruik van verschillende metaalstiften is een tekening van Pietro Vannucci, bijgenaamd Perugino. Zijn tekening in het British Museum stelt een oude man met een lange baard voor (fig. 4.1.2). De contouren van het hoofd, de baard en de haren zijn met loodstift getekend. De delen, die meer nauwkeurigheid eisen, zoals gelaatstrekken, ogen en neus zijn met een zilverstift uitgevoerd. Waarschijnlijk hield de kunstenaar hier rekening met het verschil in hardheid van de verschillende metaalstiften, waardoor de modellering genuanceerd kon worden. Overigens schijnt op deze tekening het verschil tussen loodstift en zilverstift vrijwel niet waarneembaar te zijn. Met behulp van infraroodreflectografie kon worden aangetoond, dat er verschillende tekenmaterialen waren gebruikt. Zilverstift is tamelijk transparant voor infrarood en loodstift is dat niet, zodat op een infraroodreflectogram een duidelijk onderscheid is te maken.⁴⁶

⁴² Voorbeelden o.a. in Chapman 2010, p. 41.

⁴³ Meder 1923, p. 79. Dat Meder – destijds directeur van het Albertina in Wenen – dit voorstelt, mag enige verbazing wekken.

⁴⁴ De hoeveelheid metaal per oppervlakte eenheid is zeer gering, namelijk enkele tientallen tot honderd $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Reiche 2002)

⁴⁵ Dürer was in staat om op dertienjarige leeftijd een zelfportret met de zilverstift te tekenen.

⁴⁶ Chapman 2010, cat. nr. 47, p. 199.



Fig. 4.1.2 Pietro Perugino, *Oude man met baard*, 1490-1500, 24,6 x 17,8 cm, Londen, British Museum.
Uit: Chapman 2010, cat nr. 47.

Een ander voorbeeld van het gebruik van verschillende metaalstiften is een tekening van twee mannelijke naakten van de hand van Filippino Lippi. Hierop is de linker figuur getekend met zilverstift, terwijl de rechter man met loodstift is uitgevoerd (fig. 4.1.3A). In het infraroodreflectogram (fig. 4.1.3 B) is het verschil tussen de twee materialen duidelijk zichtbaar. De zilverstiftlijnen zijn op dit reflectogram zeer vaag.



A



B

Fig. 4.1.3 Filippino Lippi, *Twee mannelijke naakten*, 1485-88, zilverstift en loodstift gehoogd met loodwit op grijs geprepareerd papier, 25,9 x 18,5 cm, Londen, British Museum (inv. Nr 1858,0724.4). A: zichtbaar licht, B: infrarood reflectogram. Uit: Chapman 2010, cat nr. 65.

Een tekeninstrument dat strikt genomen niet thuis hoort bij de behandeling van tekenmateriaal, omdat het geen materiaal op het papier achterlaat, is de ‘blinde stift’.⁴⁷ Dit instrument werd gebruikt om een schetsmatige voortekening te maken. De hiermee getekende lijnen zijn ingedrukt (ingekrast) in het papier. Figuur 4.1.4 toont een detail van een tekening van Raffaellino, waarop dit soort lijnen in strijklicht zichtbaar zijn (ook de onregelmatigheid van het papier wordt hier zichtbaar).⁴⁸ Dit instrument werd ook gebruikt om te kopiëren. De te kopiëren tekening werd op een leeg blad gelegd. Met de stift drukte men de hoofdlijnen van de voorstelling in het onderliggende papier.

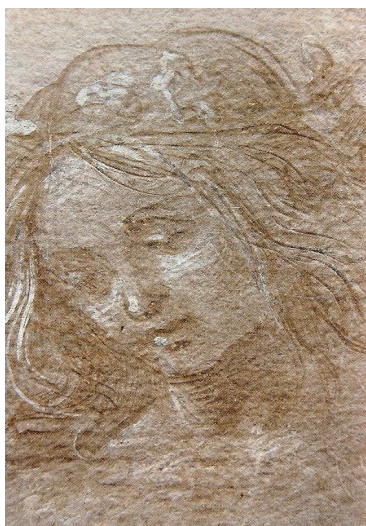


Fig. 4.1.4 Sporen van een ‘blinde stift’ op tekening van Raffaellino (detail).
Uit: Chapman 2010, p. 42.

4.1.1 Onderzoek met PIXE en SR-XRF

In deze paragraaf zullen een aantal onderzoeken aan metaalstifttekeningen worden besproken. Daar metaalstift uit chemische elementen bestaat is XRF zeer geschikt om tekeningen van deze soort te onderzoeken. Aanvankelijk is vooral met PIXE en SR-XRF onderzoek naar de samenstelling van de gebruikte metaalstiften gedaan (zie 2.2.2.). In deze onderzoeken wordt voor zilverstifttekeningen die enige verwantschap vertonen, het percentage koper (en soms het percentage zink) als karakteristieke parameter beschouwd.⁴⁹ Dat wil zeggen dat, wanneer op verschillende tekeningen het percentage koper gelijk is, mag worden aangenomen dat de tekeningen met dezelfde zilverstift zijn gemaakt.

4.1.1.1 Eerste onderzoek met PIXE

Duval rapporteert in 1999 over een onderzoek met PIXE. Uit de collectie van het Louvre werden 37 tekeningen onderzocht. Deze waren alle vervaardigd met metaalstift en te dateren vóór 1550; acht werken kwamen uit Vlaanderen, de rest van de tekeningen was van Noord-Italiaanse oorsprong.⁵⁰ In de getekende lijnen werden de elementen Ag, Cu, Zn, Pb en Hg aangetoond. Bij visuele inspectie vertoonden een aantal tekeningen, met name die gemaakt waren op ongeprepareerd perkament, lijnen met een goudachtige kleur. Toch bleek zilver het

⁴⁷ Dit is de vertaling van de Engelse aanduiding ‘blind stylus’.

⁴⁸ Chapman 2010, pp. 41-42.

⁴⁹ Zilverstiften bevatten vrijwel altijd een aantal andere legeringselementen. Koper (Cu) en zink (Zn) zijn de belangrijkste.

⁵⁰ Duval 1999.

belangrijkste bestanddeel van de tekenstiften te zijn; goud werd niet gevonden. Het Cu-gehalte varieerde van minder dan 1% tot 26% en het Zn-percentage liep van 0 tot 3,3 %. Er kon geen verband worden gevonden tussen de samenstelling van de zilverstiften en de regio waarin de tekeningen waren gemaakt. De meeste Italiaanse tekeningen hadden een hoger Cu-gehalte dan de Vlaamse, maar de tekeningen van Pisanello vormden hierop een uitzondering.

In alle metaalstiftsporen werd kwik (Hg) gevonden. Dit verschijnsel is in dit onderzoek en in een later onderzoek bestudeerd. De eindconclusie is dat de aanwezigheid van Hg moet worden toegeschreven aan contaminatie, die waarschijnlijk in de 19^e en 20^e eeuw is opgetreden. In die periode waren, als gevolg van industriële activiteit, sporen van kwikdamp in de lucht aanwezig, die hebben gereageerd met het zilver van de tekeningen.⁵¹

4.1.1.2 Onderzoek aan zilverstifttekeningen uit het schetsboek van Albrecht Dürer

Dürer hield tijdens zijn reis naar de Lage Landen, die in juli 1520 begon en tot juli 1521 duurde, een dagboek bij. Daarnaast maakte hij in een schetsboek een aantal tekeningen met zilverstift. De bladen uit dit schetsboek zijn in de 19^e eeuw van elkaar gescheiden en zijn nu verspreid over verschillende verzamelingen.⁵² In Parijs werden zes van deze tekeningen uit het Musée Condé in Chantilly met PIXE onderzocht. Ook werden zes tekeningen uit het schetsboek van Dürer uit de verzameling van het Kupferstichkabinett in Berlijn met SR-XRF geanalyseerd.⁵³

Op alle tekeningen werd Ag, Cu en Zn in de getekende lijnen aangetoond. Voor elf van de twaalf tekeningen lag het Zn-percentage tussen 0 en 0,9 %, het Cu-percentage tussen 6,0 en 12,4 % en het Ag-percentage tussen 87,4 en 96,5 %. De spreiding in waarden hangt samen met de inhomogeniteit van drager en tekenmateriaal. Men mag concluderen dat al deze tekeningen met dezelfde zilverstift zijn gemaakt. Dit is in overeenstemming met de mededeling van Meder dat er bij het schetsboek een zilverstift zat (die verloren is gegaan) en met het feit dat deze tekeningen kunnen worden gedateerd aan de hand van de oorspronkelijke tekst van het reisverslag van Dürer.⁵⁴



Fig. 4.1.5 Albrecht Dürer, *Zittende bisschop en een man met bontmuts*. Berlin, Kupferstichkabinett, KdZ 34r. Uit: Reiche 2002, fig. 2A.

⁵¹ Zie ook Reiche 2002, p. 6-7 en Duval 2004, p. 71

⁵² In totaal zijn er nog 27 tekeningen bewaard gebleven, Reiche 2004-1, p. 84.

⁵³ Reiche 2002. Er worden voor dit artikel negen auteurs vermeld. Dat is illustratief voor de gecompliceerdheid van dit soort onderzoek.

⁵⁴ Meder 1909.

Er is echter één uitzondering. De analyse van de lijnen op het blad uit Berlijn (KdZ 34r, fig. 4.1.5), dat een zittende bisschop en een man met bontmuts voorstelt, vertoont een ander beeld. De samenstelling van de zilverstiftlijnen op de tekening van de bisschop is gelijk aan de samenstelling van de lijnen op de elf andere tekeningen. De man met bontmuts is echter getekend met een stift met een veel hoger Zn-percentage dan alle andere tekeningen uit het schetsboek (Zn: 5 %, Cu: 13 %, Ag: 82 %). Visueel is dit verschil niet waarneembaar. De tekening van de bisschop is aan de hand van het dagboek te dateren (maart 1521) en de zilverstift komt in samenstelling overeen met de andere tekeningen (Zn: 0 %, Cu: 12 %, Ag: 88 %). De tekening van de man met bontmuts kan niet middels dit dagboek worden gedateerd, hetgeen suggereert dat dit werk niet tijdens de reis van Dürer naar de Nederlanden werd gemaakt. Het gebruik van een andere zilverstift ondersteunt deze veronderstelling.

Dat het visueel herkennen van zilverstift lastig is blijkt uit een publicatie over een latere tekening van Dürer.⁵⁵ Van het werk *Bewening van Christus* (1522, Bremen, Kunsthalle) werd aangenomen dat het was getekend met metaalstift of krijt. Uit SR-XRF onderzoek blijkt dat deze tekening met zwart krijt op een grondlaag met loodwit en 'bone white' (calciumfosfaat) is gemaakt. In de grondlaag werd Pb, Ca en P gevonden en in de getekende lijnen vond men hoge concentraties van Si, K, Ti, Ca, Fe en Zn, maar geen Ag. Dit wijst op het gebruik van alleen krijt.

4.1.1.3 Metaalstifttekeningen in Franse musea

In het laboratorium van het Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France werden 78 metaalstifttekeningen uit Franse musea met PIXE onderzocht.⁵⁶ Het eerste doel van het onderzoek was de samenstelling van de getekende lijnen vast te stellen. Vijftien bladen bleken te zijn gemaakt met loodstift en 63 werken waren getekend met zilverstift. De lijnen van loodstift waren grijs en bij microscopische observatie werden verspreide deeltjes met een metaalachtige glans gevonden. De lijnen op deze werken bevatten naast Pb ook Sn. Als kenmerk voor dit soort tekeningen werd de verhouding Pb/Sn genomen. Dertien van de vijftien tekeningen hadden een Pb/Sn-verhouding liggend tussen 1,5 en 3. De hier gevonden verhouding ligt dus dichtbij de door Cennini gegeven waarde van twee.⁵⁷ Twee tekeningen hadden een veel minder hoge Sn concentratie. De Pb/Sn-verhouding was respectievelijk 8,5 en 9,5. Hiervoor geven de auteurs geen verklaring. Alle werken met loodstift stammen uit de eerste helft van de 15^e eeuw en zijn getekend op een drager (meestal perkament en in twee gevallen papier) die niet is geprepareerd.

De 63 onderzochte zilverstifttekeningen stammen uit de 15^e of het begin van de 16^e eeuw. Ze waren vervaardigd in Italië, Duitsland en de Lage Landen. De zilverstiftlijnen bevatten naast Ag ook Cu (tot 25%) en enkele procenten Zn. Er bleek geen systematische samenhang te kunnen worden gevonden tussen de samenstelling van de gebruikte stiften en het gebied van herkomst van de tekeningen. De meeste papieren dragers waren bedekt met een grondering van 'bone white'. De XRF analyse toont hierin Ca en P aan. Zes tekeningen waren gemaakt op niet geprepareerd perkament en de lijnen hierop zijn zeer dun en hebben een gouden kleur. Van deze werken werd vóór de analyse verondersteld, dat ze met goudstift waren gemaakt. De röntgenfluorescentie toont echter dat deze werken ook met zilverstift zijn getekend. Een bijzonder geval is het onderzoek aan twee tekeningen, die aan verschillende kunstenaars werden toegeschreven. De ene tekening werd toegeschreven aan Filippo Lippi en de andere, die vroeger eveneens aan Lippi was toegeschreven, werd later (vóór dit onderzoek) aan een

⁵⁵ Reiche 2004-1, p. 87.

⁵⁶ Duval 2004.

⁵⁷ Cennini, hoofdstuk XI

leerling van Lippi, Pesellino toegeschreven. Uit XRF-analyse blijkt dat het Cu-gehalte van de zilverstiftlijnen van beide tekeningen vrijwel gelijk is (10,9% resp. 10,7%). Dit is een argument om beide tekeningen weer aan één kunstenaar toe te schrijven, namelijk aan Filippo Lippi.

4.1.1.4 Tekeningen met geschreven tekst

Een onderzoek met SR-XRF van twee tekeningen, waarop ook geschreven tekst voorkomt, leverde verrassende resultaten.⁵⁸

Het eerste geval betreft een tekening met zilverstift van Dürer (fig. 4.1.6). Het is een vlot geschetst portret van Willibald Pirckheimer (1503, Berlijn, Staatliche Museen Berlin, Kupferstichkabinett KdZ 24623). Op dit portret van een goede vriend van Dürer is aan de bovenzijde een tekst in het Grieks geschreven. Deze tekst heeft een scabreuse seksuele inhoud. Het feit dat Dürer het Grieks niet machtig was, heeft geleid tot de speculatie dat de tekst later door anderen is aangebracht. Een andere speculatie is dat Pirckheimer zelf de tekst op het portret heeft geschreven.



A



B

Fig. 4.1.6 A: Albrecht Dürer, *Portret van Willibald Pirckheimer*, 1503, zilverstift, 211 x150 mm., Berlijn, Staatliche Museen Berlin, Kupferstichkabinett (KdZ 24623). B: detail van de Griekse inscriptie aan de bovenzijde van de tekening, met versterkt contrast. Uit: Reiche 2004-2, p. 1658, fig.1.

Analyse van de lijnen van de tekening en de bijgeschreven tekst liet zien dat de chemische samenstelling van beide gelijk was. Er werd Ag, Cu en Hg aangetoond, waarbij het Cu-percentage binnen de tolerantiegrenzen gelijk is (Cu: $24 \pm 10\%$) Dit Cu-percentage wijkt sterk

⁵⁸ Reiche 2004-2.

af van alle andere bepalingen op tekeningen van Dürer; deze laten Cu-percentages van ongeveer 10% zien. Zie hiervoor het onderzoek uit Wenen dat in 4.1.1.7. is beschreven. Dürer en degene die de inscriptie heeft geschreven, hebben dus dezelfde - voor Dürer ongebruikelijke - stift gebruikt. Het zou kunnen zijn dat de tekening bij Pirckheimer thuis is gemaakt. De vlotte tekenstijl is in overeenstemming met deze veronderstelling. In deze situatie maakte Dürer, met de zilverstift van zijn vriend, de tekening en schreef Pirckheimer daarbij de vrijmoedige tekst.

Het tweede geval betreft de enige tekening, die aan Jan van Eyck wordt toegeschreven. Het is het *Portret van een oude man* (~1435-1438) Op deze tekening komen aan de linker zijde een aantal geschreven teksten voor (fig. 4.1.7).



Fig. 4.1.7 Jan van Eyck, *Portret van een oude man*, 1435-38, metaalstift op papier, 213 x 180 mm, Dresden, Kupferstich-Kabinett Staatliche Kunstsammlungen. Uit: Ketelsen 2005-2, p. 64.

Uit de SR-XRF analyse bleek dat het portret en de bijgeschreven tekst met drie verschillende metaalstiften is uitgevoerd. Ten eerste werd een stift van bijna zuiver Ag (met sporen van Cu) gebruikt voor de hoofdlijnen van het gelaat, het haar en de kleding. Daarnaast werd voor de modellering met de arceringen (achtergrond, zijkant van het hoofd, schaduw onder de kin) een andere – hardere - zilverstift gebruikt die ongeveer 24% Cu bevatte. Een aantal accenten (pupillen, mondlijn, contour van het neusgat) werden aangebracht met een zachtere derde stift, die bestond uit ongeveer 80% Au en 20% Ag. Met deze stift werd ook de tekst die op de tekening te zien is, geschreven.⁵⁹ Aan de hand van deze waarnemingen kan een hypothese over de werkwijze van Jan van Eyck worden opgesteld.⁶⁰ Voordat het tekenmateriaal was onderzocht was reeds vastgesteld dat weergave van details van het gelaat en wijze van

⁵⁹ Deze tekst legt een aantal kleurnuances van details van het gelaat vast, zoals ‘...die kinne roodachtich...’. Passavant stelde in 1841 vast dat deze tekening een voorstudie is voor een portret, geschilderd door van Eyck. Dit schilderij bevindt zich nu in Wenen, in het Kunsthistorische Museum.

⁶⁰ Dit is één van de weinige gevallen waarover ook in ‘kunsthistorische literatuur’ is geschreven. Het onderzoek van de tekening van van Eyck wordt uitgebreid besproken in een tentoonstellingscatalogus, Reiche 2005 en in de *Burlington Magazine*, Ketelsen 2005-1.

modelleren van het portret op deze tekening uniek is. Men mag nu veronderstellen dat van Eyck de verschillende stiften heeft gebruikt om deze modellering te bereiken. De hardheid van de gebruikte stiften is verschillend en dus heeft de lijn die ermee gemaakt kan worden een ander karakter. Voor de arcering is een stift gebruikt die harder is dan de stift voor de hoofdlijnen van de tekening. Details zijn geaccentueerd met een goudstift die zachter is dan de twee andere stiften. Daar ook de tekst met de goudstift is geschreven vermoedt men dat hiermee gemakkelijker te schrijven was dan met de zilverstiften.

4.1.1.5 Tekeningen van Rembrandt

Rembrandt maakte tekeningen met de zilverstift in een tijd dat dit tekenmateriaal reeds volledig in onbruik was geraakt. Van zijn hand zijn in deze techniek drie bladen met vijf tekeningen bewaard gebleven. In de collectie van het Kupferstichkabinett van de Staatliche Museen Berlin bevinden zich drie tekeningen, namelijk een *portret van Saskia* (inv. Nr. KdZ 1152) en twee landschapsschetsen op de recto- en versozijde van één blad (inv. Nr. KdZ 2317rv).⁶¹ De tekening van Saskia is in het handschrift van Rembrandt gedateerd op 1633; de landschapsschetsen kunnen op stilistische gronden tussen 1633 en 1636 worden gedateerd. Deze werken werden onderzocht met SR-XRF.⁶² Op elke tekening werd de samenstelling van de metaalstiftlijn op zeven tot negen punten gemeten, op de geschreven tekst werden vier meetpunten bepaald. Het hoofdbestanddeel van de lijnen was zilver, het kopergehalte lag gemiddeld omstreeks 12%. Daar deze waarden voor alle tekeningen en de geschreven datering gelijk zijn, is de conclusie dat de drie tekeningen en de geschreven datering op het portret van Saskia met dezelfde zilverstift zijn gemaakt. Dit bevestigt dat de datering op het portret van Saskia door Rembrandt zelf is geschreven. Over de datering van de landschappen geeft dit onderzoek geen verdere informatie. Het is immers mogelijk dat Rembrandt de zilverstift langere tijd in zijn bezit heeft gehad.

4.1.1.6 Het 'Karlsruhe schetsboek' van Hans Baldung Grien

Een onderzoek aan vijf tekeningen uit het 'Karlsruhe schetsboek' van Hans Baldung Grien (1484-1545) geeft aanleiding tot de speculatieve conclusie dat Baldung Grien aan het einde van zijn leven een andere zilverstift gebruikte dan in het midden van zijn loopbaan.⁶³ Drie tekeningen (ruwweg te dateren tussen 1510 en 1535) geven zilverstiftlijnen met ongeveer 10% Cu te zien. Een ander blad, gedateerd 1543 heeft een Cu percentage van ongeveer 3%.⁶⁴

Aan dit schetsboek is een zilverstift vastgemaakt, waarmee, naar men aannam, de tekeningen gemaakt zijn. In dit onderzoek werden met deze stift opnieuw lijnen getekend. Deze lijnen bleken echter een zeer wisselend Cu percentage – tussen 8 en 28% - te vertonen. Analyse van de stift zelf laat zien dat de stift bestaat uit een kern (Cu?) met een dunne Ag-coating. De veronderstelling dat de tekeningen met deze stift zijn gemaakt, kan dus hiermee niet worden onderbouwd.⁶⁵

⁶¹ Eén blad bevindt zich in Rotterdam, museum Boymans-van Beuningen.

⁶² Reiche 2006.

⁶³ Reiche 2007.

⁶⁴ Van de vijfde tekening was het Cu gehalte niet te bepalen.

⁶⁵ Het is logischer om te concluderen dat de tekeningen in het 'Karlsruhe schetsboek' niet met de erbij gevoegde stift zijn gemaakt. Deze conclusie wordt echter door de auteurs niet getrokken. Overigens beschreef Meder reeds dat de stift bij het schetsboek van Hans Baldung Grien een aangesoldeerde zilverpunt heeft en uit een gebogen messing draad bestaat. Meder 1923, pp.82-83.

4.1.1.7 Meer tekeningen van Dürer

Ook in Wenen is apparatuur aanwezig om onderzoek met PIXE uit te voeren. Hiermee werd een viertal tekeningen van Dürer uit de collectie van het Albertina geanalyseerd.⁶⁶ De gemiddelde samenstelling van de lijnen komt goed overeen met de waarden die bij andere onderzoeken van tekeningen van Dürer zijn gevonden.⁶⁷ In de publicatie van deze onderzoekers wordt een overzicht van de meetresultaten aan andere zilverstifttekeningen van Albrecht Dürer gegeven, waarbij het koperpercentage als significante parameter wordt genomen. (zie fig. 4.1.8). De onderzoeken uit Parijs en Berlijn (zie 4.1.1.2 en 4.1.1.4) worden hierin meegenomen. Hieruit blijkt dat alleen het hiervoor genoemde *portret van Willibald Pirckheimer* (KdZ 24623) is getekend met een zilverstift met een sterk afwijkend Cu-gehalte (zie 4.1.1.4).

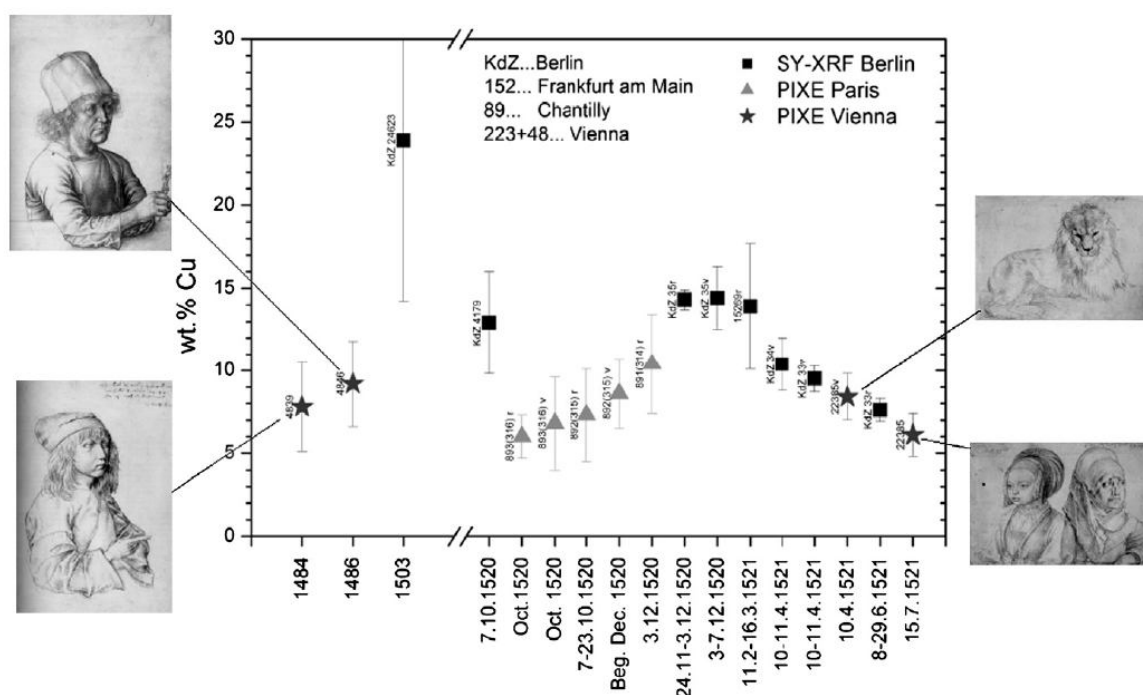


Fig. 4.1.8 Cu-gehalte van een aantal zilverstifttekeningen van Albrecht Dürer. Op de horizontale as is de datering gegeven. Inventarisnummers en de plaats waar de metingen zijn uitgevoerd zijn aangegeven.

Uit: Milota 2008, p. 2284, fig. 4.

4.1.2 Onderzoek met XRF met een röntgenbuis

Alle in 4.1.1. beschreven bepalingen zijn uitgevoerd met XRF-apparatuur, waarbij de primaire straling met behulp van een nucleaire versneller wordt gegenereerd. XRF apparatuur met een

⁶⁶ Milota 2008. De onderzochte werken zijn:

1. *Zelfportret* (Inv. No. 4839; dit is de oudste tekening die van Dürer bewaard is gebleven, volgens de inscriptie gedateerd 1484).
2. *Portret van de vader van Dürer* (Inv. No. 4846; op stilistische gronden op 1486 gedateerd).
3. *Meisje in kostuum uit Keulen; Agnes Dürer* (Inv. No. 22385r; gedateerd aan de hand van Dürer's dagboeknotitie op 16-7-1521).
4. *Liggende leeuw* (Inv. No.: 22385v; eveneens gedateerd aan de hand van het dagboek (10-4-1521)).

⁶⁷ Er werden enkele punten gevonden waar de samenstelling geheel anders was. Daar het een relatief klein aantal metingen betrof, heeft men de hoofdconclusie hierdoor niet laten beïnvloeden.

röntgenbuis is eveneens gebruikt voor onderzoek van metaalstifttekeningen. Ook onderzoek met infrarood heeft relevante informatie opgeleverd.

4.1.2.1 Zeven tekeningen uit het Metropolitan Museum of Art

Het eerste onderzoek met XRF, waarbij de primaire straling door een röntgenbuis werd geleverd, werd door Kristi Dahm omstreeks 2001 uitgevoerd. De primaire straling werd geleverd door een 50kV Rhodium buis. De resultaten van dit onderzoek zijn gepubliceerd in 2004.⁶⁸ Er werden zeven metaalstifttekeningen uit de collectie van het Metropolitan Museum of Art in New York onderzocht. De tekeningen stammen uit Italië en werden alle tussen 1470 en 1520 gemaakt.⁶⁹ De gevoeligheid van de gebruikte XRF apparatuur was gering, zodat alleen de aanwezigheid van Ag, Cu en Hg kon worden aangetoond. De onderlinge verhouding van deze elementen kon niet worden bepaald. Er werden eerst modelproeven gedaan met stiften van Ag, Cu, Pb/Sn (1:1) en Au. Hiermee werden volledig bedekte ronde vlakjes en vlakjes met arceringen gemaakt op papier met drie verschillende gronderingen (alle vlakjes hadden een diameter van 15 mm). De spotdiameter van de XRF-spectrometer was 11 mm;. Met acquisitietijden van 1000 s. kon het metaal in de ronde vlakjes worden waargenomen. Ook werden modelproeven met getekende lijnen gedaan. Het materiaal hierin bleek niet voldoende te zijn om waargenomen te kunnen worden. Op de te onderzoeken tekeningen moesten daarom gebieden met veel tekenmateriaal worden gezocht.

Van alle tekeningen werd vastgesteld dat ze met een zilverstift waren gemaakt. In de getekende lijnen werden drie elementen aangetoond in verschillende combinaties, namelijk één met alleen Ag, een andere bestaande uit Ag en Cu, en in de derde combinatie kwam naast Ag ook Hg voor. Het kwik in deze derde variant wordt in andere publicaties toegeschreven aan latere verontreiniging van de zilverstiftsporen en heeft dus niet in de oorspronkelijke zilverstift gezeten (zie 4.1.1.1).

In dit onderzoek werd ook getracht om met infraroodopnamen in verschillende golflengte gebieden, onderscheid te maken tussen de metalen op de bovengenoemde ronde proefvlakjes. De onderzoekers konden in dit geval geen verschil tussen de metalen (Ag, Cu, Pb/Sn en Au) aantonen.

4.1.2.2 Zeventien tekeningen uit het British Museum

Een later onderzoek met dezelfde technieken als genoemd in de vorige paragraaf is uitgevoerd in samenhang met de eerder genoemde tentoonstelling in Londen en Florence (zie 2.1).⁷⁰ Uit de collectie van het British Museum werden zeventien Italiaanse tekeningen uit de 15^e eeuw onderzocht (acht met zilverstift en negen met loodstift). De samenstelling van de getekende lijnen werd vastgesteld met XRF, uitgevoerd met een Bruker ARTAX spectrometer met een molybdeen röntgenbuis (met deze apparatuur konden meer gedetailleerde waarnemingen worden gedaan dan met de apparatuur uit 4.1.2.1). Grijs lijnen bleken te bestaan uit Pb en Sn; bruinachtige lijnen bestonden uit Ag met sporen Cu en Hg. In de publicatie worden geen

⁶⁸ Dahm 2004.

⁶⁹ Onderzocht werden:

Leonardo da Vinci, *A Bear Walking*, (1975.1.369)

Leonardo School, *Head of a Woman in Profile in the Lower Left*, (19.76.3)

Filippino Lippi, *Standing Youth with Hands Behind His Back and a Seated Youth Reading*, (36.101.1),

Circle of Domenico Ghirlandaio, *Head of a Man Wearing a Cap*, (1975.1.329)

Pietro Perugino, *Study of a Kneeling Youth and of the Head of Another*, (1972.118.265)

Circle of Pietro Perugino or Raphael, *Two Studies of a Standing Youth in Quattrocento Clothing*, (1975.1.393)

Pier Francesco Foschi, *Portrait of a Woman*, (1975.1.411)

⁷⁰ Tanimoto 2009-1.

gegevens over de onderlinge verhouding van deze elementen gegeven.⁷¹ De tekeningen werden eveneens met infraroodreflectografie (800-1700 nm.) onderzocht. Hierbij bleek dat de lijnen met Pb/Sn niet transparant waren voor infrarood, terwijl de zilverlijnen op zes van de acht onderzochte tekeningen vrij transparant voor infrarood bleken te zijn. De transparantie van zilverstiftlijnen wordt aannemelijk gemaakt met modelexperimenten, waarbij wordt aangetoond dat corrosieproducten van Ag (Ag_2S , Ag_2O en AgCl) transparant zijn voor IR. Om het niet-transparant zijn van de lijnen op twee tekeningen te verklaren, wordt verondersteld dat hierop een voortekening met loodstift was gemaakt. Dit kon echter niet worden aangetoond, omdat de grondering ook Pb bevatte.

4.2 Grafiet⁷²

- Historie

Omstreeks 1560 werd bij Burrowdale in Engeland een groeve ontdekt waaruit blokken grafiet van hoge kwaliteit konden worden gewonnen. Hieruit werden stiften gesneden, waarmee uitstekend geschreven en getekend kon worden. De grafietstift werd zo de opvolger van de loodstift.⁷³ De winning van grafiet werd in Burrowdale streng gecontroleerd. Om roofbouw te vermijden werd slecht gedurende zes weken per jaar grafiet uit de groeve gehaald. De hoge kwaliteit en deze productiebeperking zorgden ervoor dat de prijs gelijk was aan de prijs van goud.⁷⁴ Later is op vele andere plaatsen in Europa grafiet van mindere kwaliteit gevonden. Meder vermeldt dat Konrad Gesner dit tekenmateriaal in 1565 beschrijft en noemt nog enkele auteurs uit de tweede helft van de 16^e eeuw die grafiet noemen. Van Mander beschrijft 'potlot, potloydekens' in 1604. Volgens Meder zijn in de 16^e en 17^e eeuw in Italië geen tekeningen met grafiet gemaakt. Grafietpoeder werd wel gebruikt om op de achterzijde van tekeningen een kopieerlaag aan te brengen. Ook in Frankrijk, Duitsland en Engeland werden volgens Meder waarschijnlijk geen tekeningen met grafietstift gemaakt in deze periode. Het materiaal wordt wel genoemd voor het maken van schetsen, die later met een ander tekenmateriaal (inkt) werden afgemaakt. In Holland werden wel tekeningen met grafiet gemaakt; Meder noemt 17^e-eeuwse kunstenaars als Weenix en Quast. Albert Cuyp tekende een landschap met grafiet op de achtergrond en zwart krijt op de voorgrond. Tot het eind van de 18^e eeuw werd grafiet als schrijf- en tekenmateriaal gebruikt. Het werd verdrongen door een vinding van de Fransman Jacques Louis Conté. Deze patenteerde in 1795 een procedé om van grafietpoeder vermengd met klei een stift te bakken, waarvan de hardheid kon worden beïnvloed door de mengverhouding van de componenten te kiezen. Dit werd wat wij nu potlood noemen.

- Eigenschappen

Grafiet is een modificatie van zuivere koolstof (C). Het heeft een kristalstructuur die uit lagen bestaat. Binnen de kristallagen is de binding van de koolstofatomen zeer sterk, maar de lagen zijn onderling slechts zwak gebonden en kunnen daardoor gemakkelijk over elkaar schuiven. Daarom kan grafiet gemakkelijk worden uitgesmeerd, zodat de lijnen vager worden. De kleur van een grafietlijn is grijs en heeft een vage glans. Bij het maken van een lijn breken er zeer kleine stukjes van het kristallijne materiaal af. De breukvlakken zijn de zeer gladde kristalvlakken. Daarom heeft een grafietlijn een glanzend aspect.

⁷¹ De software die voor de Bruker ARTAX spectrometer beschikbaar is, maakt het wel mogelijk om verhoudingen van elementen te bepalen.

⁷² Gegevens uit: Meder 1924, pp. 140-147; Watrous 1957, pp. 138-143; Koschatzky 1977, pp. 55-58; James 1997, pp. 64-65.

⁷³ Ondanks het feit dat grafiet niets heeft te maken met lood wordt in het Engels grafiet soms met 'black lead' aangeduid en in het Duits wordt een grafietstift ook 'Bleigriffel' genoemd.

⁷⁴ James 1997, p 64.

Daar grafiet uit koolstof bestaat is het materiaal niet met XRF te detecteren en met infraroodfotografie en -reflectografie zeer goed zichtbaar te maken. Het kristallijne karakter van grafiet geeft een karakteristiek röntgendiffractie patroon. In de literatuur is echter geen voorbeeld van toepassing van röntgendiffractie op tekeningen gevonden.

4.2.1 Onderzoek

Grafiet werd meegenomen in een onderzoek naar de samenstelling van een aantal zwarte tekenmaterialen. In dit onderzoek werden zes tekeningen van Gustave Moreau (1826–98) geanalyseerd.⁷⁵ De gebruikte materialen waren zwart krijt, grafiet, grafietpotlood en twee soorten zwarte inkt.⁷⁶

PIXE werd gebruikt om elementen op de tekeningen te detecteren en het Ramanspectrum leverde aanvullende informatie over de moleculaire samenstelling. Om de structuur van de spectra te onderzoeken werden tevens Ramanspectra van verschillende referentiemonsters gemaakt (fig. 4.2.1).

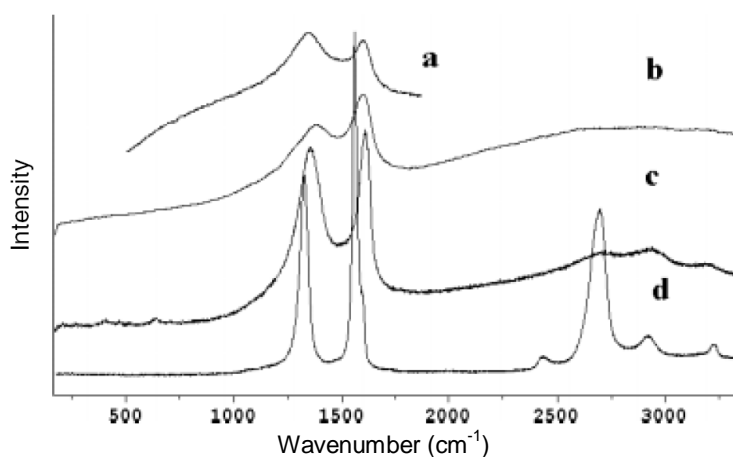


Fig. 4.2.1 Ramanspectra (opgenomen met $\lambda=532$ nm.; laservermogen 3 mW.) van referentiemonsters. a: roet (representatief voor het pigment van Oost-Indische inkt); b: houtskool; c: zwart krijt; d: grafiet. De spectra zijn in verticale richting ten opzichte van elkaar verschoven om de grafiek beter leesbaar te maken. Uit: Pagès-Camagna 2004, p. 630.

Uit dit modelonderzoek blijkt het volgende. Grafiet geeft scherpe pieken bij 1347 and 1580 cm^{-1} en iets bredere pieken bij 2455, 2713, 2942 en 3245 cm^{-1} . De spectra van de andere materialen geven pieken met vrijwel dezelfde golfgetallen, echte naarmate de koolstof erin een minder duidelijke kristalstructuur heeft, worden de pieken breder en minder hoog.⁷⁷ De pieken boven 2000 cm^{-1} zijn bij roet en houtskool zelfs geheel verdwenen.

Samen met de resultaten van de PIXE analyse konden de gebruikte materialen worden geïdentificeerd. Hieronder is de samenvattende tabel uit het artikel overgenomen (Tabel 4.2.1)

⁷⁵ Pagès-Camagna 2004.

⁷⁶ Zwart krijt (dat eveneens koolstof bevat) en inkt zullen in volgende paragrafen worden besproken.

⁷⁷ In de reeks grafiet, zwart krijt, houtskool, roet neemt de regelmatige kristalstructuur af.

Black material	PIXE	Raman	Drawings
Graphite	Traces of some light elements	Graphite	<i>des117, des2015</i> and reference
Graphite pencil	High content of Si, Al Presence of K, Ti, Fe	Graphite	<i>des115</i>
Black chalk	Presence of Si, Al, Fe	Black chalk	Reference
Synthetic black chalk	Presence of Si, Al, Fe	Black chalk with carbon	<i>des2013</i>
Carbon ink	Traces of some light elements	Carbon	<i>des2013</i>
Logwood ink	Presence of Fe, Cr, Mn	Iron chromate	<i>des120</i> and <i>des2014</i>

Tabel 4.2.1 Resultaten van waarnemingen met PIXE en Ramanspectroscopie voor de identificatie van zwarte tekenmaterialen. De werken zijn aangeduid met een inventarisnummer 'des...'.
Uit: Pagès-Camagna 2004, p. 632.

De argumentatie voor de identificatie volgt hieronder.

De eerste twee materialen (grafiet en grafietpotlood) hebben hetzelfde Ramanspectrum, dat door de scherpe lijnen van C wordt bepaald. PIXE ziet in zuiver grafiet alleen 'sporen van lichte elementen' zonder nadere specificatie (C wordt immers niet waargenomen). In het grafietpotlood worden met PIXE een aantal elementen waargenomen, die representatief zijn voor de kleiachtige toevoegingen waarmee een potlood wordt gemaakt (Si, Al, K, Ti en Fe). Zwart krijt bevat een aantal minerale elementen (Si, Al en Fe), die met PIXE worden aangetoond. Het Ramanspectrum bleek overeen te komen met het spectrum van het referentiemonster, waarmee de aanwezigheid van koolstof is aangetoond.

Ook voor de twee inktsoorten in de laatste twee regels van de tabel kan de materiaalsoort worden bepaald uit het gezamenlijk resultaat van PIXE en Ramanspectroscopie. Voor Oost-Indische inkt (carbon ink) geeft de Ramanspectroscopie een positieve waarneming van koolstof, terwijl door PIXE niet duidelijk andere elementen worden aangetoond.⁷⁸ In de 'logwood ink' werd een Ramanspectrum gevonden dat karakteristiek is voor het molecuul ijzerchromaat, terwijl de PIXE waarnemingen van de elementen Fe, Cr en Mn de identificatie van de inktsoort ondersteunen.⁷⁹

De auteurs vermelden in de samenvatting, dat op basis van de kennis die met de instrumentele bepalingen was opgedaan, naderhand van een tiental andere tekeningen alleen door visuele observatie de aard van het tekenmateriaal kon worden bepaald.

4.3 Houtskool⁸⁰

- Historie

Houtskool is reeds sedert de oudheid als tekenmateriaal bekend. Houtskool wordt vervaardigd door hout te verhitten zonder lucht toe te laten; hierbij 'verkoolt' het hout. Het maken van houtskool wordt door vele auteurs beschreven, o.a. door Cennini.⁸¹

⁷⁸ Oost-Indische inkt bestaat uit een roet-suspensie (dus koolstof). Zie 4.6.1.

⁷⁹ Mogelijk zou IR-reflectografie hier aanvullende informatie hebben gegeven.

⁸⁰ Gegevens uit: Meder 1924, pp. 101-109; Watrous 1957, pp. 130-138; Koschatzky 1977, pp. 101-106; James 1997, pp. 65-67.

⁸¹ Cennini, H 33.

Door de eeuwen heen is houtskool gebruikt om schetsen te maken op perkament of papier, maar ook op muren als ontwerp voor fresco's. Cennini adviseert om voor een tekening met zilverstift een voortekening met houtskool te maken. Op pentekeningen zijn sporen van voortekening met houtskool te vinden. Met de veer van de pen kon de houtskool gemakkelijk worden weggeveegd, daar de hechting van dit tekenmateriaal aan een drager gering is. Pas uit de periode na het beschikbaar komen van fixeermiddelen in de tweede helft van de 15^e eeuw zijn houtskooltekeningen bewaard gebleven. Meder noemt een aantal Italiaanse kunstenaars, zoals Titiaan en Tintoretto, die houtskooltekeningen maakten. Van Dürer zijn een aantal portretten in houtskool bewaard gebleven. Volgens van Mander tekende Spranger met 'kool en krijt' (houtskool en wit krijt) op blauw papier.

Houtskool werd in lijnolie gedrenkt om enerzijds de hechting beter te maken en anderzijds de lijn een solider karakter te geven. Het gebruik van geoliede houtskool is in Italië al in 1550 bekend. Waarschijnlijk is dit materiaal het eerst gebruikt in Venetië en daarna in Bologna en Florence. In de Nederlanden noemt Meder kunstenaars als Rubens, van Dyck, Jordaens, Vermeer, de Geyn en Terborch, die met geoliede houtskool werkten. Dit materiaal werd hier ook als voortekening op doek gebruikt.

- Eigenschappen

Houtskool kan worden gemaakt uit verschillende houtsoorten zoals wilgenhout, pruimenhout of berkenhout. Het materiaal bestaat voor 80% tot 95% uit zuivere koolstof. De hardheid en 'korreligheid' is afhankelijk van de bereidingswijze. De lijn die met houtskool wordt getekend heeft een onregelmatig karakter en vertoont hiaten. De lijn bestaat uit zeer kleine splintertjes die tussen de vezels van het papier liggen. Soms zijn deze splinters ook in de omgeving van de getekende lijn waar te nemen.

Houtskoollijnen bestaan uit koolstof en zijn dus met infraroodtechnieken waarneembaar. De olie uit geoliede houtskool geeft naast de lijn een enigszins verkleurde band, een halo van olie die in het papier is getrokken. Ook aan de achterzijde van het papier kan hierdoor een vettig spoor ontstaan.

4.3.1 Onderzoek

De structuur van een houtskoollijn is zeer karakteristiek, maar lijkt op de lijn die met zwart krijt kan worden gemaakt. Het verschil met andere tekenmaterialen is duidelijk waarneembaar. Het enige probleem bij de identificatie van houtskool is dan ook het onderscheid tussen houtskool en zwart krijt. Daar beide materialen koolstof als kenmerkend element hebben, geeft XRF geen informatie en met Ramanspectroscopie is nauwelijks enig verschil waarneembaar (zie fig. 4.2.1). Volgens Meder is het verschil visueel vast te stellen. Toch wordt houtskool vaak voor krijt aangezien en omgekeerd. Dit wordt geïllustreerd door een onderzoek dat Dietz deed aan negentien tekeningen van Matthias Grünewald (1470/80-1528), uit het Kupferstichkabinett in Berlijn.⁸² Dietz vermeldt de verschillende auteurs die het tekenmateriaal van deze tekeningen als zwart krijt dan wel als houtskool identificeerden. Sandrart meende in zijn boek uit 1675 dat de tekeningen met zwart krijt waren gemaakt. In de loop van de 20^e eeuw verschenen er publicaties van vijf auteurs, die dit standpunt deelden (Schmidt in 1911, Friedländer in 1926, Behling in 1955, Jacobi in 1956 en Both in 2003). Enkele andere auteurs echter meenden met houtskool te doen te hebben (Meder in 1923, Parker in 1938 en Anzelewsky in 1977). Dietz onderzocht de tekeningen microscopisch. Dit microscopisch onderzoek toonde duidelijk de karakteristieken van houtskool en de verschillen met zwart krijt. Figuur 4.3.1 laat twee opnamen van de originele tekeningen zien.

⁸² Dietz 2007. In totaal zijn 36 tekeningen van Grünewald bewaard gebleven.

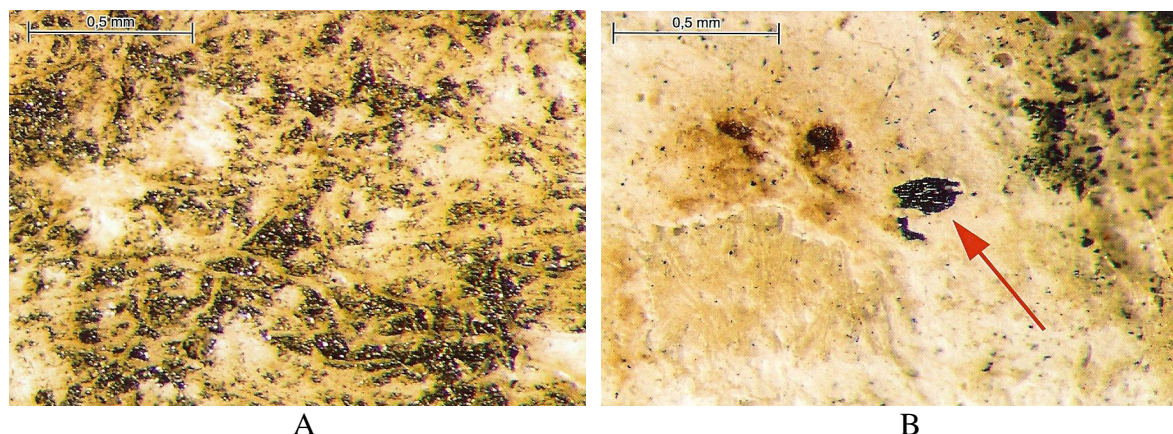


Fig. 4.3.1 Microscopische opnamen van tekenmateriaal (houtschool) van Matthias Grünewald.
A: KdZ 2040, recto; B: KdZ 17659, recto. Uit: Dietz 2007, p. 98-99, fig. 15, 17.

In deze detailopnames (fig. 4.3.1A) van de tekeningen ziet men zwarte deeltjes verspreid tussen de papervezels liggen; deze deeltjes vertonen glimmende stukjes die karakteristiek zijn voor de glimmende breukvlakken van houtschool. In sommige deeltjes is de houtstructuur nog te herkennen. Figuur 4.3.1B is hiervan een voorbeeld.

Fig. 4.3.2 geeft ter vergelijking opnamen die gemaakt zijn van proefstukken, die met houtschool respectievelijk zwart krijt zijn getekend. Het proefstuk van houtschool toont een beeld dat gelijksoortig is aan de structuur uit de tekening van Grünewald. Zwart krijt heeft een ander aspect. Het bestaat uit clusters van zeer fijne korrels. Alle onderzochte tekeningen van Grünewald bleken dezelfde houtschoolstructuur te vertonen.

Een tekening van een imitator van Grünewald (inventarisnummer KdZ 12285), bleek bij microscopisch onderzoek niet met houtschool maar met zwart krijt te zijn gemaakt. Dit ondersteunt de stellingname dat dit werk niet van de hand van Grünewald is.⁸³

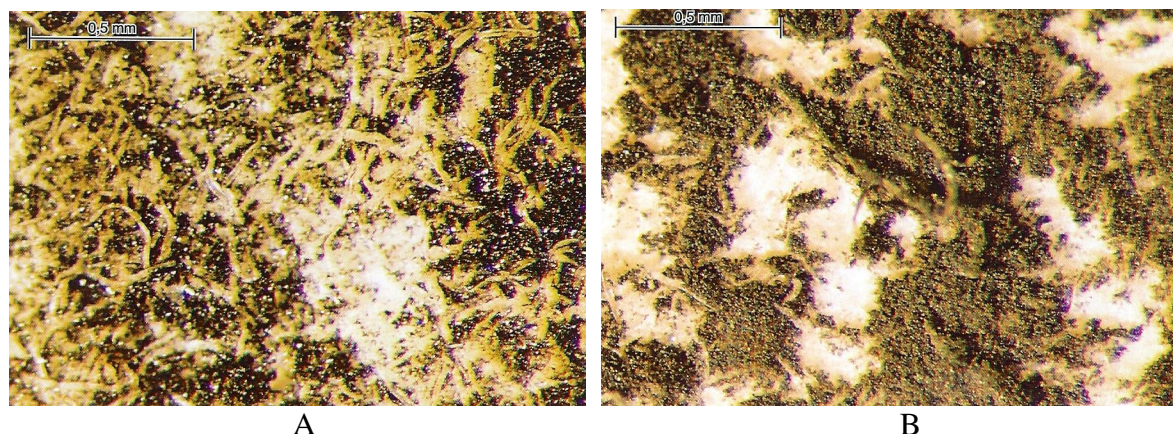


Fig. 4.3.2 Microscopische opnamen van proefstukjes. A: houtschool, B: zwart krijt.
Uit: Dietz 2007, p. 98-99, fig. 16, 18.

Dietz heeft ook aangetoond dat Grünewald een fixeermethode moet hebben gebruikt. Zonder deze fixeermethode zouden de tekeningen de tijd niet hebben overleefd.⁸⁴

⁸³ Dietz 2007, p. 61.

⁸⁴ Het door Dietz beschreven fixeerproces is als volgt: Grünewald prepareerde het papier met een waterige oplossing van een bindmiddel, zoals Arabische gom of dierlijke lijm. Na het tekenen met houtschool reactiveerde hij deze bindingslaag met stoom. Hierdoor kleefden de houtschoolpartikeltjes aan het papier. Dietz demonstreerde met modelexperimenten dat deze werkwijze effectief is. Dietz 2007, p 43-46, 69-74.

4.4 Zwart krijt⁸⁵

- Historie

Natuurlijk zwart krijt is een zachte steensoort die in staven gezaagd kan worden. Dit tekenmateriaal werd tot in de tweede helft van de 19^e eeuw gebruikt. In de tijd van Meder - begin 20^e eeuw - was natuurlijk zwart krijt al haast niet meer te vinden. Meder vertelt dat zijn voorganger bij het Albertina hem enkele stukken voor experimenten heeft verschaft. Cennini kent zwart krijt. Hij beschrijft het als een zwarte steen waarmee goed getekend kan worden.⁸⁶ De tekenstijl veranderde met de komst van krijt en houtskool. Pen en zilverstift gaven fijne lijnen, maar met krijt en houtskool kon men zwaardere en grotere vormen maken. In het laatste kwartaal van het quattrocento werd zwart krijt in Italië, door kunstenaars als Botticelli, Signorelli en Domenico Ghirlandaio, veel toegepast.

In de 15^e eeuw werd zwart krijt vrijwel altijd op wit papier gebruikt. In de 16^e eeuw gold dat alleen voor bepaalde meesters en werd ook gegrond papier met een middentoon gebruikt. Het gebruik van zwart krijt op blauw natuurpapier uit Venetië verspreidde zich vanaf het midden van de 16^e eeuw naar Florence en Milaan. Sedert het begin van de 16^e eeuw werd krijt in Italië algemeen gebruikt. Michelangelo maakte zeer rijkelijk gebruik van zwart krijt, zonder grondering of hoogsels. Ook Fra Bartolommeo en zijn volgelingen maakten veel gebruik van dit krijt. Met name in de tweede helft van de 16^e eeuw werd zwart krijt in combinatie met andere materialen gebruikt. Meder noemt een aantal combinaties van zwart krijt, rood krijt, pastel en inkt.

In Duitsland komen we zwart krijt voor het eerst bij Dürer tegen. Hij gebruikte – met een enkele uitzondering – alleen wit papier. Holbein heeft een rose gegrondte tekening met zwart krijt gemaakt. In de Nederlanden heeft Lucas van Leyden onder invloed van Dürer grote kopstudies gemaakt met zwart krijt. Rubens maakte al gebruik van kunstmatig krijt. In de lage landen werd veel krijt op wit papier gebruikt. Het materiaal werd ook daar gevonden. Sandart noemt in zijn boek uit 1675 uitdrukkelijk zwart krijt uit de Lage Landen.

- Eigenschappen

Natuurlijk zwart krijt is een kleiachtig gesteente waarin zich tot ongeveer 20 % koolstof bevindt. Het minerale deel bevat naast aluminiumsilicaat een aantal elementen als K, Ca, Zn, Ti en Fe. Dit materiaal maakt een bruinroene of zwartgroene lijn, die zonder glans is en waarin door de zandachtige bijmengsels in het gesteente krassen kunnen voorkomen. De structuur van de lijn is onregelmatig. De kleine korrels van dit materiaal liggen verspreid tussen de papervezels (zie fig. 4.3.2B). Reeds in de renaissance werd zwart krijt ook kunstmatig gemaakt uit gemalen natuurkrijt met een binder. Ook werd kunstmatig krijt gemaakt door een zwart pigment (bijvoorbeeld lampenroet) te vermengen met pijpaarde en een binder. De lijn van dit kunstkrijt is diepzwart en fluwelig.

Zwart krijt bevat koolstof en is dus met infraroodtechnieken waarneembaar.

4.4.1 Onderzoek

Het onderzoek van Dietz dat in 4.3.1. is beschreven toont hoe zwart krijt microscopisch is te herkennen. De minerale elementen in zwart krijt kunnen met XRF worden aangetoond. Reiche beschrijft een onderzoek aan een tekening *Bewening van Christus* van Dürer (1522, Bremen, Kunsthalle).⁸⁷ Met SR-XRF werd in de getekende lijnen Si, K, Ti, Ca, Fe en Zn gevonden. Deze elementen zijn karakteristiek voor zwart krijt.

⁸⁵ Gegevens uit: Meder 1924, pp. 108-118; Watrous 1957, pp. 100-106; Koschatzky 1977, pp. 107-113; James 1997, pp. 68.

⁸⁶ Cennini, H 34.

⁸⁷ Reiche 2004-1, p. 87. Dit onderzoek is ook vermeld in 4.1.1.2.

4.5 Rood krijt⁸⁸

- Historie

Rood krijt werd in Italië kort voor 1500 als tekenmateriaal gebruikt. Het was reeds lang bekend, maar paste voor 1500 niet bij de algemene kunstzinnige smaak. Het werd wel als voortekening voor fresco's gebruikt. Door de tijd zijn er verschillende nuances van rood gebruikt. Als voortekening van rood krijt gebruikte men loodstift.

In Italië was Leonardo de eerste die rood krijt gebruikte. In de periode dat hij in Milaan verbleef (1482-1499) maakte hij in rood krijt voorstudies voor het nooit gerealiseerde ruitersstandbeeld voor Francesco Sforza. Ook voor zijn fresco van het laatste avondmaal maakte hij een studie van de kop van Bartolomeus in rood krijt. Rond 1500 verspreidde de tekentechniek met rood krijt zich. Van Michelangelo is een aantal bladen in rood krijt bekend, o.a. een studie voor de Lybische sibille in de Sixtijnse kapel uit 1508. Andrea del Sarto heeft veel in rood krijt getekend.⁸⁹ Tekeningen die met rood krijt waren begonnen konden met pen of penseel worden nabewerkt of voltooid. De resten rood krijt gaven dan een warme toon. Ook kon men de getekende lijnen bewerken met een natte penseel, waardoor een soort wassing ontstond. Hoewel Vasari schrijft dat het rood krijt uit Duitsland afkomstig is, komt volgens Meder rood krijt als tekenmateriaal pas na 1500 op Duitse tekeningen voor. In de Nederlanden noemt Meder Rubens en Jordaens als kunstenaars die veel rood krijt gebruikten.⁹⁰ Hoogstraeten adviseert in zijn boek uit 1678 het gebruik van rood krijt voor gezichten, handen en naaktfiguren.⁹¹ Schilders die in Italië zijn geweest, zoals van Poelenburch, gebruikten rood krijt voor schetsen van landschappen. Meder schrijft dat in Frankrijk rood krijt meer wordt gewaardeerd dan in Italië; vooral in de 18^e eeuw beleefde dit materiaal daar een bloeiperiode. Het werd zeer vaak door graveurs gebruikt. Een belangrijke variant van het gebruik van rood krijt is de combinatie zwart en rood krijt, die werd toegepast vanaf de eerste decennia van de 16^e eeuw tot omstreeks 1800.

- Eigenschappen

Rood krijt is een kleiachtig gesteente dat gekleurd is door hematiet (ijzeroxide, Fe₂O₃). Het Fe kan met XRF worden aangetoond. Ook de andere minerale elementen in de klei zouden - evenals bij zwart krijt - met XRF gedetecteerd moeten kunnen worden. Instrumenteel onderzoek is echter niet in de literatuur gevonden. De kleur en de structuur van dit tekenmateriaal zijn zo karakteristiek, dat visuele inspectie (eventueel microscopisch) voldoende is om rood krijt te identificeren.

4.6 Inkt, historie en eigenschappen

Inkt is een gekleurde vloeistof, waarmee met een pen op papier (of perkament) lijnen van verschillende dikte kunnen worden getekend. De lijndikte hangt af van de soort pen die gebruikt wordt. Om te kunnen schrijven of tekenen is het noodzakelijk dat een inkt goed vloeit en redelijk snel opdroogt. Ook kan inkt als waterige oplossing met een penseel worden aangebracht. We spreken dan van een wassing. Afhankelijk van de mate van verdunning kan de wassing donkerder of lichter worden. Met een wassing kunnen schaduweffecten worden

⁸⁸ Gegevens uit: Meder 1924, pp. 119-133; Watrous 1957, pp. 92 - 98; Koschatzky 1977, pp. 115-118; James 1997, pp. 68-69.

⁸⁹ Meder geeft een opsomming van kunstenaars in verschillende regio's van Italië die met rood krijt werkten.

⁹⁰ Rembrandt tekende niet veel met rood krijt. Voor de weergave van lichtverdeling en bewegingsmotieven vond hij klaarblijkelijk de pen en wassing met de brede penseel meer geschikt.

⁹¹ Samuel van Hoostraten, Inleyding tot de hooge schoole der schilderkonst: anders de zichtbaere werelt, 1678. p. 31: "Maer tot het teykenen van tronien, handen of geheele naekten na't leeven, moogt gy gesmijlich root krijt op wit papier gebruiken".

gemaakt of modellering van een oppervlak, zoals bijvoorbeeld plooi van een kledingstuk, worden weergegeven.

Er zijn vele soorten inkt. Voor de tekenkunst (tot ongeveer 1800) zijn een beperkt aantal van belang. Het overgrote deel van de met inkt vervaardigde tekeningen is met ijzer-galnootinkt of Oost-Indische inkt gemaakt. Tekeningen met bister of sepia komen veel minder voor.

- *Ijzer-galnootinkt*⁹²

Deze inkt wordt bereid door een waterige oplossing van looizuur te mengen met vitriool. Looizuur is een organische verbinding uit de familie van de tannines. Deze stof kan worden geëxtraheerd uit galappels; vandaar de benaming galnootinkt. Vitriool is een oude benaming voor geconcentreerd zwavelzuur, maar wordt ook gebruikt om sulfaten van tweewaardige metalen (Fe, Cu of Zn) aan te duiden. Voor deze inkt wordt het ijzervitriool, ijzersulfaat, gebruikt. In het verleden was deze stof vaak verontreinigd met kopersulfaat en zinksulfaat. De eerste aanwijzing voor het zwart kleuren van een metaalzout met een tannineoplossing vinden we bij Plinius.⁹³ Het eerste geschreven recept voor ijzer-galnootinkt stamt uit het begin van de 12^e eeuw en werd opgesteld door een monnik, genaamd Theophilus, die leefde in het klooster Helmershausen bij Paderborn. Er zijn vele recepten van latere datum bekend.

Wunderlich geeft de vertaling van een groot aantal van deze historische recepten.⁹⁴

Wanneer de inkt op papier (of perkament) opdroogt, ontstaat binnen zeer korte tijd door een chemische reactie van looizuur en vitriool een blauwzwarte kleur. Dit komt door de vorming van een ferritannaatcomplex, dat zich aan de drager hecht. Hierdoor is deze inkt niet uitwisbaar. Doordat de inkt in het papier dringt, is de lijn vaak aan de keerzijde van het blad waarneembaar. Dit verschijnsel is kenmerkend voor ijzer-galnootinkt. Door oxydatie gaat de blauwzwarte kleur – in een periode van maanden tot vele jaren - over in bruin. Door invloed van licht kan deze bruine kleur steeds verder verbleken en kan het inktspoor zelfs vrijwel verdwijnen.⁹⁵ Het verloop van de verkleuring is afhankelijk van de hoeveelheden vitriool en tannine; bij een overmaat aan vitriool wordt de kleur donkerbruin terwijl bij een overmaat aan tannine de kleur naar rood-bruin gaat en helderder wordt.⁹⁶

Een overmaat aan vitriool in de inktvloei stof zal de papervezels aantasten. Dit kan uiteindelijk leiden tot het volledig ‘wegvreten’ van delen van het papier, vandaar dat hiervoor de term inktvraat wordt gebruikt. Inktvraat en verbleken van deze inkt vormen een groot probleem bij de conservering van documenten en tekeningen, die met ijzer-galnootinkt zijn vervaardigd. Het is begrijpelijk dat aan dit verschijnsel veel aandacht is besteed.⁹⁷

- *Oost-Indische inkt (Chinese inkt)*⁹⁸

Dit is een waterige suspensie van roetdeeltjes met een bindmiddel. Het suspenderen van het basismateriaal roet eist veel zorg en ervaring, daarom is het bereiden van deze inktsoort moeilijker dan de bereiding van ijzer-galnootinkt. Toch werd deze inkt duizenden jaren geleden reeds in Egypte, India en China gebruikt. In het westen wordt deze inktsoort al vanaf de middeleeuwen voor tekendoeleinden gebruikt. In opgedroogde toestand bestaat de hiermee getekende lijn uit koolstof (roet) en heeft een zwarte kleur. Oost-Indische inkt degenereert niet in de loop der tijd en is niet lichtgevoelig. Deze inkt blijft oplosbaar in water en kan dus door vocht worden aangetast.

⁹² Gegevens uit: Meder 1923, pp. 62-64; Hutter 1966, pp. 138-140; Koschatzky 1977, pp. 171-173.

⁹³ Plinius, *Historia Naturalis*, boek 34, hfdst 26.

⁹⁴ Wunderlich 1994, p. 418-420. Hierin wordt een goede uitleg gegeven van de chemische reacties die bij de vorming van de kleur en bij het verkleuren optreden.

⁹⁵ De chemische reacties, die bij dit proces plaatsvinden zijn uitvoerig beschreven door Krekel (1999)

⁹⁶ Berge-Gerbaud 2005, p. 40

⁹⁷ Op de ‘the iron gall ink website’ (<http://ink-corrosion.org>) is veel informatie over dit onderwerp te vinden.

⁹⁸ Gegevens uit: Meder 1923, pp. 64-66; Hutter 1966, pp. 138-140; Koschatzky 1977, pp. 173-175.

- *Bister*⁹⁹

Bister is een extract van houtroet uit rookkanalen die uitsluitend met hout zijn gestookt. Het roet wordt met een bindmiddel in water opgelost en gefiltreerd. In 1431 is de eerste schriftelijke vermelding van bister door Jehan le Begue. Afhankelijk van het soort hout dat is verbrand is de kleur rood- tot geel-bruin. Door meer van deze inkt op het papier te brengen verandert de dichtheid van de kleur niet (dit in tegenstelling tot ijzer-galnootinkt, waarbij meer inkt tot een donkerder kleur leidt). In de school van Rembrandt werd bister vermengd met rood krijt om een nog warmere kleuring te krijgen.

Bister geeft een transparante kleurindruk. Deze inkt dringt wel in het papier en kan dus aan de keerzijde van een blad waarneembaar zijn, maar het papier wordt er niet door aangetast.

Bister is oplosbaar in water en zeer lichtgevoelig. Na 1800 werd bister verdrongen door sepia.

- *Sepia*¹⁰⁰

Jacobus Crescentius Seydelmann experimenteerde in 1780 in Rome met vloeistoffen, die als tekeninkt konden worden gebruikt en ontdekte daarbij dat uit de 'inkt' van de inktvis een goede tekeninkt kon worden gemaakt, sepia.¹⁰¹ De kleur is koel grijs-bruin tot violet-bruin. Toch is sepia vaak moeilijk te herkennen daar deze kleurstof ook vermengd wordt met andere bruine pigmenten.

4.6.1 Onderzoek

De verscheidenheid van inkten is groot. Binnen de in 4.6 genoemde groepen kan de samenstelling en concentratie verschillend zijn. Met name in ijzer-galnootinkt zijn verschillende elementen te vinden, daar in de gebruikte grondstof vitriool meerdere metalen als verontreiniging aanwezig kunnen zijn. Ook is de mengverhouding van de componenten variabel.

4.6.1.1 Visuele en microscopische observatie

Bij een visuele beoordeling wordt allereerst op de kleur gelet. Een zwarte kleur zal vaak duiden op Oost-Indische inkt, maar soms kan ijzer-galnootinkt zeer donker bruin-zwart zijn. In vele beschrijvingen van tekeningen komt de term 'bruine inkt' voor. Dit zal vaak betekenen: ijzer-galnootinkt, die bruin is geworden. Echter ook bister kan 'bruine inkt' worden genoemd. Door de verscheidenheid in kleur en kleurintensiteit is de onzekerheid van een evaluatie op kleur groot.¹⁰² Een ander visueel aspect, namelijk het verschijnsel dat de inkt door het papier heendringt, kan zowel bij ijzer-galnootinkt als bij bister voorkomen. Wanneer er aantasting van het papier wordt waargenomen (inktvraat) is het zeker dat er ijzer-galnootinkt is gebruikt. Microscopische observatie kan in alle inktsoorten, behalve ijzer-galnootinkt, deeltjes tonen. Oost-Indische inkt bevat roetdeeltjes en zowel in bister als in sepia kunnen pigmentdeeltjes zijn bijgemengd.

⁹⁹ Gegevens uit: Meder 1923, pp. 66-69; Hutter 1966, pp. 138-140; Koschatzky 1977, pp. 176-177

¹⁰⁰ Gegevens uit: Meder 1923, pp. 69-71; Hutter 1966, pp. 138-140; Koschatzky 1977, pp. 177-178

¹⁰¹ De vermelding van sepia met betrekking tot werk van Lorrain of Rembrandt mag volgens Koschatzky dus absurd genoemd worden.

¹⁰² Burandt 1994, p. 11

4.6.1.2 Instrumentele methodes

- XRF

In ijzer-galnootinkt kunnen met XRF een aantal elementen worden aangetoond. Als belangrijkste element is Fe aanwezig. Verder zijn in meer of mindere concentraties Cu, Zn, Mn, Mg en K in verschillende onderzoeken aangetoond.¹⁰³

Daar Oost-Indische inkt voornamelijk uit water, organisch bindmiddel en koolstof bestaat detecteert men met XRF hierin geen elementen.

Colbourne meldt dat bister veel K bevat; de meetmethode waarmee dit is vastgesteld wordt niet vermeld.¹⁰⁴

In sepia is met PIXE Fe, Ca, Na en K waargenomen. Deze elementen zijn representatief voor vloeistoffen van fysiologische oorsprong.¹⁰⁵

Een onderzoek van de drukinkt van incunabelen geeft een indicatie over de variabiliteit van de samenstelling van inkten. Dit onderzoek werd uitgevoerd in de hoop dat de inksamenstelling een typerende relatie met de drukker van het document zou vertonen.¹⁰⁶

Met SYXRF werden de drukinken van een pagina uit de Gutenberg-bijbel (ca. 1455) en 21 andere gedrukte teksten uit de periode 1470-1500 (incunabelen) geanalyseerd. De 21 teksten waren door dertien verschillende drukkers vervaardigd. De inkt van de Gutenberg-bijbel bleek veel Cu en Pb te bevatten. In de inkten van de andere teksten werden wisselende hoeveelheden K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn en Pb aangetroffen. Niet in elke inkt was ieder element aanwezig en in zeven gevallen was geen enkel of slechts één element te detecteren. Voor deze zeven teksten is waarschijnlijk een inkt gebruikt die gemaakt was op basis van koolstof. Van een vijftal drukkers werden twee of drie documenten onderzocht. Er kon geen vast patroon in de samenstelling van de inkt van één drukker worden gevonden. Evenmin kon in de samenstelling van de inkt voor deze gehele groep vroege drukken enige systematiek worden ontdekt.

- Ramanspectroscopie

Ijzer-galnootinkt heeft een karakteristiek Ramanspectrum (fig. 4.6.1). De karakteristieke pieken/banden liggen bij 1475 cm^{-1} , tussen 1310 en 1350 cm^{-1} , tussen 640 en 490 cm^{-1} en bij 400 cm^{-1} .¹⁰⁷

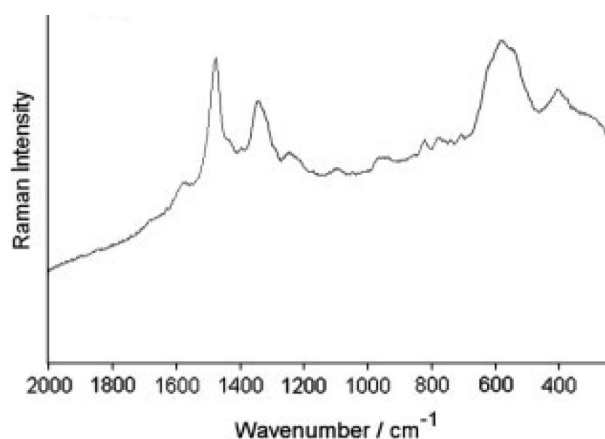


Fig. 4.6.1 Ramanspectrum (785 nm.) van ijzer-galnootinkt. Uit: Lee 2008, p. 1082, fig.2.

¹⁰³ Burandt 1994, p. 11; Budnar 2004, p. 45; Bicchieri 2008-1, p. 1075;

¹⁰⁴ Colbourne 2000, p. 37

¹⁰⁵ Berge-Gerbaud 2005, p. 43.

¹⁰⁶ Mommsen 1996

¹⁰⁷ Lee 2008, pp. 1080-81.

In een modelexperiment met laboratoriummonsters van verschillende inkten werden de Ramanspectra van Oost-Indische inkt, ijzer-galnootinkt en twee mengsels bepaald (fig. 4.6.2).¹⁰⁸ Het spectrum van ijzer-galnootinkt (zwarte lijn) stemt goed overeen met het beeld van fig. 4.6.1 (let op: de horizontale as is omgekeerd). Het spectrum van O.-I. inkt (blauwe lijn) vertoont brede banden bij 1334 en 1588 cm^{-1} , die karakteristiek zijn voor amorfe koolstof. De beide mengsels (rode en groene lijn) vertonen een mengvorm van de karakteristieken van de componenten (blauwe en zwarte lijn).¹⁰⁹ Van bister en sepia zijn geen gegevens over Ramanspectroscopie gevonden.

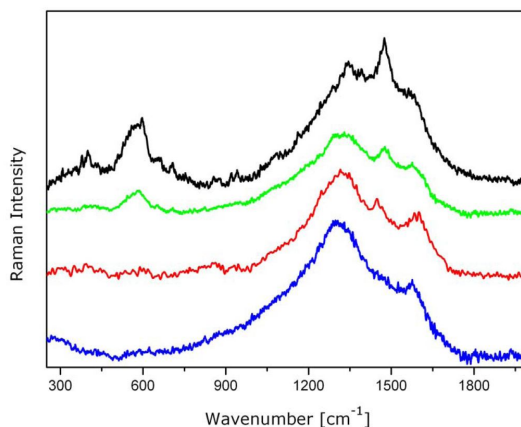


Fig. 4.6.2 Ramanspectra (785 nm.) van ijzer-galnootinkt (zwart), Oost-Indische inkt (blauw), mengsel van O.-I. inkt en ijzer-galnootinkt (groen), mengsel van O.-I. inkt en ijzersulfaat (rood). De spectra zijn ten opzichte van elkaar verticaal verschoven. Uit: Bicchieri 2008-2, p. 6, fig. 5.

- Infraroodspectroscopie en reflectografie.

Voorbeelden van onderzoek van tekeningen met infraroodspectroscopie zijn in de literatuurstudie niet gevonden.¹¹⁰ Infraroodreflectografie (zie 2.4.2) geeft over het gehele spectrale gebied een groot contrast in de afbeelding van koolstofhoudende materialen, d.w.z. dat Oost-Indische inkt op een infraroodreflectogram goed waarneembaar is. IJzer-galnootinkt is vanaf een golflengte die ligt tussen 1000 en 1500 nm. geheel of gedeeltelijk transparant voor IR en is daarom op een reflectogram minder goed tot niet te zien

Figuur 4.6.3 geeft een voorbeeld van een tekening waarvan de lijnen getekend zijn met ijzer-galnootinkt en de wassingen met Oost-Indische inkt. De verschillen in de infraroodfoto en het infraroodreflectogram zijn opmerkelijk.¹¹¹

¹⁰⁸ Bicchieri 2008-2, p. 6,7.

¹⁰⁹ Zonder de spectra van de O.-I. inkt en ijzer-galnootinkt zouden de mengsels moeilijk te identificeren zijn.

¹¹⁰ Infraroodspectroscopie is wel toegepast om verschillen in historische schrijfinkten aan te tonen. Dit soort onderzoek is gericht op het begrijpen van de degradatie (inktvaart) van inkt. Senvaitiene 2005.

¹¹¹ Hoewel in de betreffende publicatie (Berge-Gerbaud 2005) geen opgave van de golflengte-intervallen van de foto en het reflectogram worden gegeven, mogen we aannemen dat de foto is gemaakt met straling in het gebied van 750 tot ongeveer 1000 nm. terwijl voor het reflectogram waarschijnlijk straling met een golflengte vanaf 1200 nm. of meer tot ongeveer 2000 nm. is gebruikt.

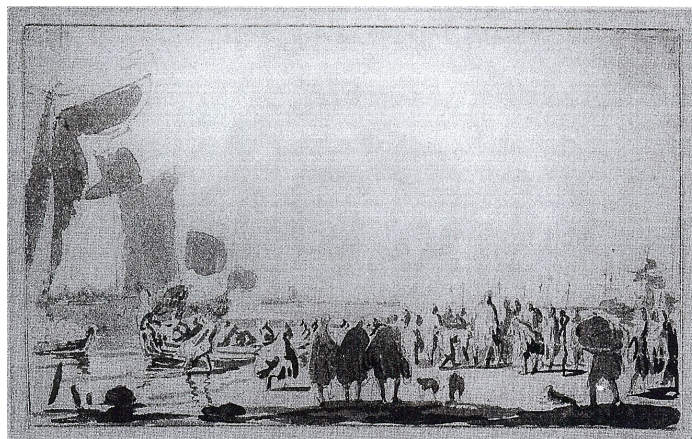


Fig. 4.6.3A Infraroodfoto: L. Backhuysen (1630-1708), *Zeegezicht*, Pen en bruine inkt, 90 x 150 mm., Parijs Fondation Custodia. Uit: Berge-Gerbaud 2005, p.41, fig. 3.



Fig. 4.6.3B Infraroodreflectogram: L. Backhuysen (1630-1708), *Zeegezicht*, Pen en bruine inkt, 90 x 150 mm., Parijs Fondation Custodia. Uit: Berge-Gerbaud 2005, p.41, fig. 3.

In de infraroodfoto van fig. 4.6.3A zijn de lijnen die met ijzer-galnootinkt zijn getekend, nog goed te zien. Op het infraroodreflectogram zijn deze lijnen verdwenen. Daar op beide afbeeldingen de wassing zichtbaar blijft, moet deze met een koolstof houdend materiaal, in dit geval dus Oost-Indische inkt, zijn gemaakt.

4.6.1.3 Onderzoek van ijzer-galnootinkt

IJzer-galnootinkt, met als belangrijkste bestanddelen vitriool en tannine (zie 4.6), is als tekenmateriaal veelvuldig gebruikt. Het vitriool dat in historische inkt is gebruikt kan behalve Fe ook andere elementen, zoals Cu, Zn, Mn en Al, als verontreiniging in wisselende concentraties bevatten.¹¹² Daar er door de eeuwen heen vele recepten zijn gebruikt om ijzer-galnootinkt te maken (zie 4.6), kan de samenstelling en de concentratie van de bestanddelen grote verschillen vertonen. Ook kan de inkt in meer of minder verdunde toestand worden toegepast. Om nu een vergelijking tussen verschillende samenstellingen van inkt mogelijk te maken, worden de concentraties van de verschillende elementen genormeerd op Fe. Dat wil zeggen dat de verhouding van de concentratie van een element en de concentratie van het hoofdbestanddeel ijzer wordt bepaald.

¹¹² Hahn 2004, p. 234.

De chemische samenstelling van de ijzer-galnootinkt van een groot aantal documenten is onderzocht door Budnar c.s.¹¹³ Meer dan 100 documenten die dateerden uit de 14^e tot de 20^e eeuw, werden onderzocht. Met PIXE werd de concentratie van de elementen Fe, S, K, Cu, Zn, Co, Mn en Ni bepaald. Op elk blad werden vijf puntmetingen op de inkt en drie op de blanco drager uitgevoerd. Totaal dus ongeveer 500 meetpunten op de inkt en 300 op de blanco's. De resultaten van de bepaling van de concentratie van Fe van de meetpunten op de inkt zijn in het onderstaande histogram weergegeven (fig. 4.6.4).¹¹⁴ De ijzerconcentratie is hier uitgedrukt in parts per million (ppm) per gram papier en varieert van zeer gering tot 120.000 ppm.¹¹⁵ We zien dat deze concentratie een zeer grote variatie vertoont. Hetzelfde verschijnsel werd voor alle andere elementen waargenomen.

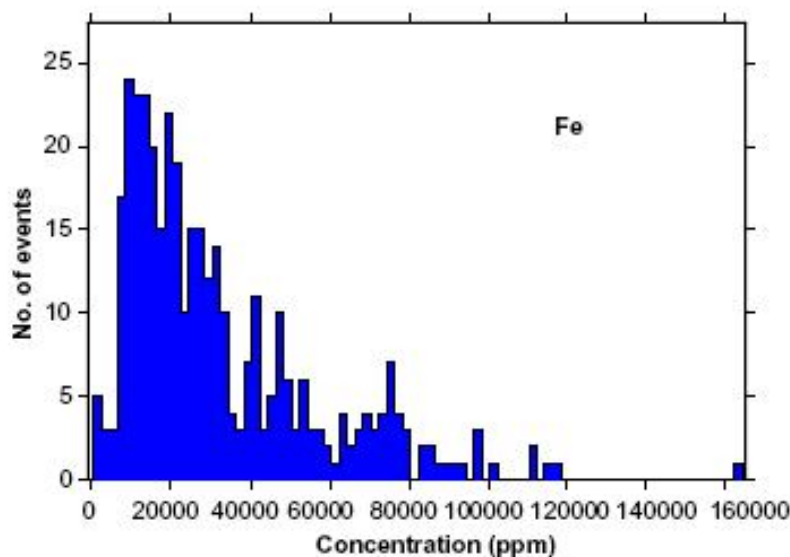


Fig. 4.6.4 Histogram. Op de horizontale as zijn de waarden van concentratie van ijzer in ijzer-galnootinkt uitgezet (gemeten op ongeveer 500 punten van ongeveer 100 documenten). Verticaal staat het aantal metingen in klassen van 2.000. Uit: Budnar 2004, p. 46, fig. 4.

Ook zijn de gemiddelde waarde en de spreiding van de (op ijzer genormeerde) concentraties van de beschouwde elementen bepaald. In tabel 4.6.1 zijn deze waarden vermeld.

In kolom A is de gemiddelde waarde van de concentratie van een element in microgrammen (μg .) per gram papier gegeven. Hieruit blijkt dat gemiddeld 0,032 gram ijzer per gram papier werd gemeten.

Kolom B geeft de gemiddelde waarde en de spreiding van de op Fe genormeerde concentratie van een element.¹¹⁶ Opvallend is dat al deze verhoudingen een zeer grote spreiding vertonen. We mogen uit deze gegevens concluderen dat de samenstelling van ijzer-galnootinkt zeer variabel is. Men kan verwachten dat het daarom vrijwel onmogelijk is om een relatie te leggen tussen de samenstelling van ijzer-galnootinkt op tekeningen en algemene

¹¹³ Budnar 2004.

¹¹⁴ Horizontaal is de ijzerconcentratie in klassen van 2000 uitgezet. Verticaal is het aantal metingen in een klasse met breedte 2000 aangegeven. Zo zien we dat er drie meetpunten zijn met een ijzerconcentratie tussen 78000 en 80000.

¹¹⁵ Een gemiddelde concentratie van 30.000 ppm wil zeggen dat er 30.000 μg . (= 0,03 g.) ijzer per gram papier aanwezig was. Een gram papier is naar schatting ongeveer 50 cm^2 . Dat betekent dat de hoeveelheid Fe omstreeks 6 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ is.

¹¹⁶ De genormeerde concentratie van Fe is per definitie 1. Het spreidinggebied van Cu, Zn, Co en Mn strekt zich uit tot negatieve waarden. Waarschijnlijk is de spreiding bepaald op basis van de absolute afwijking van de gemiddelde waarde. Wanneer dan zeer grote afwijkingen in positieve zin voorkomen, hetgeen hier zeker het geval is, krijgt men een spreidingsbreedte, die groter kan zijn dan de gemiddelde waarde zelf.

kunsthistorische parameters, zoals auteurschap, geografisch gebied of historische periode.¹¹⁷
In de literatuur zijn dergelijke relaties dan ook niet gevonden.

Element	A	B
Fe	31.900	1
S	14.200	0,53 ± 0,43
K	12.600	0,48 ± 0,33
Zn	7.900	0,25 ± 0,45
Cu	4.100	0,13 ± 0,20
Pb	1720	0,055 ± 0,094
Mn	300	0,014 ± 0,016
Co	280	0,011 ± 0,015
Ni	40	-

Tabel 4.6.1

Kolom A: Gemiddelde concentratie van verschillende elementen in galnootinkt, gemeten op ongeveer 500 punten in ongeveer 100 documenten (in ppm per gram papier)

Kolom B: gemiddelde waarde van de verhouding van de concentratie van het betreffende element en de concentratie van Fe, met spreidingsgebied. Waarden uit: Budnar 2004, p. 45, tabel 1.

Onderzoeken die gericht zijn op de eventuele verschillen in inktsoorten op één document of binnen een groep van tekeningen die stilistisch verwant zijn, kunnen wel zinvolle informatie geven. We bespreken drie voorbeelden.

Het eerste voorbeeld heeft geen relatie met de tekenkunst, maar is wel illustratief voor de onderzoeksmogelijkheden. Malzer c.s. gebruiken een karakteristiek kental voor de concentratie van een element in ijzer-galnootinkt, dat analoog is aan de bovengenoemde op Fe genormaliseerde concentratie.¹¹⁸ De inhomogeniteit van papier en inktlaag vereisen dat deze waarde wordt bepaald uit het gemiddelde van tenminste 10 meetpunten. We zullen het symbool W_X gebruiken voor dit kental van de concentratie van een element; W_{Cu} betekent dus de concentratie van Cu gedeeld door de concentratie van ijzer (Fe). In het onderzoek van Malzer c.s. werd een blad van het manuscript van de partituur van de Mozart-opera *Die Zauberflöte* bestudeerd. Visueel zijn op dit blad drie verschillende inktkleuren te onderscheiden. De kleuren zijn in de onderstaande figuur 4.6.5 aangeduid met 'brown', 'light brown' en 'dark brown'. In de figuur zijn de relatieve concentraties van de elementen W_X verticaal uitgezet. De bepaling van W_{Cu} , W_{Mn} , en W_{Zn} voor elke kleur laat zien dat de inkten 'brown' en 'light brown' dezelfde chemische samenstelling hebben. Het visuele verschil is dus waarschijnlijk een kwestie van verdunning. De inkt 'dark brown' heeft een geheel andere samenstelling. Dit deel van de partituur is dus waarschijnlijk op een ander tijdstip door Mozart bewerkt.

¹¹⁷ Het onderzoek van Mommsen 1996, genoemd in 4.6.1.2, wijst in dezelfde richting.

¹¹⁸ Malzer 2004

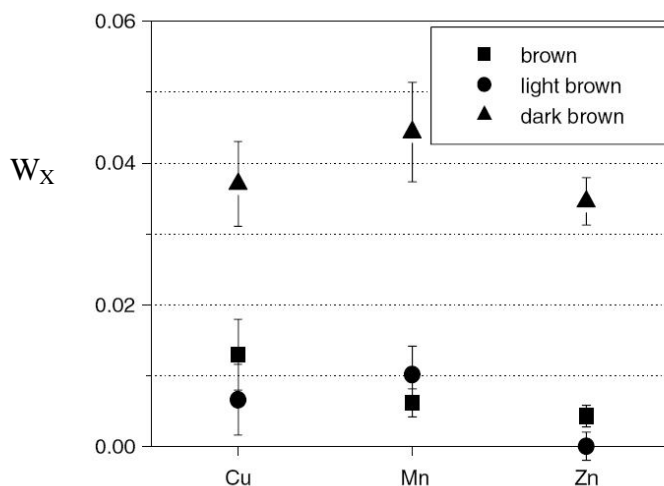


Fig. 4.6.5 Relatieve concentraties van drie elementen in verschillende inktkleuren van een blad van de partituur van *Die Zauberflöte*. Uit: Malzer 2004, p. 233, fig. 4.

Het tweede voorbeeld behandelt een onderzoek van vierentwintig 16^e eeuwse tekeningen uit de collectie van het Museo del Prado in Madrid. Deze werden met PIXE onderzocht.¹¹⁹ Om inkt van verschillende tekeningen te vergelijken werden de spectra genormaliseerd op de $K\alpha$ lijn van Fe. In deze groep zaten dertien tekeningen van de hand van Luca Cambiaso (1527-1585) of uit zijn school. Het corpus van tekeningen van Luca Cambiaso en zijn school bevat vele tekeningen. Het stelt kunsthistorici voor problemen wat betreft de authenticiteit, daar er authentieke werken, werken van leerlingen, imitaties en vervalsingen zijn. Binnen de groep van dertien tekeningen van Cambiaso c.s. konden op basis van het Ni-gehalte van de inkt twee subgroepen worden onderscheiden. Op basis van andere overwegingen werd de ene groep toegeschreven aan Cambiaso zelf, terwijl de tweede groep was gemaakt door volgelingen van Cambiaso. De samenstelling van de inkt van de overige elf tekeningen vertoonde grote variatie en liet geen systematische conclusie toe.

Het laatste voorbeeld is ontleend aan de reeks onderzoeken, die is gedaan ter voorbereiding van de genoemde tentoonstelling in het British Museum (zie 2.1). Een vroege tekening van Michelangelo toont twee verschillende kleuren inkt, bruin en grijs (fig. 4.6.6).¹²⁰ Het Ramanspectrum van de beide kleuren was karakteristiek voor ijzer-galnootinkt. Onderzoek met behulp van infrarood straling liet verschil zien. Beide kleuren waren volledig transparant in het stralingsinterval 1000 - 1700 nm. Echter in het interval 800 - 1000 nm. was de bruine inkt vrijwel geheel transparant, maar de grijze inkt slechts gedeeltelijk. Semi-kwantitatieve XRF analyse bevestigde dat er een verschil in chemische samenstelling van de beide inkten was. De bruine inkt bevatte een hogere concentratie Fe en Ni dan de grijze inkt.

Het is aannemelijk dat de beide inkten op het moment van aanbrengen geen kleurverschil vertoonden, ijzer-galnootinkt is in het begin immers blauw-zwart. De verkleuring en het resulterende kleurverschil moet in de loop van de tijd zijn opgetreden en zal door het verschil in samenstelling van de inkt zijn veroorzaakt. Daar er geen artistieke reden lijkt te zijn om deze tekening in verschillende kleuren uit te voeren, is het onwaarschijnlijk dat Michelangelo opzettelijk twee verschillende inkten gebruikte. Men kan speculeren dat de verschillende delen van de tekening op verschillende tijdstippen werden gemaakt met de inkt die op dat ogenblik beschikbaar was.

¹¹⁹ Zucchiatti 2005.

¹²⁰ Ambers 2010, pp. 63-68; Chapman 2010, cat. nr 91.



Fig. 4.6.6. Michelangelo, *Oude man met hoed (de filosoof)*, ca. 1495-1500, pen en inkt op papier, 33,1 x 21,4 cm, Londen, British Museum, inv. nr. 1895,0915.498.

4.7 Witte materialen

- Historie en eigenschappen

Donkere tekenmaterialen zoals metaalstift, grafiet, krijt en inkt, worden gebruikt om met lijnen contouren te tekenen. Schaduwen kunnen hiermee middels verschillende vormen van arcering worden weergegeven en het onbedekte papier stelt dan de lichte partijen voor. Een andere wijze om licht, donker, plooiwal en modellering van lichaamsvormen weer te geven, wordt reeds door Cennini genoemd. Na beschreven te hebben hoe je het hele blad een kleur moet geven, vertelt Cennini hoe met penseel donkere partijen met een wassing van verdunde inkt kunnen worden aangegeven. Daarna legt hij uit hoe met loodwit in een oplossing met arabische gom witte lichtaccenten, hoogsels, worden aangebracht.¹²¹ Voor deze tekenwijze gebruikt men de term 'clair-obscur'.

Op tekeningen met metaalstift of pen werd voor het plaatsen van lichte accenten vrijwel altijd een witte dekverf met loodwit (basisch loodcarbonaat, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) gebruikt.¹²² Wit krijt werd vooral gebruikt voor hoogsels in combinatie met rood en/of zwart krijt.¹²³ Deze tekenwijze wordt ook wel aangeduid met 'aux deux/trois crayons'.

¹²¹ Cennini 2001, H 31, 32

¹²² Dit witte materiaal kan door een reactie met zwavelwaterstof (H_2S) uit de lucht overgaan in loodsulfide (PbS), dat zwart is. Het visuele aspect van een tekening wordt hierdoor dramatisch anders. In het handboek van Carlo James staat dan ook dat witte hoogsels 'the conservator's nightmare' zijn. James 1997, p. 85. Een voorbeeld van het zwart worden van witte hoogsels is te zien op fig. 10.

¹²³ Er zijn verschillende soorten wit krijt: gewoon krijt (CaCO_3), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kleermakerskrijt ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) en een witte aarde 'grafico blanco'. James 1997, p. 71

Het visuele aspect van loodwit en krijt maakt het onderscheiden van de twee materialen eenvoudig. Loodwit geeft een aaneengesloten egale bedekking van het oppervlak, terwijl krijt een onregelmatige korrelige laag met hiaten vertoont.¹²⁴

4.8 Materialen die pigmenten bevatten

Er zijn materialen, die bestaan uit een vaste of vloeibare drager waaraan een pigment is toegevoegd. Een pigment is een materiaal dat een kleur heeft en steeds in de vaste fase verkeert. Het wordt in de vorm van fijn poeder met het dragermateriaal vermengd

- Eigenschappen

De met pigment gekleurde materialen met een vaste drager bestaan uit een pigment met een drager in poedervorm (bijvoorbeeld gemalen krijt of pijpaaarde) en een binder. Het mengsel wordt tot een vaste stift gekneed of geperst. Dit tekenmateriaal wordt aangeduid met gekleurd krijt (of kunstkrijt), pastel of crayons.¹²⁵ Meder behandelt deze materialen onder de titel ‘Pastellstifte, Pastellkreide’.¹²⁶ Het aspect van de lijn, die met deze materialen wordt getekend is ‘krijtachtig’, dat wil zeggen dat de lijn onregelmatig is en hiaten vertoont.

De vloeibare tekenmaterialen, die met een penseel worden aangebracht, zijn waterverf, gouache en tempera. Het zijn alle waterige suspensies van een fijn gemalen pigment. Bij waterverf is een bindmiddel (Arabische gom of een lijm) toegevoegd. Gouache is waterverf waaraan een dekkend wit, bijvoorbeeld loodwit, is toegevoegd. Waterverf geeft een transparante kleur, terwijl gouache een dekkend karakter heeft. Tempera is eveneens een waterige pigmentsuspensie met ei of honing als bindmiddel. De lijnen en vlakken, die met deze materialen worden gemaakt, zijn egaal gekleurd. De intensiteit van de kleur is afhankelijk van de graad van verdunning van de verf.

- Historie

De benaming pastelkrijt stamt uit de 18^e eeuw, maar het materiaal was reeds eerder bekend. Meder schrijft dat Gian Paolo Lomazzo (1538 - 1592) het materiaal in een traktaat uit 1582 noemt. Lomazzo vermeldt daarin ook dat Leonardo da Vinci met pastel werkte. Het materiaal moet dus al vóór 1500 bekend zijn geweest. De eerste beschrijving van een recept om pastelkrijt te maken stamt volgens Meder uit 1574. Er bestaan pasteltekeningen uit het begin van de 16^e eeuw. Meder noemt een aantal 16^e en begin-17^e eeuwse kunstenaars uit Noord-Italië die pastel gebruikten (Bassano, Barocci, Lodovico Carracci, Guido Reni, Domenichino). In Frankrijk wordt pastel al in de tijd van Frans I toegepast. In 1513 gebruikt Lucas Cranach in Duitsland ‘Farbstiften’. In de Nederlanden komt pastel voor vanaf het midden van de 16^e eeuw. Goltzius gebruikt het op blauw papier tijdens zijn Italiaanse reis (1590-91). Constantijn Huygens schrijft erover aan zijn broer in 1645. Samuel Hoogstraten noemt in zijn standaardwerk uit 1678 (zie noot 91) een recept voor pastelkrijt met pijpaaarde (‘kryons van veel soorten van koleuren’).¹²⁷

Het gebruik van waterverf, gouache en tempera heeft eveneens een lange geschiedenis. Deze materialen werden ook in de schilderkunst gebruikt en de grens tussen tekenkunst en

¹²⁴ Het verschil in samenstellende elementen van de witte materialen (Pb, resp. Ca) zou met XRF kunnen worden aangetoond. Ook zou met röntgendiffractie (XRD) de verschillende kristalstructuur van loodwit of krijt moeten kunnen worden waargenomen. In de literatuur zijn zulke onderzoeken, toegepast op tekeningen, echter niet gevonden.

¹²⁵ Het onderscheid is vaag. In het hoofdstuk over tekentechniek uit James wordt gesteld dat “there exists a confusion in terminology concerning chalk and crayon” (James 1997, p. 71) en elders wordt gesteld dat de samenstelling van de drager voor pastel onbelangrijk is (Stephenson 1994, p. 69).

¹²⁶ Meder 1923, pp. 133-139.

¹²⁷ Alle gegevens uit Meder 1923, pp. 133-139.

schilderkunst wordt hier vaag.¹²⁸ Tempera was al bekend bij de Egyptenaren en bij de Grieken en Romeinen in de oudheid. Het gebruik ervan kwam tot bloei in de Byzantijnse cultuur. Waterverf en de dekkende variant gouache hebben een geschiedenis die verwant is aan die van tempera. Miniaturen in middeleeuwse handschriften werden met waterverf, gouache of tempera gekleurd.¹²⁹

4.8.1 Onderzoek aan materialen, die pigmenten bevatten

Het onderzoek aan dit soort materialen richt zich vaak op de identificatie van de gebruikte pigmenten.¹³⁰ De voorbeelden van onderzoek die hierna worden beschreven, maken gebruik van methodieken die zowel voor de analyse van schilderijen en fresco's als van tekeningen kunnen worden gebruikt.

4.8.1.1 Onderzoek van pigmenten met Ramanspectroscopie

Een recent onderzoek van fresco's laat zien hoe met behulp van Ramanspectroscopie pigmenten zijn te identificeren.¹³¹ Een fresco in een Romaanse kerk in Noord-Italië (S. Alessandro, Lasnigo, Como) werd onderzocht.

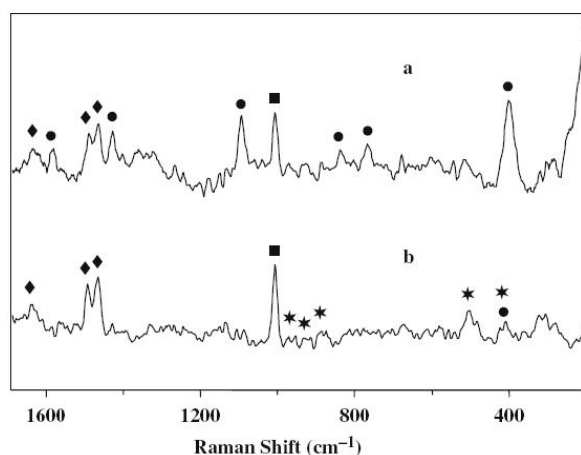


Fig. 4.8.1 Ramanspectra ($\lambda = 532$ nm.) van: (a) het blauw en (b) het groen in de mantel van de Maagd in het fresco op de triomfboog in S. Alessandro in Lasnigo. De cirkeltjes geven de pieken aan van azuriet; de sterretjes die van clinoatacamiet; de ruiten zijn van whewelliet en de vierkanten duiden de pieken van gips aan. Uit: Bruni (2007), fig. 48.3.

Figuur 4.8.1 laat zien hoe de pieken in het opgenomen Ramanspectrum zijn geïdentificeerd. De legenda bij de pieken geven aan om welk materiaal het gaat. Voor deze identificatie is natuurlijk referentiemateriaal over Ramanspectra uit een database nodig.¹³² Ook de visuele

¹²⁸ Het belangrijkste onderscheid is het verschil in drager. In de schilderkunst is de drager een paneel of doek. De tekenkunst gebruikt papier of perkament als drager.

¹²⁹ Gegevens uit:

1. *De Oosthoek Encyclopedie van Schilder- en Beeldhouwkunst*, Utrecht 1981.
2. Stephenson 1994.

¹³⁰ Het aantal publicaties over dit soort onderzoek aan schilderijen en fresco's is zeer groot. Op het gebied van de tekenkunst zijn slechts enkele publicaties gevonden. Voor identificatie van pigmenten in schilderijen zijn meer onderzoekstechnieken beschikbaar dan voor onderzoek aan tekeningen (zie appendix 1). Van schilderijen kunnen immers verfmonsters worden genomen. Men zoekt daarvoor aan de rand van het schilderij of op een reeds beschadigde plaats. Deze monsters kunnen voor microchemische analyses worden gebruikt. Ook kan men van zulke monsters doorsneden maken, waardoor de volgorde van aanbrengen van de verflagen kan worden onderzocht. Voor tekeningen is het nemen van materiaalmonsters echter vrijwel altijd uitgesloten.

¹³¹ Bruni 2007.

¹³² Enkele databases zijn genoemd in 2.3.2.

kleurindruk helpt bij de bepaling. Aan de hand van de kleur kan men de groep pigmenten die in aanmerking komen, beperken. Ook het gips van de ondergrond van het fresco geeft in deze waarnemingen een Ramansignaal.

4.8.1.2 Onderzoek van een tekening op perkament

Een tekening op perkament (toegeschreven aan Andrea Mantegna en een onbekende andere kunstenaar) werd bestudeerd door een aantal onderzoekers uit Milaan en Bergamo (fig. 4.8.2).



Fig. 4.8.2 Maagd met kind voor een ruïne (Madonna della tenerezza), 252×217 mm², inkt en tempera op perkament, particuliere collectie Italië. De punten waar metingen zijn gedaan zijn genummerd. Uit: Bruni 2008, p. 104. fig 1.

Aan het begin van hun artikel benadrukken de auteurs het belang van het gebruik van verschillende onderzoeksmethoden naast elkaar. Zij gebruikten: XRF, reflectiespectroscopie in het zichtbare gebied (VIS-RS), infraroodspectroscopie en Ramanspectroscopie.¹³³

De punten waar een analyse is gedaan zijn met cijfers aangegeven op fig. 4.8.2. Met XRF is een relatieve maat voor de concentratie van een groot aantal elementen in deze punten verkregen. De XRF meetwaarden zijn in tabel 4.8.1 weergegeven.¹³⁴

¹³³ Bruni 2008.

¹³⁴ De meetwaarden van de XRF zijn uitgedrukt in 'counts per second'. Dit wil zeggen dat alleen voor eenzelfde element de waarden vergelijkbaar zijn en een relatieve maat voor de concentratie van dat element geven. Daar de absolute concentratie niet kan worden bepaald, is de vergelijking van verschillende elementen niet mogelijk. Verder wordt in de publicatie geen aandacht gegeven aan de lagenstructuur van het onderzochte werk, m.a.w. welke bijdrage van het tekenmateriaal komt en welk deel van het onderliggende perkament en de gronderingslaag afkomstig is niet duidelijk.

Measurement point	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Co	Cu	Zn	Ag	Sn	Au	Hg	Pb
1 – blue sky	–	1.3	6.1	–	–	6.3	–	333.0	–	–	–	–	–	96.4
2 – green tree	–	–	19.6	–	–	10.8	–	505.3	9.7	–	1.9	–	–	33.7
3 – white cloud	–	–	3.6	–	1.9	3.9	2.9	63.3	–	1.2	–	–	–	213.4
4 – white parchment	–	2.8	70.0	–	–	8.3	–	4.3	3.7	–	–	–	–	1.6
5 – brown Virgin's cloak	2.7	3.1	78.2	–	–	33.5	–	1.1	32.4	1.7	–	–	–	–
6 – violet architectural fragment	–	0.7	7.0	–	–	4.1	1.5	95.8	3.3	1.3	–	–	–	227.1
7 – like 6, shadow	–	2.0	8.8	–	–	10.6	3.7	110.2	3.8	1.4	–	–	–	226.6
8 – reddish brown capitol	–	–	5.2	–	–	5.4	–	23.9	–	1.7	8.8	–	29.0	170.3
8bis – like 8	–	1.7	5.2	–	–	4.6	–	12.3	–	1.2	4.7	–	29.5	137.2
9 – dark brown ruins	–	3.4	13.6	1.6	–	67.0	–	16.1	–	1.3	–	–	51.7	175.0
10 – light green grass	–	1.3	9.7	–	–	7.2	–	521.2	–	–	6.1	–	–	71.8
11 – bluish-green medallion	–	–	17.7	–	–	13.7	–	407.4	–	–	3.9	–	–	35.7
12 – greenish column	–	1.0	12.1	–	–	6.1	–	153.4	–	0.8	9.7	–	–	95.7
21 – pink soil	–	–	4.1	–	–	10.7	–	38.5	–	1.7	–	–	3.8	245.4
22 – brown Virgin's cloak	–	2.7	44.8	–	–	8.5	–	–	2.9	–	–	–	–	–
23 – brown Virgin's cloak	tr	2.9	82.0	–	–	49.1	–	–	23.9	–	–	–	–	2.1
25 – gray bracket	–	–	7.0	–	–	3.3	–	30.5	–	1.2	1.9	–	6.8	139.3
31 – Virgin's golden bracelet	–	2.8	29.2	–	–	–	–	–	–	–	–	64.1	–	–

tr means trace

Tabel 4.8.1 Waarnemingen met XRF op punten aangegeven in fig. 4.8.2. De waarden zijn uitgedrukt in 'counts per second' (zie noot 134). Uit: Bruni 2008, p. 105, table 1.

Ook werden andere analysetechnieken op deze punten toegepast. Door de resultaten van de analysemethoden te combineren zijn de tekenmaterialen op dit kunstwerk (ijzer-galnootinkt, pigmenten en sporen van zilverstift) geïdentificeerd.

Een aantal voorbeelden laat zien hoe dit soort analyse wordt gedaan:

- Allereerst werd met infraroodreflectografie vastgesteld dat alle materialen vrij transparant voor infrarood waren en dat er dus geen koolstofhoudende materialen (zoals Oost-Indische inkt) zijn gebruikt. Ook met Ramanspectroscopie kon geen koolstof worden aangetoond.
- Een aantal punten op het kleed van de madonna (pt. 4, 5, 22, 23) bevatten Fe en daarbij Cu en Zn (pt. 4, 5) of alleen Zn (pt. 22, 23). Samen met het voorkomen van S (pt. 5, 23) wijst dit op het gebruik van ijzer-galnootinkt. De rood-bruine kleur stemt overeen met dit type materiaal. Het aanwezig zijn van K en Ca in al deze punten moet samenhangen met de samenstelling van het dragermateriaal, perkament.
- Uit de aanwezigheid van Ag in een aantal punten (zie tabel 4.8.1) concluderen de onderzoekers, dat er een er een schets met zilverstift is gemaakt, daar er geen verband met enig pigment kon worden gevonden.¹³⁵

Met infraroodspectroscopie kon men meer informatie over de gebruikte pigmenten krijgen. Enkele voorbeelden:

- In de blauwe lucht (pt. 1) werd veel Cu gevonden. Reflectiespectroscopie geeft een absorptieband bij 640 nm (geel) en een hoge reflectie rond 480 nm. (blauw). Het infrarood spectrum van dezelfde kleur (pt. 13) geeft een aantal pieken tussen golfgetal 1400 en 1550 cm^{-1} en tussen 800 en 1100 cm^{-1} (zie fig. 4.8.3, pt 1). Dit alles is karakteristiek voor het pigment azuriet, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. Het Pb wijst op vermenging met loodwit.

¹³⁵ Dit lijkt mij een aanvechtbare conclusie. De meetpunten liggen niet duidelijk op een plaats waar men schetslijnen zou kunnen verwachten.

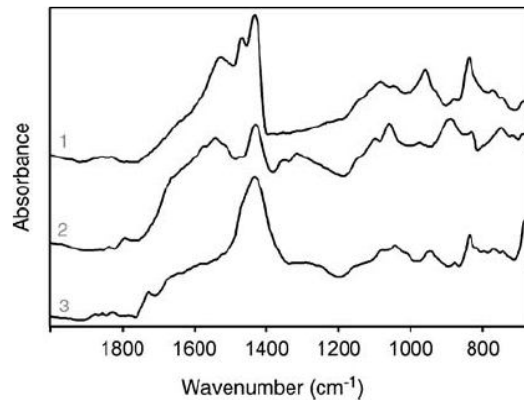


Fig. 4.8.3 Infraroodspectra van het blauwe pigment azuriet (pt. 1); het groene pigment malachiet (pt. 2) en het witte pigment loodwit (pt. 3). Uit Bruni 2008, p. 105, fig.5.

- Het groen in punt 2 bevat ook veel Cu. Het infraroodspectrum geeft echter andere pieken, die wijzen op het groene malachiet, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (zie fig. 4.8.3, pt 2).
- In punt 3 overheerst Pb en het infraroodspectrum is karakteristiek voor loodwit (zie fig. 4.8.3, pt 3).
- Ramanspectroscopie wordt gebruikt om oxiden of sulfiden van zware metalen aan te tonen. Een voorbeeld vormt HgS (vermiljoen) dat Ramanpieken heeft bij 252 , 282 en 342 cm^{-1} . Deze waarden werden gevonden in de punten 8, 12 en 17

Voor elk van de in fig. 4.8.2 aangegeven punten werd op deze wijze het gebruikte materiaal of pigment geïdentificeerd.

4.8.1.3 Onderzoek met scannende XRF

Een bijzondere ontwikkeling is de toepassing van ‘scanning’ apparatuur (zie ook 2.5). Hierbij wordt een oppervlak punt voor punt, volgens een regelmatig rooster, afgetast. Van elk punt worden zo één of meer eigenschappen bepaald. Met deze informatie kan een afbeelding van het gescande oppervlak worden gemaakt.

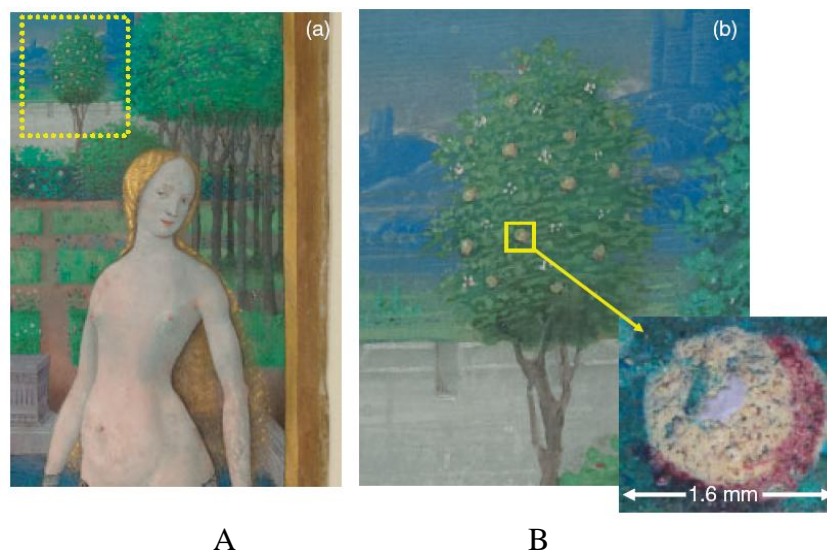


Fig. 4.8.4 A: Detail uit Jean Bourdichon, *Bathsheba Bathing*, Hours of Louis XII, 1498–1499 (Getty Museum: MS 79 2003.105); B: detail van de boom achter Bathsheba en een microscopfoto van de appel waarvan een XRF scan werd gemaakt. Uit: Trentelman 2010, p. 161, fig.1.

In een onderzoek in het Getty Research Institute werd een klein deel van een miniatuur met een moderne XRF-spectrometer gescand.¹³⁶ Een stukje van 1,61 x 1,68 mm. uit het miniatuur (fig. 4.8.4) werd met stapjes van 0,07 mm (70 μm .) gescand. De spotgrootte was 65 μm . Per punt was de meettijd 20 sec., zodat de totale scan enkele uren duurde. Van elk punt werd het XRF-spectrum bepaald. Hiermee kon men de verdeling van elementen over het beschouwde stukje bepalen. Zo zijn in fig 4.8.5 afbeeldingen gemaakt waarop de verdeling van de elementen Hg, Pb, Cu en Sn is weergegeven. In alle vier de afbeeldingen is de vorm van de appel te herkennen.

Door de gegevens uit verschillende waarnemingen te combineren, kan worden geconcludeerd welke pigmenten moeten zijn gebruikt. De hoge concentratie Hg (fig 4.8.5(a)) aan de rechterkant en de onderkant van de appel duidt op het gebruik van vermiljoen (HgS). Uit de afbeeldingen 4.8.5(b) en (c) is te zien dat Pb en Sn over vrijwel het gehele oppervlak van de appel aanwezig zijn. Hier is het pigment lood-tin geel (Pb_2SnO_4) gebruikt. Het lichte hoogsel in het midden van de appel vertoont een hogere Pb-concentratie en een zeer lage Sn-concentratie. Hier is een ander loodhoudend pigment, namelijk loodwit ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) gebruikt. De hoge concentratie van Cu in de omgeving van de appel (fig. 4.8.5(d)) kan worden verklaard uit de aanwezigheid van het groene malachiet ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) en het blauwe azuriet ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Met Ramanspectroscopie konden alle genoemde pigmenten worden geïdentificeerd.

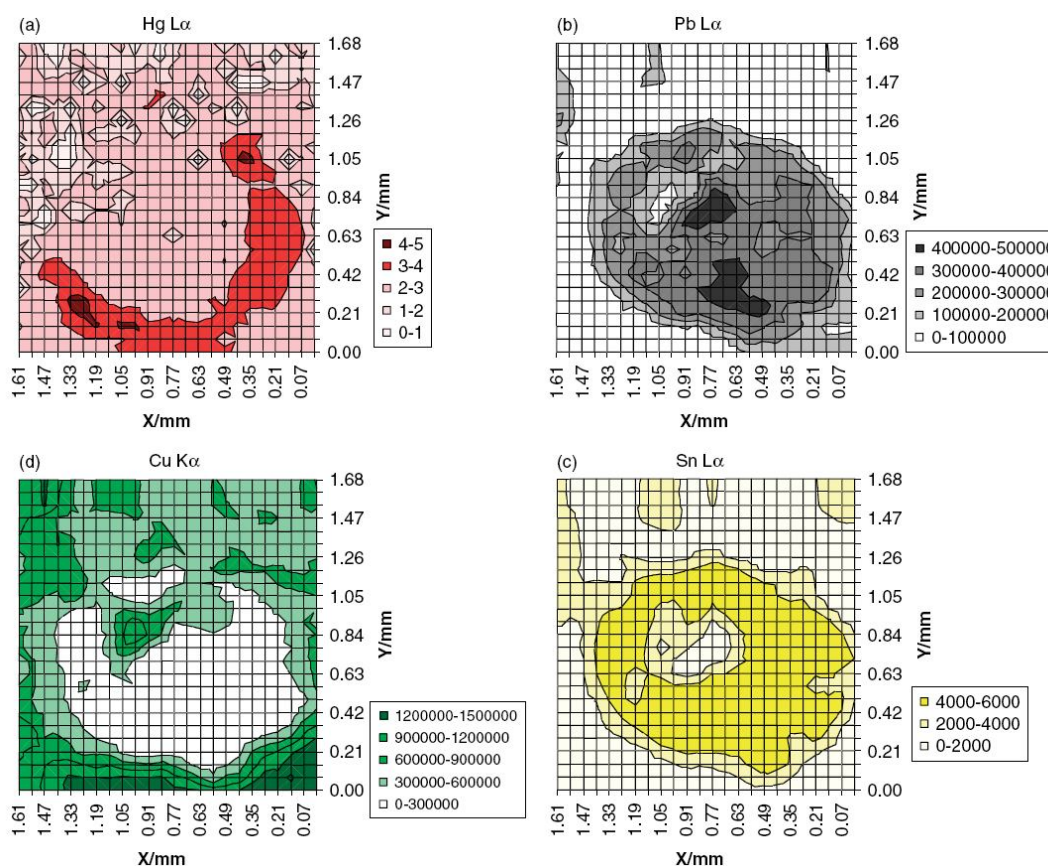


Fig. 4.8.5 Intensiteitsverdeling van verschillende XRF lijnen over het gescande gebied van de appel: (a) Hg $L\alpha$, (b) Pb $L\alpha$, (c) Sn $L\alpha$, and (d) Cu $K\alpha$. Uit: Trentelman 2010, p. 161, fig.2.

¹³⁶ Trentelman 2010.

5. Experimenteel onderzoek

5.1 Inleiding

Van een aantal tekeningen uit het Leidse Prentenkabinet is de aard van het tekenmateriaal onderzocht. Het primaire doel hiervan was het geven van enkele voorbeelden van de mogelijkheden van technisch onderzoek. Bepalend voor dit soort onderzoek zijn de beschikbaarheid van tekeningen en van apparatuur.

- *Tekeningen*

Voor dit onderzoek is de verzameling Italiaanse tekeningen gekozen. De overwegingen hierbij waren dat het aantal tekeningen niet te groot moest zijn. Ook het feit dat in 2012 een kleine tentoonstelling van deze groep zal worden georganiseerd, heeft deze keuze beïnvloed. Deze groep bevat ongeveer 150 tekeningen van zeer verschillende aard.

- *Apparatuur*

De tekeningen zijn gefotografeerd met een Canon 5D, met EF 35-80 lens. Het instrumentele onderzoek is uitgevoerd met twee instrumenten: een stereomicroscoop en een transportabele röntgenfluorescentie spectrometer (XRF). Met deze apparatuur kon in het Leidse Prentenkabinet worden gewerkt. Voor de technische specificatie zie Appendix II

- *Methodiek*

Allereerst zijn van (vrijwel) alle bladen foto's gemaakt met een Canon EOS 5D digitale camera met objectief EF 35-80 mm. De tekeningen en de foto's zijn onderworpen aan een grondige visuele inspectie, waarbij vooral is gelet op het gebruikte tekenmateriaal. Zo kon worden vastgesteld dat ongeveer 100 bladen met inkt zijn getekend en ongeveer 30 met rood of zwart krijt. Slechts twee bladen zijn (aan beide zijden) met metaalstift vervaardigd en van een twintigtal kon in eerste instantie het tekenmateriaal niet visueel worden herkend. Aan de hand van deze waarnemingen is een lijst van nader te onderzoeken werken opgesteld, waarbij ook rekening gehouden werd met een mogelijke kunsthistorisch relevante vraagstelling.¹³⁷ Vervolgens zijn 35 tekeningen met de microscoop bekeken, waarbij weer werd bepaald welke werken voor nader onderzoek in aanmerking kwamen.

Ten slotte zijn van ruim 20 tekeningen op een aantal punten XRF-spectra gemaakt (zie Appendix III). Per tekening werden twee tot tien punten onderzocht.

Bij de keuze van de hierna beschreven onderzoeken is ten eerste gelet op de voorbeeldfunctie van het experimentele materiaal en daarnaast op een mogelijk verband tussen de technische informatie en een kunsthistorisch relevante vraagstelling. De beschrijving begint met enige algemene gegevens, gevolgd door de visuele en microscopische observatie en resultaten van de XRF-spectrometrie, waarna een discussie volgt.

5.2 Metaalstift: Twee delen van een blad, toegeschreven aan *Filippino Lippi*

- *Algemene gegevens*

Twee bladen met aan de rectozijde een mannelijk figuur zijn toegeschreven aan Filipino Lippi (1457-1504). De lijnen van de tekening hebben een grijs aspect. De witte hoogsels zijn gedeeltelijk zwart geworden. De preparatielaag is bruin gekleurd (fig. 5.2.1). Op de versozijde van beide bladen zijn twee stukken van een portretkop getekend. Deze stukken sluiten, op een klein hiaat na, op elkaar aan. Hieruit blijkt dat de beide tekeningen oorspronkelijk op één blad stonden. Dit blad kan de gebruikelijke standaardafmetingen van 200 x 250 mm. gehad hebben. Bij het versnijden ervan zal dus ongeveer een derde deel verloren zijn gegaan (de hoogte van de tekeningen is bijna 200 mm en de gezamenlijke breedte is 164 mm.).

¹³⁷ De hierna volgende paragrafen over de werken van Lippi (5.2), Ligozzi (5.4.1), Guercino (5.5.2) en Bruegel (5.5.3) zijn hiervan voorbeelden. De tekening van Bruegel maakt natuurlijk geen deel uit van de verzameling Italiaanse tekeningen. Het blad is toch gekozen op grond van de overweging dat onderzoek van de inkt relevant was voor een kunsthistorische vraagstelling.

In 1920 schrijft Gelder de werken op beide zijden van deze bladen aan Raffaelino del Garbo toe en noemt als tekenmateriaal zilverstift.¹³⁸ De twee tekeningen aan de rectozijde worden in een tentoonstellingscatalogus uit 1962 toegeschreven aan Filippo Lippi.¹³⁹ Als datering wordt hierin 1484-1488 gegeven. Kwakkelstein schrijft de versozijde van beide bladen toe aan de leerling van Lippi, Sandro Botticelli en stelt een datering in 1472 voor.¹⁴⁰ Hij stelt dat: “het Leidse jongelingsportret zich ook goed laat vergelijken met Botticelli’s zilverstift tekening van het hoofd van een engel in het Musée des Beaux-Arts te Rennes (inv.nr 794.1.2504)”. De vraag is nu met welk tekenmateriaal de Leidse tekeningen zijn gemaakt.

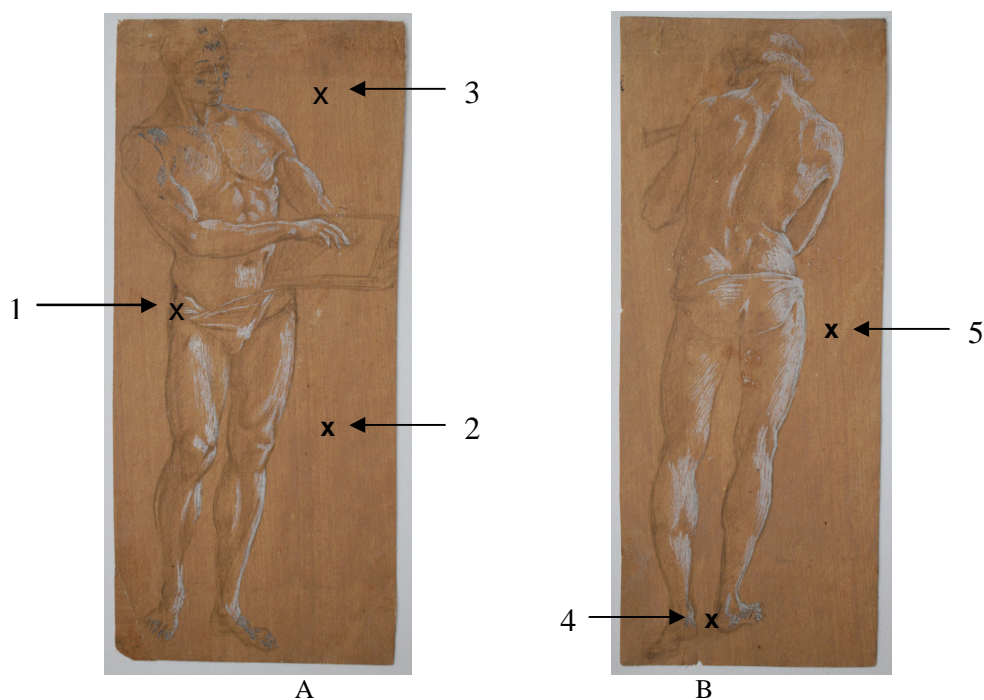


Fig. 5.2.1 Filippo Lippi (toegeschreven).

A: *Mannelijke figuur*, PK 2379, 192 x 85 mm. B: *Mannelijke figuur*, PK 2380, 194 x 79 mm.
Aangegeven punten zijn plaatsen waarop een XRF-spectrum is gemaakt.

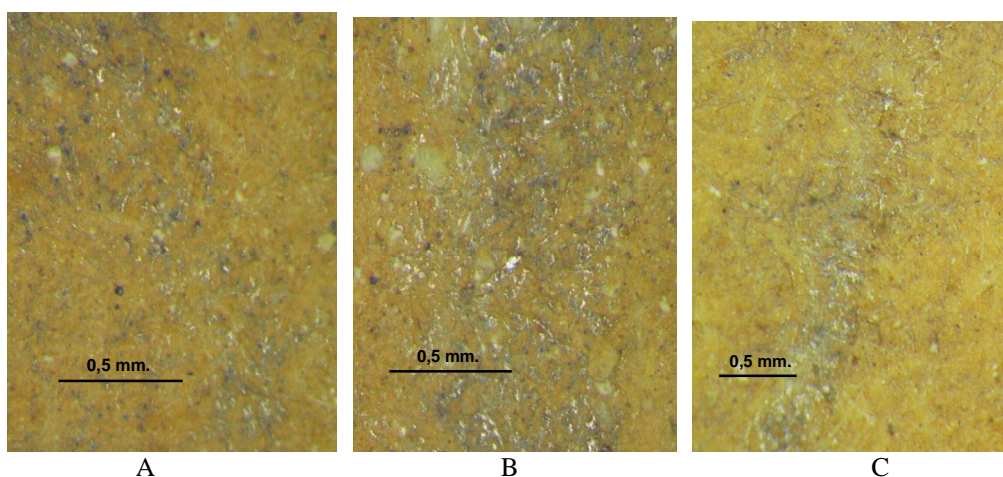


Fig. 5.2.2 Microscopische beelden.

A: PK 2379 (fig. 5.2.1A, pt 1); B: PK 2380 (fig 5.2.1B, pt 4); C: PK 2380 verso.

¹³⁸ Gelder 1920, p. 14-15.

¹³⁹ Lugt 1962

¹⁴⁰ Kwakkelstein 2001.

- Visuele en microscopische observatie

De preparatielaag op de rectozijde toont een verticaal streperig patroon (zie fig. 3.4.1). Ook de versozijde is geprepareerd. De lijnen van alle tekeningen hebben hetzelfde aspect. Door de microscoop worden in de lijnen een groot aantal kleine glimmende deeltjes (afmeting 0,1 mm en kleiner) waargenomen (fig 5.2.2)

- XRF-spectrometrie

Op de in fig 5.2.1. gemarkeerde punten en op twee plaatsen van de versozijde van PK 2890 zijn XRF-spectra opgenomen.¹⁴¹ Naast zeer hoge pieken van Ca, dat een belangrijk bestanddeel van papier is, zijn in deze XRF-spectra Fe en Pb waargenomen (Fig. 5.2.3).

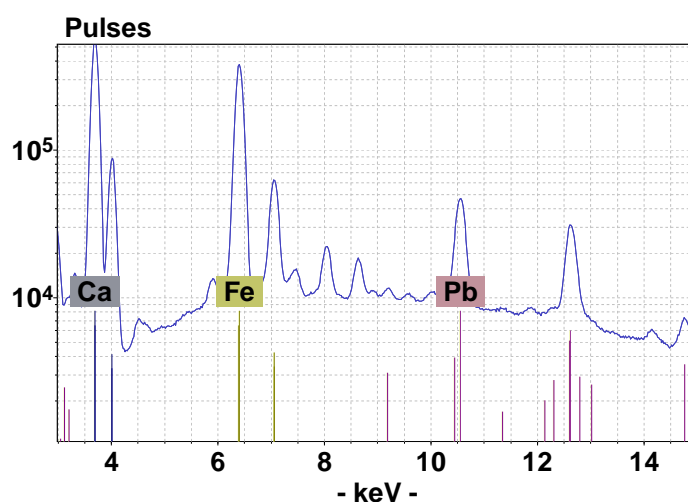


Fig. 5.2.3 XRF-spectrum van punt 1 (geen achtergrond correctie).

Onderstaande tabel geeft het aantal counts van de Pb en Fe lijnen.

	1 Lijn 2378	2 Blank 2378	3 Blank 2378	4 Lijn 2380	5 Blank 2380	6 Lijn 2380 v	7 Blank 2380 v
Pb L α 1,2 (10,5 keV)	47	15	114	96	14	293	16
Fe K α 1,2 (6,4 keV)	379	411	390	435	432	618	551

Tabel 5.2.1 Aantal counts ($\times 10^3$) in de XRF-spectra van PK 2379 en PK 2380.

- Discussie

De aanwezigheid van het element Fe in alle waarnemingen betekent dat dit element deel uitmaakt van de preparatielaag. Gezien de kleur van deze grondlaag moet hierin een ijzeroxide aanwezig zijn.

In alle getekende lijnen (punten 1, 4 en 6) is Pb duidelijk aanwezig (50 tot 300×10^3 counts), terwijl dit element in drie blanco metingen een veel lager aantal counts ($\sim 15 \times 10^3$) geeft. De tekeningen zijn dus gemaakt met loodstift. Het Pb in de blanco's (punten 2, 5 en 7) duidt op

¹⁴¹ De plaatsen van de punten op de versozijde zijn niet in de figuur weergegeven; punt 6 is op een getekende lijn gekozen en punt 7 op een blanco locatie.

het gebruik van loodwit in de preparatielaag.¹⁴² De veel hogere waarde van de Pb- counts van de blanco in punt 3 kan worden verklaard uit het feit dat op dit punt aan de versozijde van het blad een hoogsel met loodwit is aangebracht. Dit toont ook dat de analysediepte van XRF (zie 2.2.2) van deze bepalingen minimaal gelijk is aan de dikte van het papier plus de preparatielaag.

Voor het tekenen met loodstift is een preparatielaag niet noodzakelijk. De preparatielaag op deze bladen kan dus hebben gediend om de oppervlaktestructuur te verbeteren en/of voor het creëren van een middentoon voor de tekening. Daar ook witte hoogsels zijn gebruikt is de tweede reden hier waarschijnlijk het belangrijkste.¹⁴³

Aanvankelijk werd in de spectra geen Sn opgemerkt.¹⁴⁴ Daar in de literatuur twee onderzoeken bekend zijn waarin wel Sn in loodstift werd waargenomen (zie 4.1.1.3 en 4.1.2.2) vraagt dit om een nadere verklaring. De vraag is of de detectiegevoeligheid van de gebruikte apparatuur voldoende is om Sn waar te nemen. Hiertoe werd een model experiment uitgevoerd, dat beschreven is in Appendix IV. Na dit experiment werd het spectrum van de getekende lijnen nauwkeurig bekeken en werd een zeer kleine Sn-piek (bij 25,27 keV) opgemerkt. Hiermee kan aannemelijk worden gemaakt dat de concentratie van Sn in de loodstift, waarmee deze tekeningen zijn gemaakt, minder dan 10 % kan zijn (zie App. IV voor de gedetailleerde overwegingen). Gezien de waarden die uit de literatuur bekend zijn, is dit uitzonderlijk laag.¹⁴⁵

Met een dergelijke waarneming zou met meer vergelijkingsmateriaal een aanvullende argumentatie voor een toeschrijving kunnen worden gegeven. Immers voor dit type tekeningen is toeschrijvingen op basis van stilistische kenmerken tamelijk onzeker.¹⁴⁶ Wanneer op meerdere stilistisch verwante tekeningen deze lage Sn-concentratie zou kunnen worden aangetoond is dit een factor in de argumentatie voor een toeschrijving. Systematisch onderzoek naar het gebruik van de tekenmaterialen (samenstelling van de gebruikte metaalstiften en ook de samenstelling van preparatielagen) is noodzakelijk om tot een betere argumentatie te komen.¹⁴⁷

- Conclusie

We kunnen op basis van de XRF-spectra concluderen dat de tekeningen op beide zijden van deze bladen met een loodstift gemaakt zijn.¹⁴⁸ De zeer lage concentratie van tin maakt het

¹⁴² Klaarblijkelijk is de concentratie van Pb in de preparatielaag beduidend lager dan de concentratie in de getekende lijnen.

¹⁴³ Mogelijk heeft J.J. de Gelder de aanwezigheid van een preparatielaag gebruikt als aanwijzing dat de tekening met zilverstift zou zijn gemaakt. Voor het gebruik van zilverstift is immers een preparatielaag noodzakelijk.

¹⁴⁴ Sn heeft XRF lijnen bij 3,43, 3,66, 25,27 en 28,48 keV.

¹⁴⁵ Duval deed metingen van het Sn percentage in loodstiftlijnen op vijftien Italiaanse tekeningen. Op dertien werken lag het Sn-percentage tussen 25 en 40 %. Dit komt overeen met het recept van Cennini: twee delen Pb en één deel Sn. Op twee tekeningen werd een Sn-percentage van 10 tot 12 % vastgesteld. De in deze publicatie vermelde bepalingen van Pb/Sn verhouding zijn uitgevoerd met PIXE. Deze techniek heeft de mogelijkheid om concentraties van elementen tamelijk nauwkeurig te bepalen. Duval 2004, table 1, p. 64.

In het British Museum zijn met een ARTAX spectrometer metingen gedaan op tekeningen die met loodstift zijn gemaakt. De publicatie vermeldt de aanwezigheid van Sn maar geeft geen concentraties. Tanimoto 2009-1.

¹⁴⁶ Volgens professor van der Sman zijn er op deze fragmenten ook invloeden van Domenico Ghirlandaio te bespeuren. Vermoedelijk werden in de grote Florentijnse schildersateliers door leerlingen en assistenten ter oefening steeds meer figuurstudies gemaakt. De meeste tekeningen van dit type ontstonden tussen 1480 en 1495, toen de schildersateliers qua personele bezetting groeiden.

¹⁴⁷ Dit werd onlangs door Letizia Montalbano bevestigd (mondelijke mededeling).

¹⁴⁸ Naast al het 'instrumentele geweld' mag men de ervaren blik van de vakman niet onderschatten. Op een recente bijeenkomst zag Georg Dietz, hoofd van de restauratieafdeling van het Berlijnse Kupferstichkabinet de

aannemelijk dat we te maken hebben met een loodstift van een bijzondere samenstelling, die voor alle tekeningen is gebruikt. Een verificatie van de lage concentratie van Sn met meer geavanceerde apparatuur, bijvoorbeeld de ARTAX, dient overwogen te worden.

5.3 Grafiet en houtskool

- Visuele en microscopische observatie

Tekeningen die met deze materialen zijn gemaakt, zijn alleen microscopisch bekeken. Ze bestaan vooral uit C en daar dit element niet met XRF kan worden aangetoond, is onderzoek met deze methodiek niet zinvol.¹⁴⁹

- Grafiet

Fig 5.3.1 is een tekening op naam van Antonio Consetti (1686-1766). Op de tekening zijn dunne lijnen en een bruine wassing te zien. De dunne lijnen zijn door het glanzende aspect als grafiet te identificeren (fig. 5.3.1C).

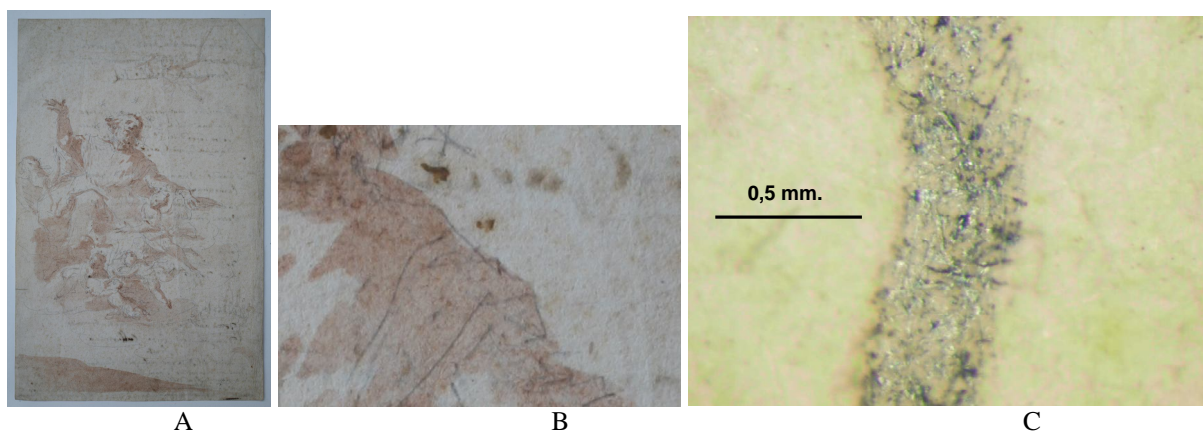


Fig. 5.3.1 A: Antonio Consetti, PK 6809; B: detail van A; C: Microscopisch beeld: stukje getekende lijn van B.

- Houtskool

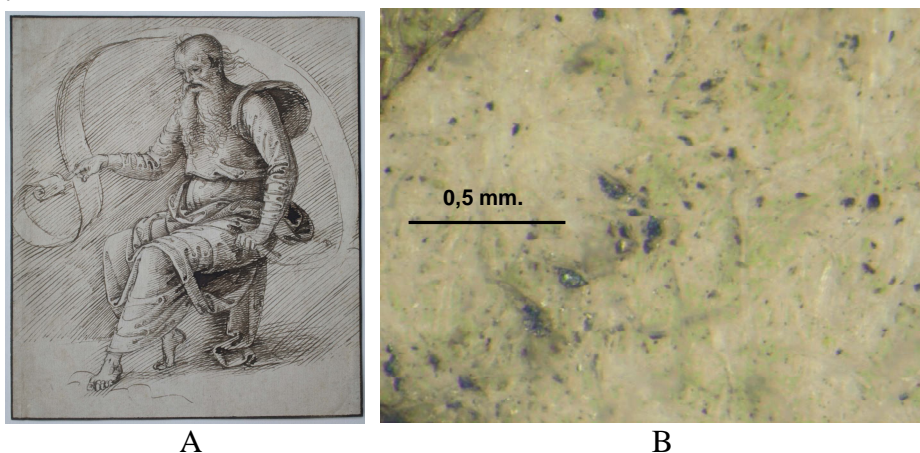


Fig. 5.3.2 A: Anoniem Italiaans 16^e eeuw, PK 2383; B: Microscopisch beeld van houtskoolsplinters op PK 2383.

Op een anonieme tekening uit de 16^e eeuw (PK 2383) zijn met de microscoop resten van houtskool waarneembaar. De donkere stukjes hebben het typische aspect van brokjes en

bladen uit het Leidse Prentenkabinet, die toegeschreven zijn aan Filippino Lippi. Ik vertelde hem dat deze met zilverstift waren gemaakt. Dietz bekeek de tekeningen en zei: 'ik denk dat het loodstift is'.

¹⁴⁹ Een poging om grafiet aan te tonen met XRD was niet succesvol.

hebben de glimmende vlakjes van houtskoolsplinters (fig. 5.3.2). Klaarblijkelijk is op dit blad een schets met houtskool gemaakt, die is uitgewist nadat de tekening met inkt was uitgevoerd.

Op het blad PK 2342 zijn schetslijnen visueel waarneembaar. Met de microscoop kunnen daarin ook zwarte stukjes die karakteristiek zijn voor houtskool worden onderscheiden (fig. 5.3.3).

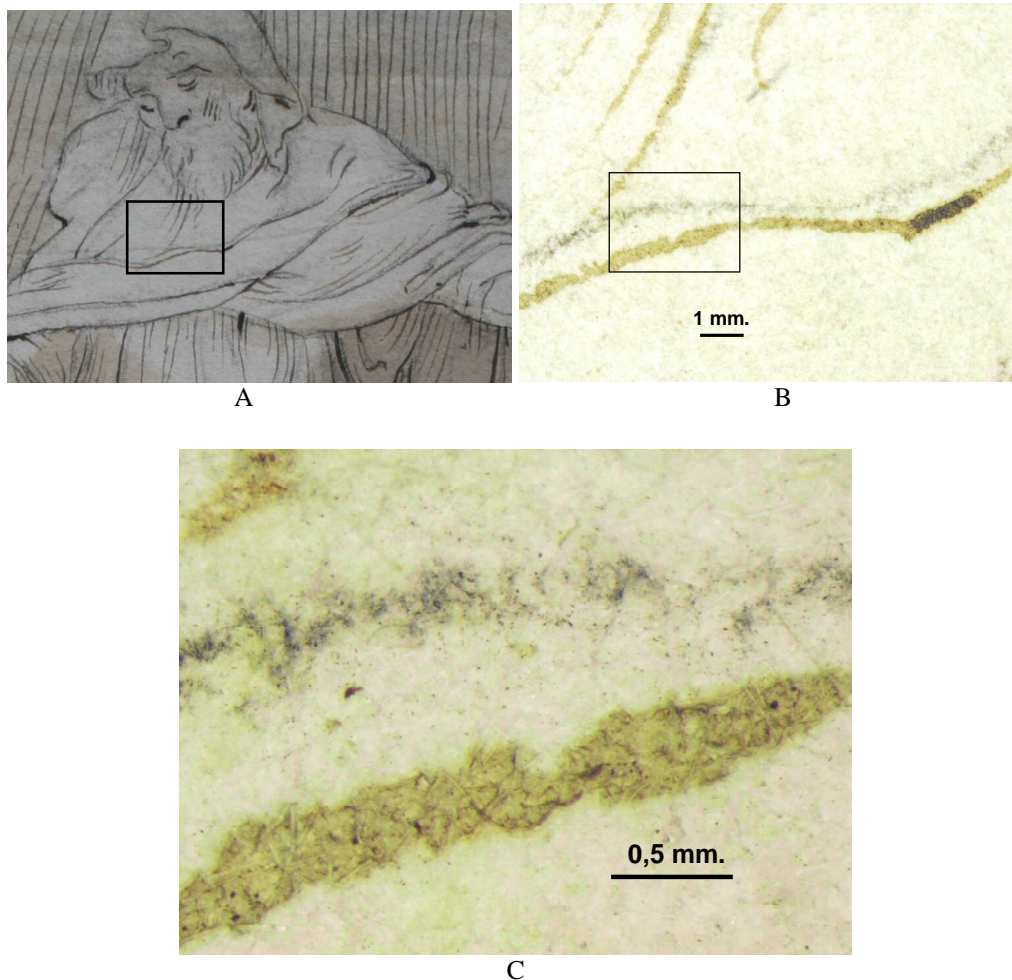


Fig. 5.3.3 A: Detail van PK 2342; B,C: Microscopische beelden.

5.4 Krijt

5.4.1 Een tekening van Ligozzi

- Algemene gegevens

Jacopo Ligozzi (Verona ca. 1550 - Florence 1627) was vanaf 1576 voornamelijk werkzaam in Florence.¹⁵⁰ Het blad in het Leidse prentenkabinet toont drie engelen, die het dode lichaam van Christus omringen (Fig. 5.4.1). De kunstenaar heeft een deel van deze voorstelling op bijzondere wijze gecorrigeerd. Aan de linkerszijde is een los stuk geplakt waarop de linker engel is weergegeven. Onder dit losse deel is op het hoofdblad dezelfde engel in een enigszins andere positie getekend.

¹⁵⁰ Conigliello 2005.



Fig. 5.4.1 Jacopo Ligozzi, *Drie engelen met het dode lichaam van Christus*, PK 2370. Links is het losse blad opengeslagen. De plaatsen waarop XRF-spectra zijn gemaakt zijn aangegeven.

- *Visuele en microscopische observatie*

De getekende lijnen hebben het onregelmatige aspect van zwart krijt. Op het blad zijn donkere wassingen in verschillende intensiteit gebruikt. Met goud zijn een aantal hoogsels aangebracht. Het microscopische beeld van de getekende lijnen laat kleine zwarte deeltjes tussen de papiervezels zien, hetgeen past bij zwart krijt (fig. 5.4.2). Ook in de wassing zijn zwarte deeltjes te onderscheiden (fig 5.4.3). De gouden hoogsels vertonen een korrelige structuur (fig. 5.4.4).

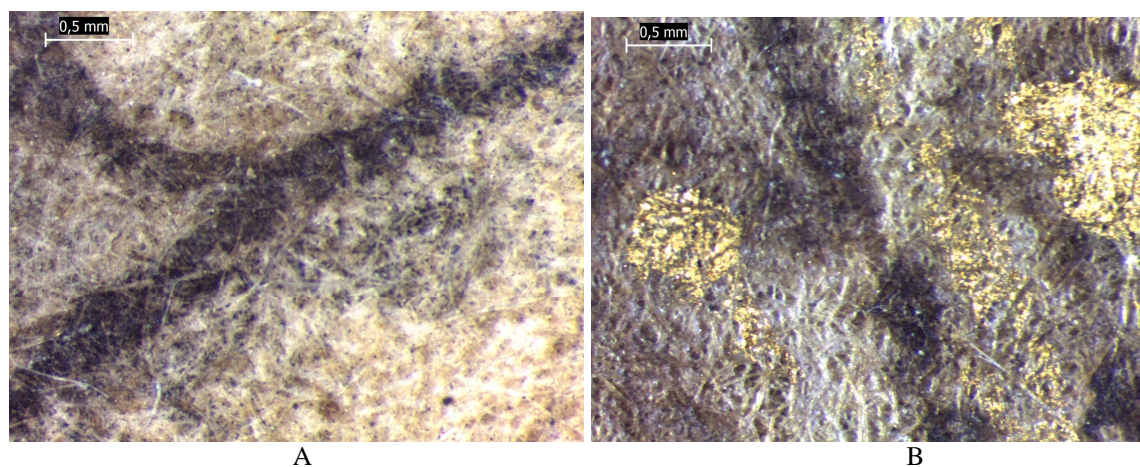


Fig. 5.4.2 Microscopisch beeld van de getekende lijnen. A: achter het losse blad (nek, haar van de engel); B: lijn van linkerhand van Christus.

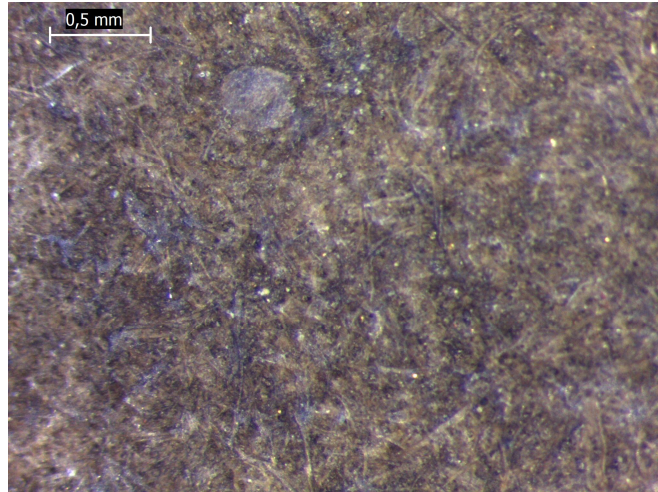


Fig. 5.4.3 Microscopisch beeld van de wassing (in omgeving van punt 4).

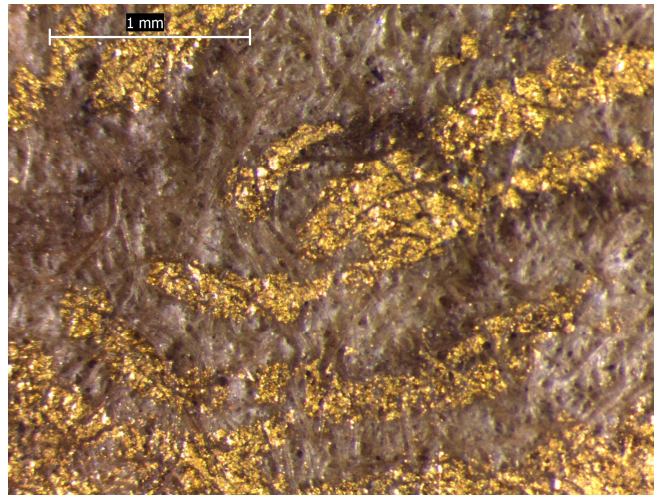


Fig. 5.4.4 Gouden hoogsels op kop van rechter engel.

- XRF-spectrometrie

De punten waar een XRF-spectrum is bepaald zijn aangegeven op fig. 5.4.1. In punt 1 is een goudhoogsels aanwezig, punt 5 bevat enkele getekende lijnen en de punten 2, 3, 4 en 6 zijn gekozen in gebieden die gelijkmatig met materiaal zijn bedekt. Het was niet mogelijk om een gebied te vinden waarop geen materiaal was aangebracht.¹⁵¹ Er is dus geen goede blancobepaling beschikbaar. Om dit gemis te compenseren is een benadering gemaakt met behulp van de ARTAX software. Alle spectra zijn eerst gecorrigeerd voor de continue achtergrond. Vervolgens zijn de spectra verminderd met het spectrum dat is opgenomen vlak naast de tekening op het passe-partout. Hierdoor zijn waarschijnlijk ook de storingen van de signalen die door de apparatuur zelf worden gegenereerd gecorrigeerd.¹⁵² Van de punten 1, 3

¹⁵¹ Het deel onder het losse blad zou geschikt geweest zijn. Dit kon echter niet worden gebruikt daar door het omvouwen beschadiging veroorzaakt zou kunnen worden.

¹⁵² In het instrument zelf wordt XRF straling gegenereerd door de materialen die in het instrument aanwezig zijn, In de documentatie van Bruker worden Cr, Fe, Ni en Cu genoemd (Bruker documentatie: *Introduction to X-ray fluorescence analysis*, p. 53.)

en 5 zijn de op deze wijze bewerkte spectra weergegeven in fig. 5.4.5. In tabel 5.4.1 zijn van alle meetpunten de counts voor verschillende XRF lijnen opgenomen.

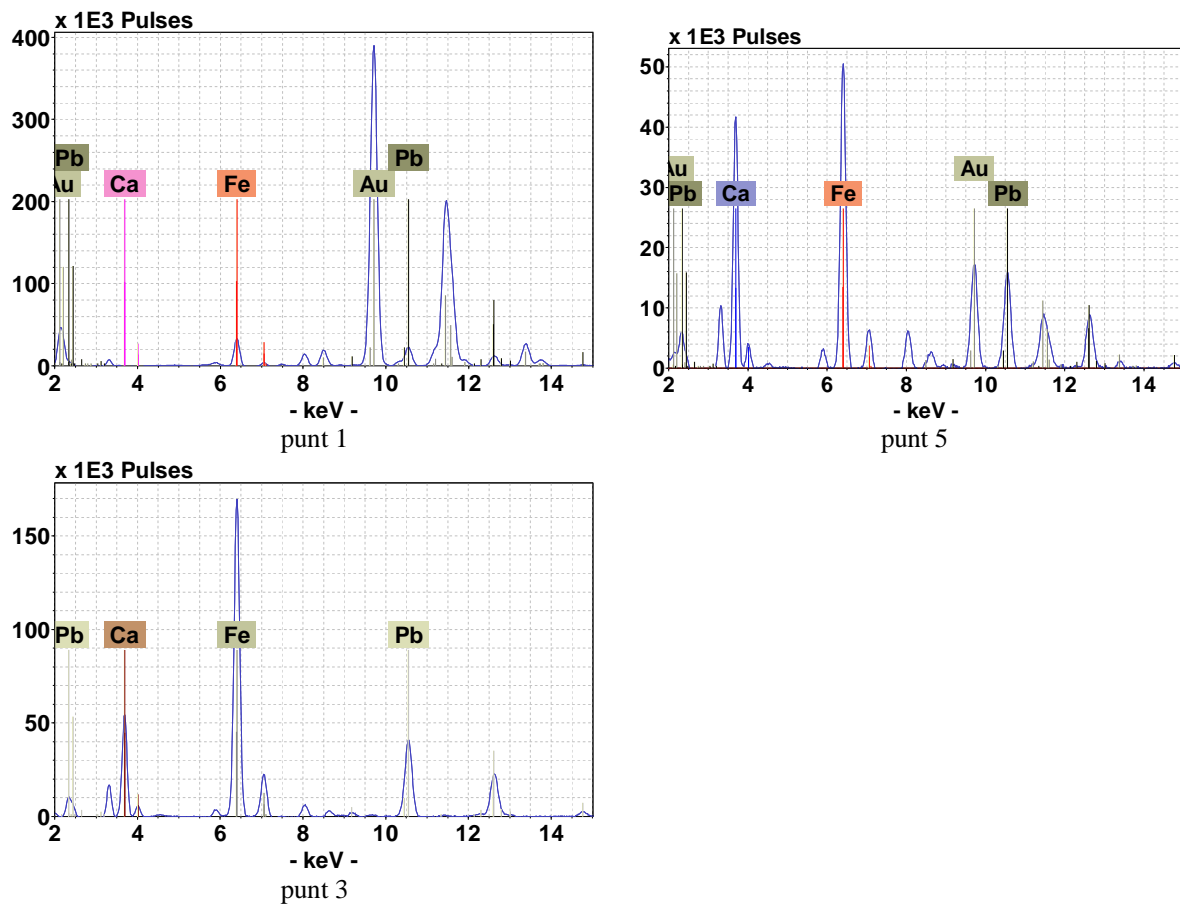


Fig. 5.4.5 XRF-spectra van PK 2370.

Element (XRF-lijn)	1	5	2	3	4	6
Au (9,71 keV)	390	17				
Ca (3,69 keV)		42	33	51	70	10
Fe (6,39 keV)	29	50	70	170	51	79
Pb (10,55 keV)	24	16	57	40	6	42
Cu (8,03 keV)	14	6	9	5	4	6
Zn (8,62 keV)		3	5	3	1	4
K (3,31 keV)	8	11	14	10	13	17

Tabel 5.4.1 XRF-counts $\times 10^3$ voor verschillende lijnen in de spectra van PK 2370.
Meetpunten in de bovenste rij.

- Discussie

In de visuele en microscopische waarneming en in het XRF-spectrum (fig. 5.4.5, punt 1) is de aanwezigheid van Au in de hoogsels overduidelijk. Het microscopisch beeld van de getekende

lijnen toont het aspect van zwart krijt (fig. 5.4.2). In het XRF-spectrum van de getekende lijn zijn als hoofdbestanddelen Ca, Fe en Pb gevonden (fig. 5.4.5; punt 5).¹⁵³ De elementen Cu, Zn en K komen in al deze metingen in veel lagere concentratie voor (tabel 5.4.1). In de literatuur worden Al, Si, K, Ca, Fe, Zn en Ti genoemd als karakteristieke elementen voor zwart krijt.¹⁵⁴ Over de relatieve concentraties is geen informatie bekend. Dat Ca, Fe, Zn en K in de getekende lijn voorkomen wijst dus op het gebruik van zwart krijt.¹⁵⁵

Alle delen die egaal bedekt zijn (punten 2, 3, 4 en 6) tonen een XRF-spectrum met de elementen die ook in de getekende lijn zijn gevonden (zie tabel 5.4.1). Ook de onderlinge verhouding is soortgelijk. Op het oog lijkt de bewerking van deze gebieden een wassing te zijn. Het microscopische beeld op punt 4 toont donkere deeltjes (fig. 5.4.3).

Een eenduidige verklaring voor deze bevindingen is niet gevonden. Hier volgen enkele speculaties.

- De wassing is met O.I. inkt aangebracht. O.I. inkt geeft geen XRF signaal (zie 4.6.1.2) en bestaat uit een suspensie van roetdeeltjes. De waargenomen elementen zouden dan in het papier of in een gronderingslaag aanwezig moeten zijn. Dit lijkt onwaarschijnlijk.
- De wassing is uitgevoerd met ijzer-galnootinkt, waarmee de aanwezige elementen verklaard zouden zijn. Het microscopisch beeld met deeltjes lijkt echter niet op galnootinkt op papier (vergelijk de beelden van inktlijnen, fig. 5.5.1, fig. 5.5.3 en fig. 5.5.7).
- Voor de wassing is een suspensie van zwart krijt gebruikt. Dit kan de aanwezige elementen en de aanwezigheid van deeltjes verklaren. Maar is een wassing met zwart krijt ooit toegepast?

Verder onderzoek is noodzakelijk om tot een conclusie te kunnen komen. Een XRF-spectrum van het blanco papier, bijvoorbeeld vanaf de achterzijde, kan meer informatie geven over de aanwezigheid van verschillende elementen in papier of grondering. Met infrarood reflectografie kan worden vastgesteld of er voor de wassing ijzer-galnootinkt dan wel O.I.-inkt of zwart krijt is gebruikt. Ook met Ramanspectroscopie zou tussen ijzer-galnootinkt en O.I.-inkt verschil zijn waar te nemen (4.6.1.2).

5.4.2 Een schets van Cherubino Alberti

- *Algemene gegevens*

Deze schets werd voorheen toegeschreven aan Lodovico Cardi, bijgenaamd 'il Cigoli' (San Miniato 1559 - Rome 1613) en staat sinds kort op naam van Cherubino Alberti (1553 - 1615).

- *Visuele en microscopische observatie*

Op het blad zijn twee materialen te herkennen (fig. 5.4.5). Het lichte roodbruine materiaal is rood krijt, het bruinzwarte materiaal is inkt. In de omgeving van de inktlijnen is inktvraat te zien. Het microscopische beeld in de figuur laat rechts boven rood krijt zien.

¹⁵³ Het Au-signaal in punt 5 wordt veroorzaakt doordat deze meetplaats nog juist iets van het nabijgelegen hoogsel meeneemt.

¹⁵⁴ Zie Par. 4.4.1

¹⁵⁵ De elementen Al en Si zijn niet gevonden. De reden is dat de XRF-lijnen beneden de 2 keV liggen. Deze zwakke straling wordt door de lucht sterk geabsorbeerd. De Ti-lijn bij 4,51 keV is in de oorspronkelijke spectra juist zichtbaar, maar is door de bovenbeschreven bewerking van de spectra niet meer zichtbaar in de fig. 5.4.5.

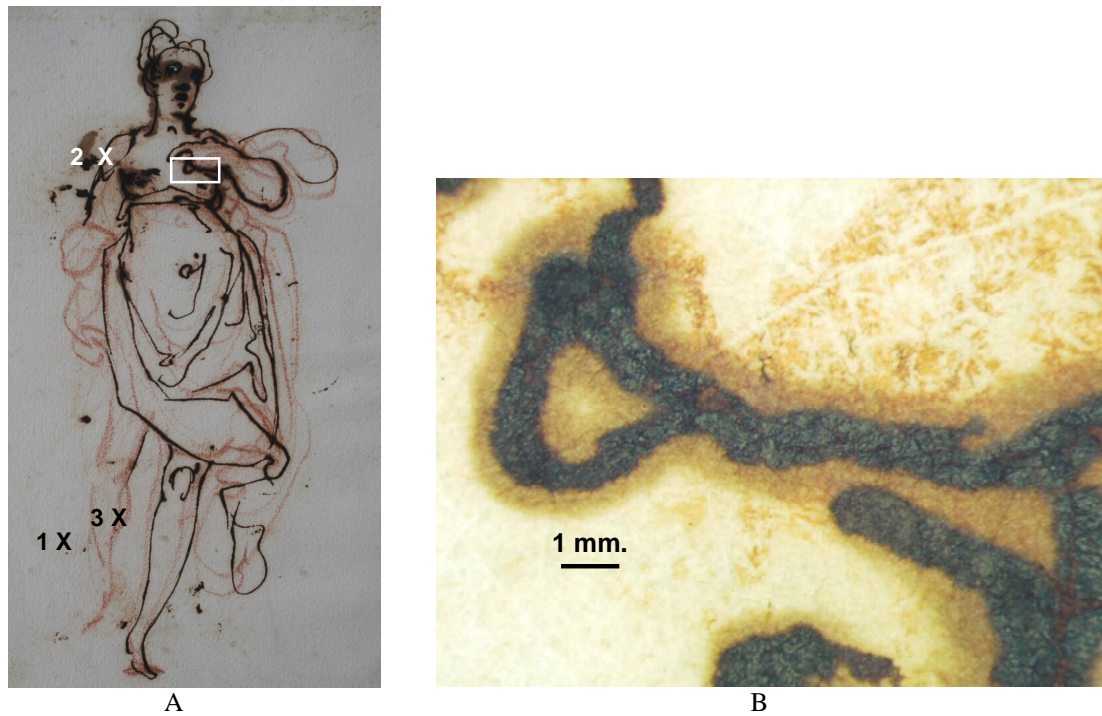


Fig. 5.4.5 A: Cherubino Alberti, *Lopende vrouwenfiguur in geplooid gewaad*. PK 6829. B: Microscopisch beeld van het in A met de witte rechthoek gemarkeerde gebied.

- XRF-spectrometrie

De XRF-spectra van de punten 2 en 3 laten zien dat zowel inkt als rood krijt Fe bevatten. In de inkt is bovendien S en K aanwezig (zie verder de beschrijvingen in 5.5).

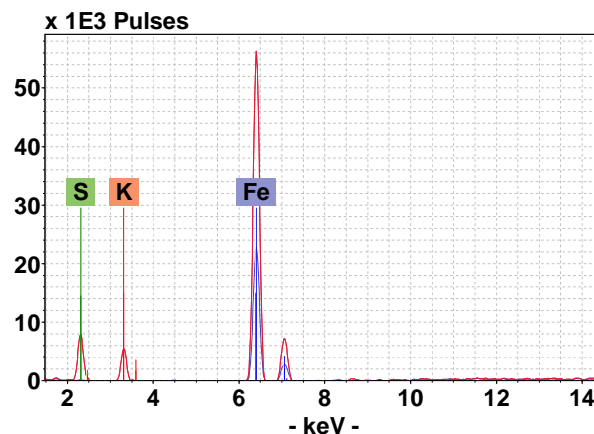


Fig. 5.4.6 Spectra van PK 6829. rood: inkt (punt 2); blauw: Rood krijt (punt 3)

- Discussie

Rood krijt kan aan de karakteristieke kleur worden herkend. Het XRF-spectrum laat zien dat het hoofdbestanddeel Fe - in de vorm van het roodbruine ijzeroxide - is.

Fe is ook het karakteristieke element van ijzer-galnootinkt. Het tamelijk hoge S gehalte van de inkt zou mede een oorzaak van inktvraat kunnen zijn.

5.5 Inkt

IJzer-galnootinkt werd in het verleden in kleine hoeveelheden, op ambachtelijke wijze, gemaakt. Een hoofdbestanddeel van deze inkt is ijzersulfaat uit vitriool. Vitriool kan afhankelijk van herkomst en bereidingswijze, een variabele hoeveelheid oplosbare sulfaten van andere elementen - zoals Mn, Ni, Cu en Zn - bevatten. Ook is Pb in inkt aangetoond.¹⁵⁶ Door het verschil in gebruikte grondstof kan de samenstelling per 'batch' verschillend zijn.¹⁵⁷ De concentratieverhouding tussen Fe en de andere elementen kan worden gebruikt om een batch te karakteriseren. Wanneer de verhoudingsgetallen van twee inkten van elkaar verschillen, mag men aannemen dat de twee inkten zijn bereid met vitriool van verschillende herkomst of productiewijze. Wanneer de samenstelling van de inkt op verschillende tekeningen gelijk is, is het niet vanzelfsprekend dat de inkt uit dezelfde batch komt. In een beperkt gebied kan immers de beschikbare grondstof van dezelfde oorsprong zijn. Uit een XRF-spectrum kan een kental worden afgeleid, dat samenhangt met de concentratieverhouding van Fe en de andere elementen in de inkt.¹⁵⁸ Dit kental, dat we voor element X zullen aanduiden met het symbool $K_{X/Fe}$, wordt bepaald uit het aantal getelde pulsen (counts) voor een XRF-lijn van element X, te delen door het aantal pulsen van de Fe-lijn ($K\alpha_{1,2}$ op 6,40 keV).¹⁵⁹ Zo wordt het kental voor de verhouding koper-ijzer aangeduid met $K_{Cu/Fe}$. Verschillen in kentallen zullen duiden op verschillende inktbatches.

5.5.1 Vijf tekeningen van Creti en één tekening uit zijn omgeving

- Algemene gegevens

Een vijftal voorstellingen, toegeschreven aan Donato Creti (Cremona 1671 - Bologna 1749), en één uit zijn omgeving (PK 69266), zijn getekend met inkt (Fig 5.5.2 A-F). De werken zijn niet gesigneerd en gegevens over de toeschrijving ontbreken. Op de versozijde van PK 2346 (*Madonna met Christuskind*) is een kop van Hiëronymus getekend, die enigszins lijkt op de kop van PK 2347 (*De H. Hiëronymus, met boek, zandloper, schedel*). Dit is een indicatie dat beide bladen van dezelfde kunstenaar kunnen zijn. De vraag is nu of de samenstelling van de inkt enige nadere informatie kan geven over authenticiteit of datering.

- Visuele en microscopische observatie

De kleur van de inkt op bladen varieert van licht bruin (PK 2347, PK 2348) tot zeer donker bruin (PK 2346, PK 69266). De microscoop toont papiervezels, die doortrokken zijn van inkt. Ook de verschillen in kleurintensiteit zijn duidelijk (fig, 5.5.1). Er zijn geen tekenen van inktvraat.

¹⁵⁶ Pb kan niet uit het vitriool komen, daar $PbSO_4$ onoplosbaar is.

¹⁵⁷ De in 4.6.1.3 beschreven literatuur illustreert dit feit.

¹⁵⁸ De totale concentratie van Fe (of een ander element) op een tekening geeft geen zinvolle informatie, omdat deze hoeveelheid afhankelijk is van de verdunning van de inkt en de op het papier aangebrachte hoeveelheid inkt.

¹⁵⁹ Het aantal counts is voor een element evenredig met de aanwezige hoeveelheid materiaal. Voor Fe, Cu en Zn wordt het aantal counts van de $K\alpha$ -lijn bepaald. De fluorescentie-efficiency voor de $K\alpha$ -lijn van Fe is 0,35, van Cu 0,44 en van Zn 0,47 (gegevens uit de Artax software). Dus de verhouding van het aantal Cu atomen en het aantal Fe atomen (atomaire concentratieverhouding) is $0,35/0,44 \times K_{Cu/Fe}$. Voor Zn is dit $0,35/0,47 \times K_{Zn/Fe}$. De K-kentallen zijn dus een goede maat voor de concentratieverhouding.

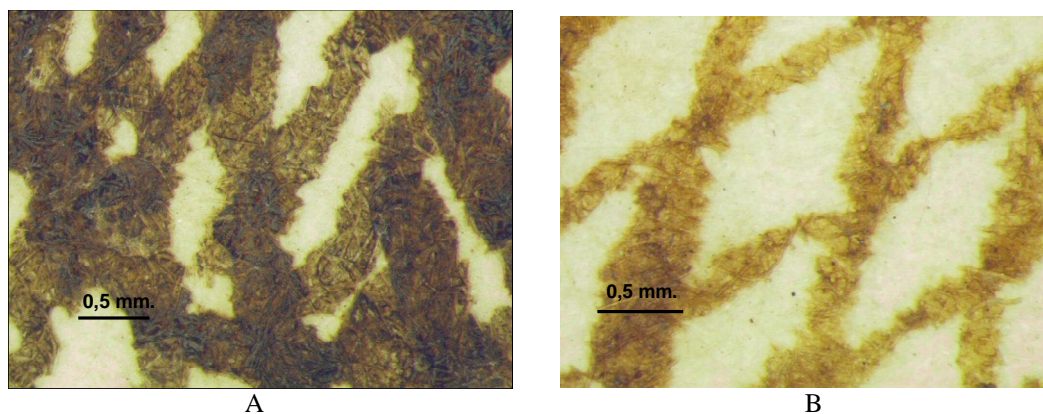


Fig 5.5.1 Microscopische beelden van inktlijnen; A: PK 2346; B: PK 2347.

- XRF-spectrometrie

De XRF-spectra, met de plaatsing van de meetpunten, zijn weergegeven in fig 5.5.2.

Om de kentallen K te bepalen zijn de piekhoogten van de betreffende lijnen met behulp van de software bepaald. Alle spectra en de meetwaarden zijn gecorrigeerd voor de bijdrage van de achtergrond.

Uit deze spectra blijkt dat in de gebruikte inkten op deze zes tekeningen geen Mn of Ni aanwezig is.¹⁶⁰ Zn is in een meetbare hoeveelheid op vier tekeningen te vinden, terwijl Cu alleen op PK 2346 waarneembaar is. De K waarden voor Cu en Zn zijn in onderstaande tabel vermeld. Voor Cu is de $K\alpha_{1,2}$ -lijn gebruikt en ook voor Zn is de $K\alpha_{1,2}$ -lijn gebruikt. Om een beeld te geven van de nauwkeurigheid van de metingen is ook het aantal meetpunten per tekening en het interval (min-max) van de bepalingen opgenomen. Verder is het aantal counts van de Fe-lijn vermeld.¹⁶¹ De aanduiding 'n.d.' geeft aan dat een element niet te detecteren is en dat de concentratie dus nihil of zeer laag is.

	PK 2345	PK 2346	PK 2347	PK 2348	PK 2349	PK 69266
$K_{Cu/Fe}$	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
min-max	-	0,051-0,064				
$K_{Zn/Fe}$	0,09	0,04	0,04	0,08	n.d.	n.d.
min-max	-	0,035-0,040	0,044-0,045	0,074-0,080		
Aantal meetpunten	1	2	2	2	2	3
Fe counts x 10^3	20	60-120	80-120	20-60	8-10	20-170

Tabel 5.5.1 Kentallen voor de tekeningen van Creti. De waarde is het gemiddelde van alle gemeten punten op één tekening. n.d.: niet te detecteren.

¹⁶⁰ De waarden van de pieken voor Mn en Ni zijn in de inktlijnen gelijk aan de waarden van de achtergrond. De spectra zijn genormaliseerd.

¹⁶¹ Dit is het aantal tellingen in het middelste kanaal van de beschouwde lijn. Eén kanaal heeft een breedte van 20 eV. Daar de detector een FWHM (full width half maximum) waarde heeft van 150 eV. geeft een bepaalde XRF-lijn tellingen in meer dan 8 kanalen. Hier is het aantal counts in één kanaal in het midden, genomen.

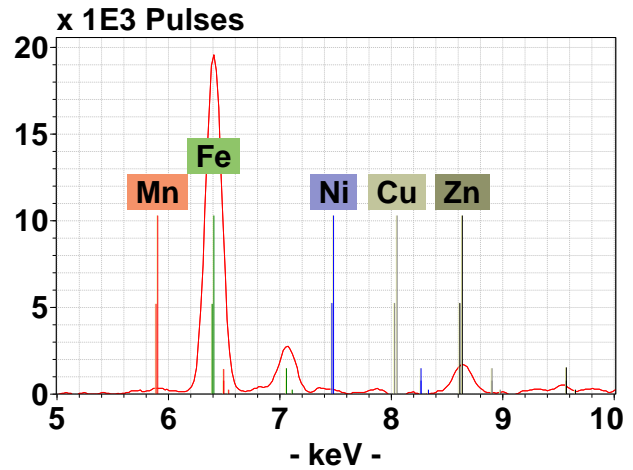


Fig 5.5.2A Donato Creti, *Gevleugelde Amor, uitgestrekt op een rustbed*, PK 2345.
XRF-spectrum van punt 2 verminderd met de blanco van punt 1.

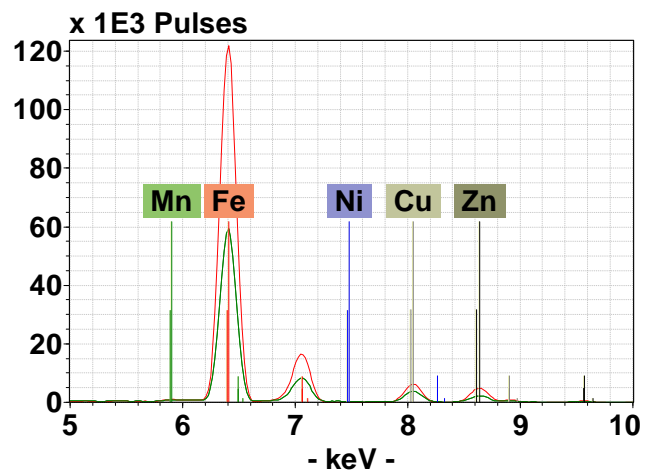


Fig 5.5.2B Donato Creti, *Madonna met Christuskind*, PK 2346.
XRF-spectra van de punten 2 en 3 verminderd met de blanco van punt 1.

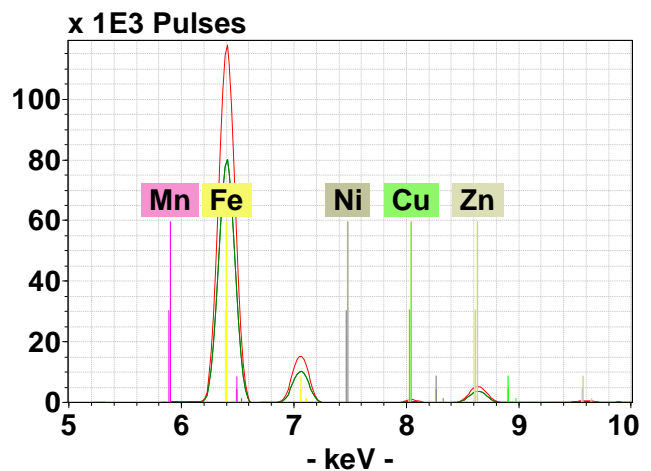


Fig 5.5.2C Donato Creti, *De H. Hiëronymus, met boek, zandloper, schedel*, PK 2347.
XRF-spectra van de punten 2 en 3 verminderd met de blanco van punt 1.

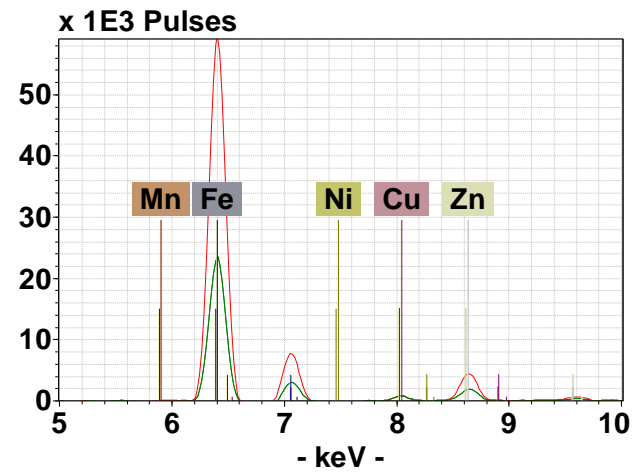


Fig 5.5.2D Donato Creti, *Omkijkende Maria Magadalena?*, PK 2348.
XRF-spectra van de punten 2 en 3 verminderd met de blanco van punt 1.

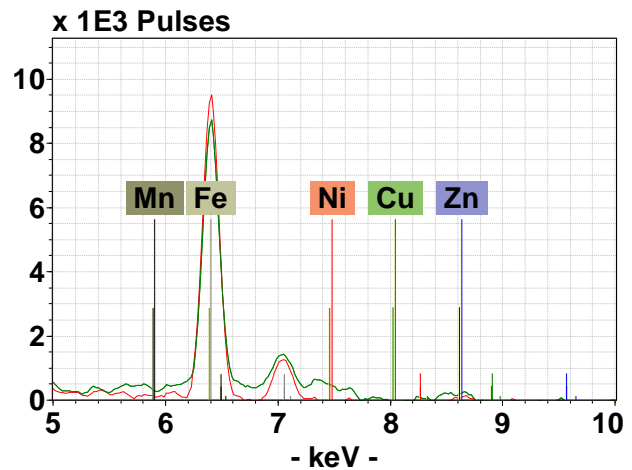
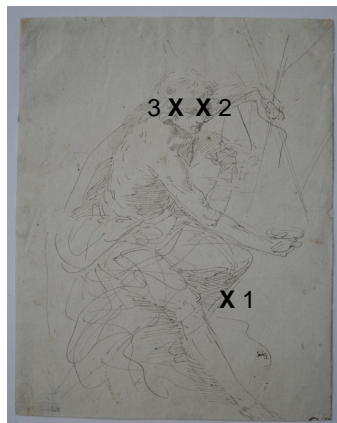


Fig 5.5.2E Donato Creti, *Johannes de Doper*, PK 2349.
XRF-spectra van de punten 2 en 3 verminderd met de blanco van punt 1.

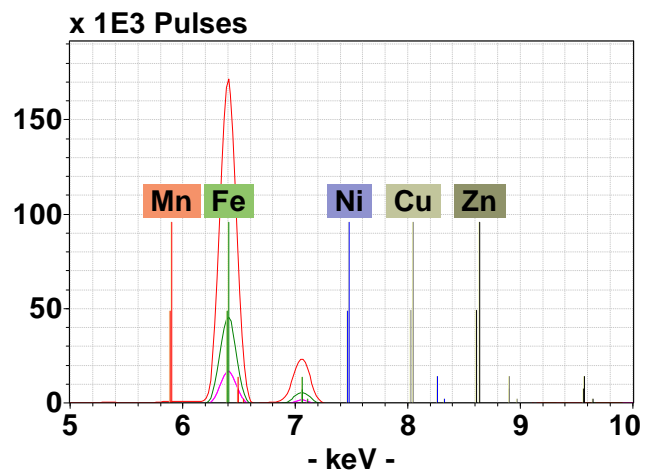
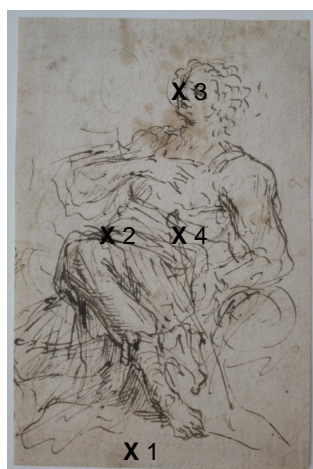


Fig 5.5.2F Omgeving van Donato Creti, *Zittende vrouw, met hand op borst*, PK 69266.
XRF-spectra van de punten 2, 3 en 4 verminderd met de blanco van punt 1.

- *Discussie*

De cijfers in tabel 5.5.1 laten zien dat we op deze zes tekeningen vier verschillende samenstellingen van ijzer-galnootinkt aantreffen. De inkt van PK 2346 bevat zowel Cu als Zn. Alleen Zn wordt gevonden in de inkt van PK 2345, PK 2347 en PK 2348. Hierin zijn echter weer twee varianten. PK 2345 en PK 2348 hebben elk een hoog Zn-gehalte. Deze inkt kan uit één batch komen. Het Zn-gehalte op PK 2347 is meetbaar lager en dus is hier sprake van een derde batch inkt. Tenslotte bevat de inkt op PK 2349 en PK 69266 geen metallische onzuiverheden.

De conclusie is dat deze tekeningen zijn vervaardigd met vier verschillende batches inkt. Creti heeft vele tekeningen verspreid over een lange periode gemaakt. Dit kan de verschillen in inksamenstelling verklaren. Uit de verschillen in inksamenstelling kan, zonder de beschikbaarheid van andere informatie, echter geen conclusie over authenticiteit of datering worden getrokken.

5.5.2 Twee tekeningen van Guercino en twee tekeningen van zijn 'falsario'

- *Algemene gegevens.*¹⁶²

Van Guercino (Cento 1591- Bologna 1666) zijn zeer veel tekeningen bewaard gebleven. De twee werken in het Leidse Prentenkabinet (AW 691, AW 5284; fig 5.5.5A-B) zijn landschapstekeningen. De landschappen van Guercino waren, vooral in de 18^e eeuw, zo geliefd dat er vele kopieën en ook vervalsingen van in omloop zijn. In de tweede helft van de 18^e eeuw was de zogenaamde 'falsario' werkzaam. De identiteit van deze vervalsers van Guercino is niet bekend. Veel van zijn werken zijn lange tijd als origineel werk van Guercino beschouwd. Van deze falsario zijn in de Leidse collectie ook twee bladen aanwezig (PK 3689, PK 3690; fig. 5.5.5C-D).

Bagni vermeldt dat het *landschap met wasvrouwen* (AW 691), dat eerst aan Adriaen van der Kabel (1630/31-1705) was toegeschreven, door van Regteren Altena aan Guercino is toegeschreven.¹⁶³ De beide Guercino's uit Leiden zijn in een tentoonstellingscatalogus beschreven.¹⁶⁴ In deze catalogus wordt gesteld dat de kaderlijnen op het blad waarschijnlijk van de hand van Guercino zelf zijn. Dit wordt gebaseerd op het feit dat in de rechter benedenhoek het kader over de tekening valt. Van het andere blad (AW 5284) worden geen technisch relevante gegevens vermeld.

De werken van de falsario staan in Leiden te boek als 'Anoniem Italiaans' uit de 18^e eeuw. Voor één ervan (PK 3689) is de relatie met Guercino duidelijk aan te geven. Jean Pesne (Rouen 1623 - Paris 1700) maakte een aantal etsen van de landschapstekeningen van Guercino. De falsario gebruikte deze etsen om deze voorstellingen weer als tekening uit te voeren. Pesne veroorloofde zich een zekere vrijheid ten opzichte van de originele tekening (vergelijk de kale rots van Guercino met de met bomen begroeide rots van Pesne, fig. 5.5.3). Vervolgens varieerde de falsario weer vrij op de ets van Pesne (vergelijk de rotsen en de groep mensen en ezels op de voorgrond van de falsario met de ets van Pesne). Toch is de gelijkenis van het werk van de falsario, PK 3689 (fig. 5.5.5C), de ets van Pesne en de tekening van Guercino, onmiskenbaar.

Ook hier is het de vraag of de samenstelling van de inkt op de verschillende tekeningen enige nieuwe informatie kan geven. In het bijzonder voor het blad AW 691 is een vergelijking van de inkt op de tekening en de inkt van de kaderlijn interessant.

¹⁶² Algemene informatie over de tekeningen van Guercino en zijn 'falsario' is te vinden in: Tuyll van Serooskerken 1991 en Stone 1991.

¹⁶³ Bagni 1985, p. 32, PL 14.

¹⁶⁴ Tuyll van Serooskerken 1991, cat nrs. 88,89.

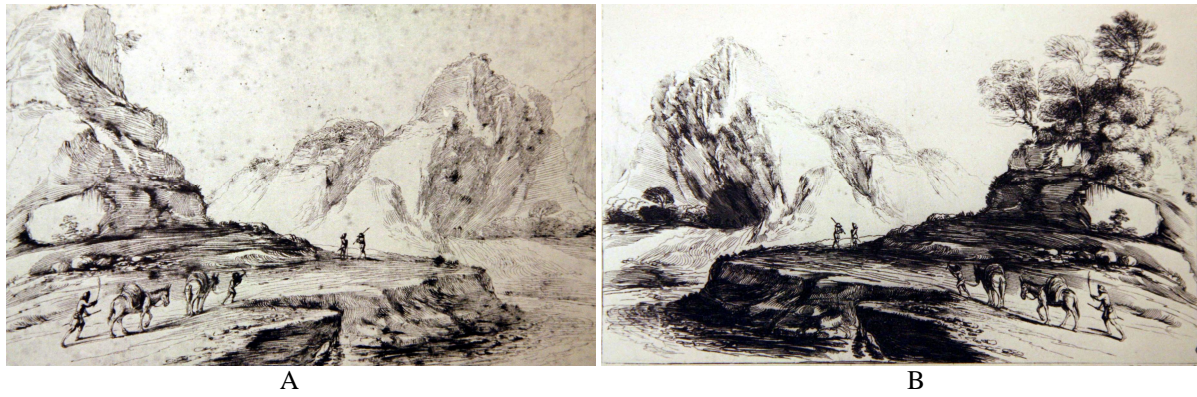
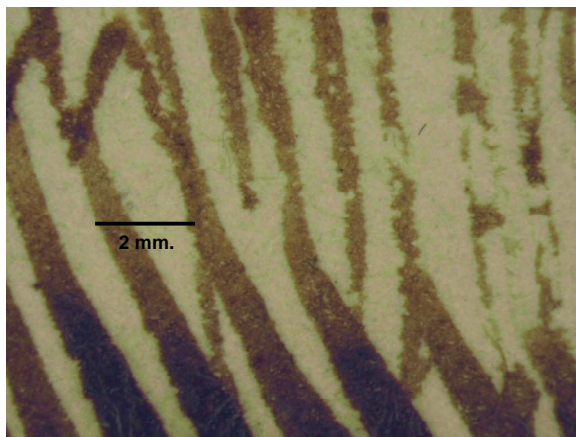


Fig. 5.5.3 A: Guercino, *Rotslandschap*, Pen en inkt, 264 x 420 mm.; B: Jean Pesne, *Rotslandschap*, ets.
Uit: Bagni 1985, pp. 74-75, fig 47- 48.

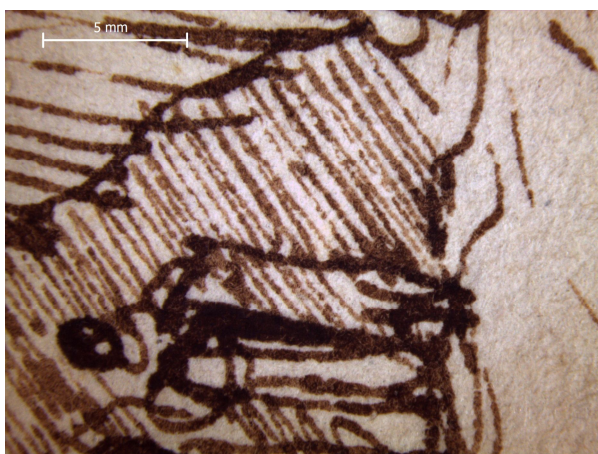
- Visuele en microscopische observatie



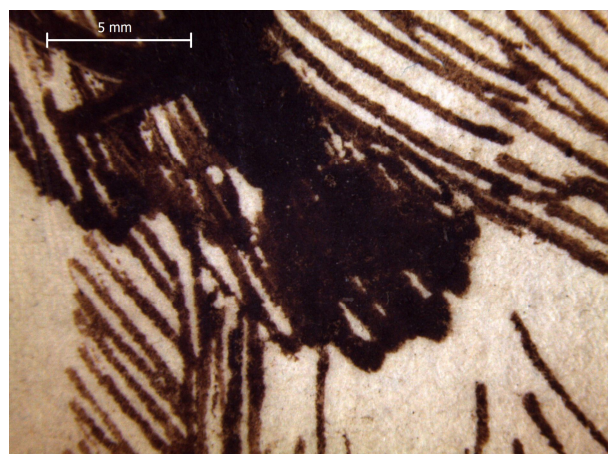
A: AW 691



B: AW 5384



C: PK 3689



D: PK 3690

Fig. 5.5.4 Microscopische beelden. A, B: werken van Guercino. C, D: werken van de fasario.

Op alle tekeningen is de inkt lichtbruin tot zwartbruin.

Het aspect van de lijnen op de twee aan Guercino toegeschreven tekeningen is verschillend. Op AW 691 zijn de lijnen tamelijk breed (tot 1 mm.) en varieert de hoeveelheid inkt op de lijn van weinig tot zeer veel (fig. 5.5.4A). De lijnen op AW 5284 zijn tamelijk gelijkmatig lichtbruin gekleurd en meestal slechts 0,1 tot 0,3 mm. breed (fig. 5.5.4B.).

Het aspect van de lijnen op de twee tekeningen van de falsario is soortgelijk en oogt anders dan de echte Guercino's. Beide bladen hebben partijen met veel bruinzwarte inkt (fig 5.5.4C, D).

- XRF-spectrometrie

De XRF-spectra, met de plaatsen van de meetpunten, zijn weergegeven in fig 5.5.5.

De kentallen K zijn bepaald met behulp van de ARTAX software. In tabel 5.5.2 zijn de gemiddelden van de relevante K waarden (met minimum en maximum waarde) vermeld.

Uit de spectra van AW 691 (fig. 5.5.5A 1,2) blijkt dat de inkt van de getekende lijnen op alle punten (punten 2, 3, 4, en 5) naast Fe een hoeveelheid Cu en Zn bevat. Dit is gekwantificeerd in de K-waarden vermeld in tabel 5.5.2. De nauwkeurigheid van de bepaling blijkt uit het min-max spreidinginterval. De K-waarden voor Cu en Zn zijn op dit blad het hoogst van alle metingen, die in dit onderzoek zijn gedaan. Het vitriool dat voor deze inkt is gebruikt bevatte dus veel onzuiverheden van Cu en Zn. Pb is niet aanwezig.

De inkt van de kaderlijn (fig. 5.5.5A 3) bevat geen meetbare hoeveelheid Cu of Zn en evenmin Pb. Tussen 4 en 6 keV is hier een serie van vier lijnen van Ba waarneembaar, die in de inkt van de tekening volledig ontbreekt.

Het spectrum van AW 5284 (fig. 5.5.5B) geeft een geheel ander beeld. Fe is goed aantoonbaar, maar Cu, Zn en Pb ontbreken. (Het kleine piekje van Cu komt waarschijnlijk uit het instrument zelf, maar als het in de inkt aanwezig zou zijn, zou het op een zeer geringe hoeveelheid wijzen). Ook hier is K aanwezig. Het gebruikte vitriool is een vrij zuiver ijzersulfaat geweest.

De werken van de falsario vertonen beide dezelfde samenstelling van de inkt (fig. 5.5.5.C en D). Naast Fe is de aanwezigheid van Pb duidelijk en nauwkeurig te kwantificeren. De $K_{Pb/Fe}$ -waarde is voor beide tekeningen, binnen de meetnauwkeurigheid, gelijk. Cu, Zn en K zijn niet aantoonbaar.

	Gemiddelde waarde	min-max	punt 6 (op kader)	Fe counts x 10 ³
AW 691 4 punten (2-5)				
$K_{Cu/Fe}$	0,13	0,107-0,152	n.d.	20-230
$K_{Zn/Fe}$	0,32	0,290-0,354	n.d.	
$K_{Pb/Fe}$	n.d		n.d	
PK 3689 4 punten (2-5)				
$K_{Pb/Fe}$	0,074	0,071-0,079		70-900
PK 3690 3 punten (2-4)				
$K_{Pb/Fe}$	0,081	0,075-0,093		110-1000

Tabel 5.5.2 Kentallen voor de tekeningen van Guercino en de falsario.

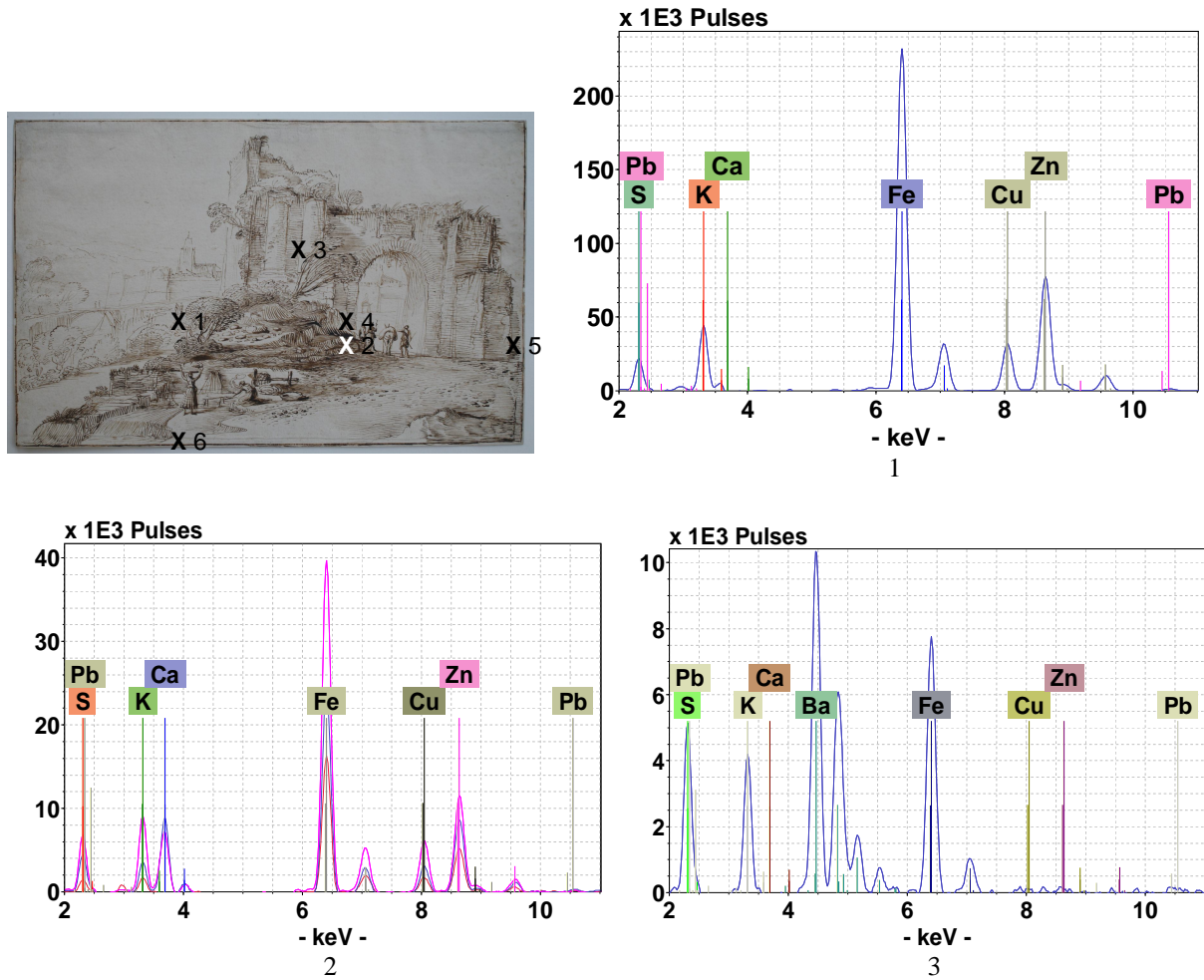


Fig. 5.5.5A Guercino, *Landschap met wasvrouwen bij een vervallen poort*, AW 691, 261 x 414 mm.,
 1: XRF-spectrum van punt 2 (veel inkt) verminderd met blanco van punt 1.
 2: XRF-spectra van punten 3, 4 en 5 (minder inkt) verminderd met blanco van punt 1.
 3: XRF-spectrum van punt 6 (inkt van de kaderlijn) verminderd met blanco van punt 1.

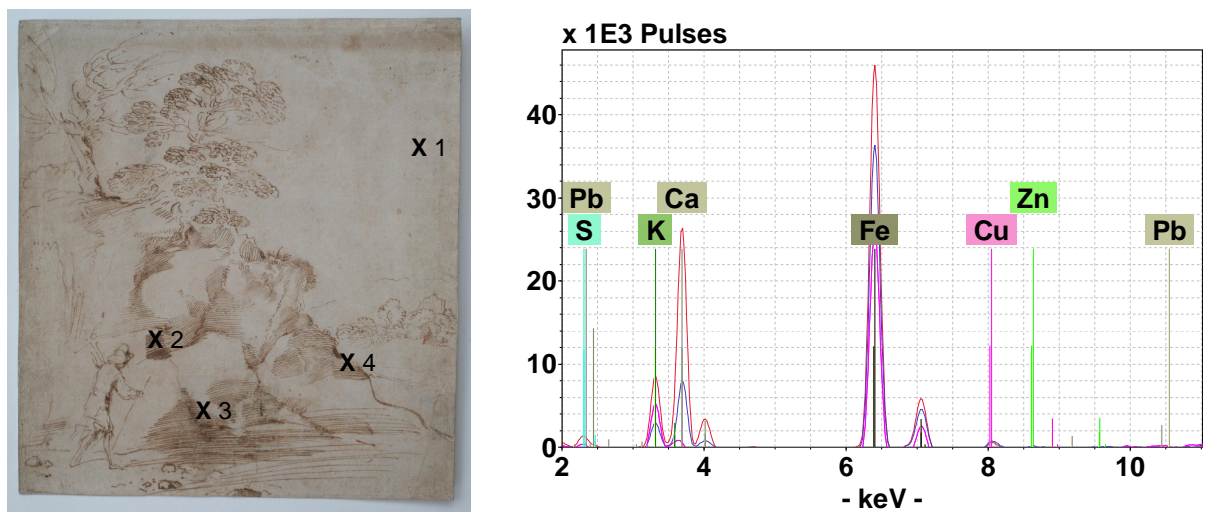


Fig. 5.5.5B Guercino, *Man lopende langs begroeide rotsparij*, AW 5284, 227 x 206 mm.
 XRF-spectra van punten 2, 3 en 4 verminderd met blanco van punt 1.

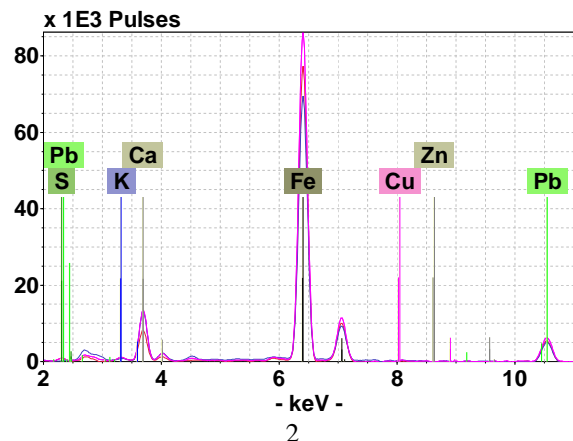
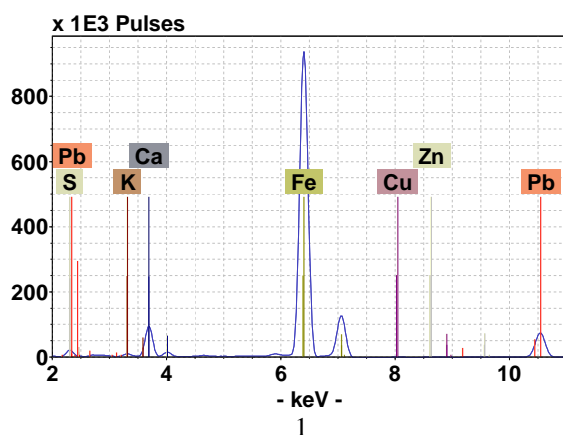


Fig. 5.5.5C Falsario van Guercino, *Heuvelachtig terrein met enkele figuurtjes*, PK 3689
 1: XRF-spectrum van punt 2 (veel inkt) verminderd met blanco van punt 1.
 2: XRF-spectra van punten 3, 4 en 5 (weinig inkt) verminderd met blanco van punt 1.

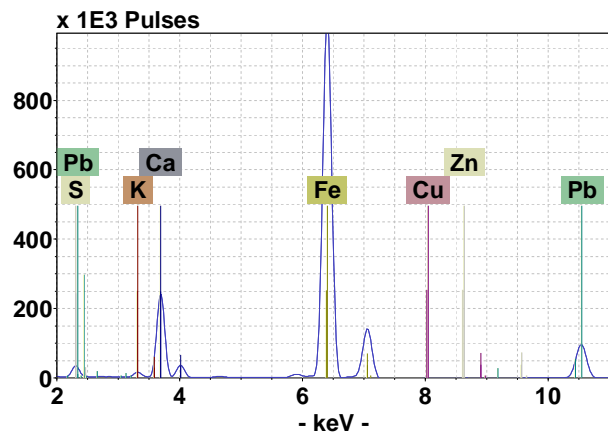


Fig. 5.5.5D Falsario van Guercino, *Riviergezicht met enkele gebouwen en figuren*, PK 3690.
 XRF-spectrum van punt 2 (veel inkt) verminderd met blanco van punt 1 (Spectra van de punten 3 en 4 zijn soortgelijk).

- Discussie

Op de twee echte Guercino's zijn drie varianten van inkt te vinden, die aanmerkelijk in samenstelling verschillen. De tekening van AW 691 is gemaakt met een inkt met veel Cu en Zn. Pb lood is niet aantoonbaar. De kaderlijen van AW 691 is gemaakt met een andere inkt dan de tekening. Cu en Zn, elementen die in de tekening duidelijk aanwezig zijn, zijn in de

kaderlijn niet te vinden.¹⁶⁵ De in de literatuur geopperde hypothese dat de kaderlijn door Guercino zelf is aangebracht kan hiermee niet worden ondersteund. De andere tekening van Guercino (AW 5284) is gemaakt met een inkt, die sterk verschilt van de inkt van AW 691. Cu en Zn zijn hier geheel afwezig. Ook Pb is niet aantoonbaar.

Deze waarnemingen geven aan dat, hoewel verschillen in inksamenstelling duidelijk aantoonbaar zijn, conclusies over authenticiteit en periode van vervaardiging niet mogelijk zijn zonder andere informatie. De inkt van AW 691 is door de hoge concentratie Cu en Zn gemakkelijk te herkennen. Het is de vraag of deze inktvariant op meerdere werken van Guercino voorkomt. Zo ja, dan zijn deze werken waarschijnlijk in dezelfde periode gemaakt. Zo niet, dan zou kunnen worden getwijfeld aan de huidige toeschrijving. Ook voor de andere tekening toegeschreven aan Guercino AW 5284 kan een gelijksoortige discussie worden gevoerd.

Het verschil tussen de inkt van de kaderlijn van AW 691 en de tekening zelf geeft meer informatie. Weliswaar is het mogelijk dat Guercino zelf de kaderlijn met inkt uit een andere charge - een andere inktpot - heeft gemaakt, maar het is zeer wel denkbaar dat deze lijnen later door iemand anders zijn aangebracht. Het verschil in inksamenstelling ontnemt de zekerheid aan de veronderstelling dat deze lijnen door Guercino eigenhandig zijn gemaakt.

De twee werken van de falsario zijn met dezelfde inkt gemaakt. Door de aanwezigheid van Pb onderscheidt deze inkt zich van het materiaal op de werken van Guercino. Pb wordt in de literatuur als element in galnootinkt genoemd (zie 4.6.1.2). Om te concluderen dat dit verschil systematisch is zou men meerdere falsarios moeten onderzoeken. Men zou daarmee mogelijk een extra criterium hebben om de falsario van de echte Guercino te onderscheiden.

5.5.3 Een tekening van Pieter Bruegel de Oudere

- *Algemene gegevens*

De tekening met inventarisnummer AW 1173 is door Hans Mielke toegeschreven aan Pieter Bruegel de Oudere (1526/30- Brussel 1569) en gedateerd omstreeks 1552. Het blad behoort daarmee tot de vroege tekeningen van deze kunstenaar. In de literatuur worden de argumenten voor de toeschrijving gegeven.¹⁶⁶ Allereerst vergelijkt Mielke de handtekening (onder, rechts van het midden) met andere originele signaturen van Bruegel en hij concludeert dat de signatuur authentiek is. Als stilistische argumenten worden genoemd 'de vrij geschetste huizen en bomen' en ook 'de licht nerveuze parallelle arceringen' alsmede 'de typische korte, op een 3 lijkende, haaltjes in het gebladerte van de bomen'. Ook kan de vorm van de bomen op andere tekeningen van Bruegel worden gevonden. Belangrijk is tevens het feit dat het watermerk in dit blad lijkt op het watermerk van een (gesigneerde) tekening in Berlijn. Mielke merkt op dat het lot van vele landschapstekeningen van Bruegel is dat ze door latere eigenaren zijn bewerkt. Zo ook dit blad. Hij noemt de 'sliertige' voorgrond met pelgrims en de halfronde kanten in de wolken als catastrofale bewerkingen door een andere hand. Wel origineel zijn volgens Mielke de bergen in de verte, de hoge daken in het centrum, de meesterlijke bomen en de donkere ramen en deuren links en rechts op de tekening. De vraag is of er verschil in samenstelling van de inkt is aan te tonen tussen de originele delen en de toevoegingen.

¹⁶⁵ Het Ba in spectrum 3 van fig. 5.5.5A is waarschijnlijk een element uit het papier en niet afkomstig uit de inkt. Ba wordt in de literatuur niet vermeld in de analyses van galnootinkt.

¹⁶⁶ Mielke 1985, p. 34; Orenstein 2001, p. 92-3, cat nr.5.; Sellink 2007, p. 46



Fig. 5.5.6 Pieter Bruegel de Oudere, *Dorpsgezicht*, AW 1173, 208 x 332 mm.

- *Visuele en microscopische observatie*

De getekende lijnen zijn lichtbruin tot donkerbruin. Donkere, zware lijnen zijn te vinden op de bomen, de contouren van huizen, deuren en vensters. Ook de venstervlakken en deuren zijn met relatief veel inkt getekend (fig. 5.5.7A). De meeste andere lijnen zijn licht en dun, in breedte variërend van 0,2 tot 0,4 mm. (fig. 5.5.7.B).

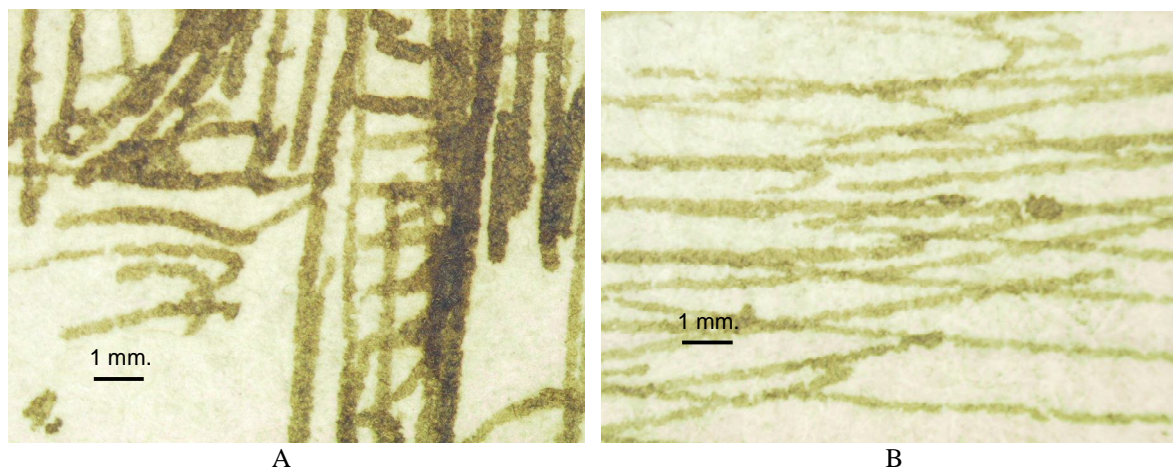


Fig. 5.5.7 Microscopische beelden van de getekende lijnen op AW 1173.
A: deel van boomstam rechts van punt 4; B: wolkenrand rechts van punt 7

- *XRF-spectrometrie*

Voor de meetpunten voor een XRF analyse zijn plaatsen gekozen waar relatief veel inkt aanwezig is (zie fig. 5.5.6).¹⁶⁷ Voor de 'blanco-correctie' is punt 1 gebruikt. De punten 2,3 en

¹⁶⁷ De acquisitietijd is voor deze spectra verhoogd tot 600 sec. De zeer lichte lijnen bevatten te weinig materiaal om een betrouwbaar spectrum te maken.

4 liggen op plaatsen, die door Mielke authentiek worden genoemd; de lijnen op de punten 5,6 en 7 zouden door een andere hand zijn getekend. De XRF-spectra zijn in fig. 5.5.8 weergegeven. De relevante K-waarden zijn in tabel 5.5.3 vermeld, alsmede het aantal counts van de Fe-lijn.

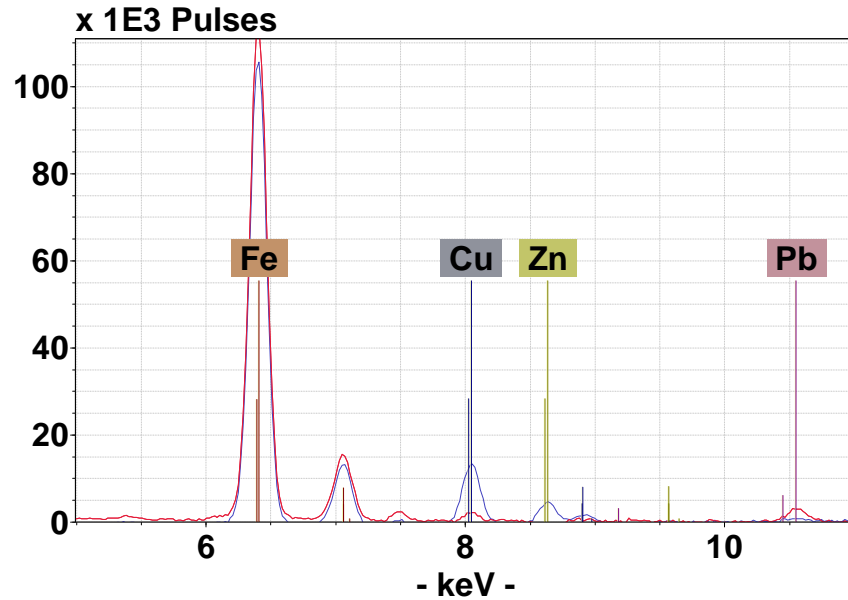


Fig 5.5.8A XRF-spectra van punt 3 (blauw) en 4 (rood)

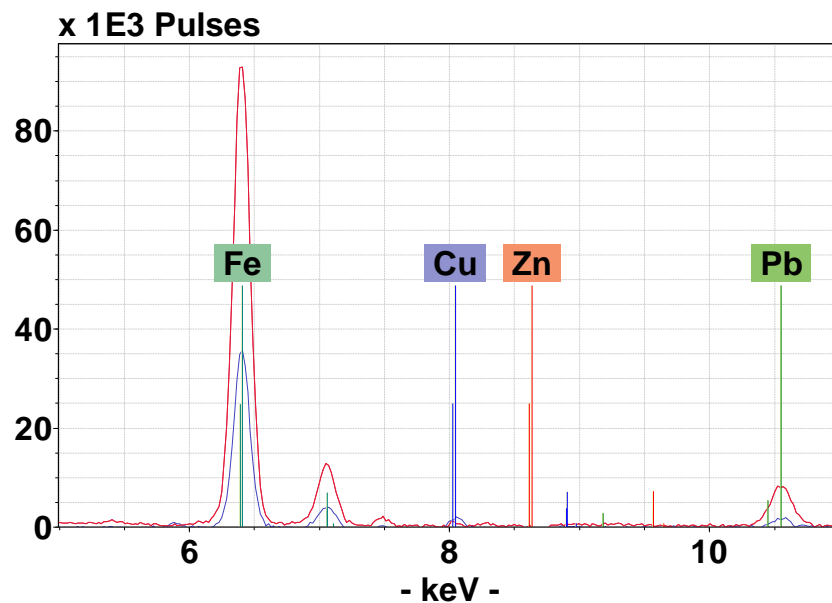


Fig 5.5.8A XRF-spectra van punt 5 (rood) en 7 (blauw).

punt	2	3	4	5	6	7
$K_{Cu/Fe}$	0,060	0,127	0,019	0,012	n.d.	0,043
$K_{Zn/Fe}$	0,014	0,045	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$K_{Pb/Fe}$	n.d.	n.d.	0,027	0,088	0,049	0,045
Fe counts x 10^3 K α 1,2 op 6,40 keV	122	106	114	93	43	35

Tabel 5.5.3 K waarden voor metingen in de punten zoals aangegeven in fig. 5.5.6.

Punten 2, 3, en 4 liggen in het door Bruegel getekende deel.

Punten 5, 6 en 7 liggen in het deel dat door een ander is bewerkt.

De aanwezigheid van Cu in de lijnen van Bruegel zelf is duidelijk, hoewel de spreiding groot is (punten 2, 3 en 4). In de punten van de ‘andere hand’ (5, 6 en 7) is minder - of geen - Cu aanwezig; in punt 6 is dit element niet aantoonbaar en de waarde van punt 7 is weliswaar numeriek hoog, maar gebaseerd op een meting waarvan het totale aantal counts beduidend lager is dan van de metingen van de authentieke punten. De onnauwkeurigheid in punt 7 is dus groot.

Zn is aantoonbaar in twee van de drie punten van de hand van Bruegel en is afwezig in de lijnen van de ‘andere hand’.

Voor Pb is de situatie bijna omgekeerd; in de inkt van de ‘andere hand’ is Pb goed aantoonbaar, maar in de door Bruegel getekende lijnen ontbreekt het element in twee van de drie punten en in het derde punt is de concentratie het laagst van alle metingen.

- Discussie

Er is onderscheid te maken tussen de inkt van het authentieke deel en die van de toevoeging door een ‘andere hand’. De eerste bevat waarneembaar meer Cu en Zn en de tweede bevat meer Pb. De stelling dat een deel van de tekening door iemand anders is bewerkt kan hierdoor worden ondersteund.

De spreiding in de waarnemingen is weliswaar groot, maar de gemiddelde waarden van de twee inktsoorten zijn duidelijk verschillend. Voor de spreiding is geen verklaring gevonden. Het relatief lage aantal Fe-counts kan hiervoor niet als argument worden gebruikt. Immers andere metingen in tabellen 5.5.1 en 5.5.2 tonen veel minder spreiding met ongeveer dezelfde aantallen Fe-counts. Een reden voor de spreiding zou kunnen zijn dat de inksamenstelling inhomogeen is. Daar de meting is uitgevoerd met een elliptische spot met afmetingen van 3x4 mm. is er een middeling over dit oppervlak. Inhomogeniteit op deze schaal is onwaarschijnlijk, maar niet onmogelijk. Een meting met apparatuur met een spotgrootte van 0,2-0,5 mm. en een betere signaal/ruis verhouding (ARTAX ?) zou mogelijk meer duidelijkheid geven.

5.5.4 Een tekening van Ricci

- Algemene gegevens

De tekening PK 6811 staat in Leiden te boek als werk van Marco Ricci (Belluno 1676 - 1730). De vraag is welk tekenmateriaal hier is gebruikt?

- Visuele en microscopische observatie

De voorstelling is getekend met een lichtbruin materiaal. De lijnen zijn tamelijk dik en transparant (fig. 5.5.9). Het microscopisch beeld lijkt niet op ijzer-galnootinkt. Volgens de literatuur wijst dit soort lijnstructuur op het gebruik van bister (zie 4.6 en 4.6.1.2).

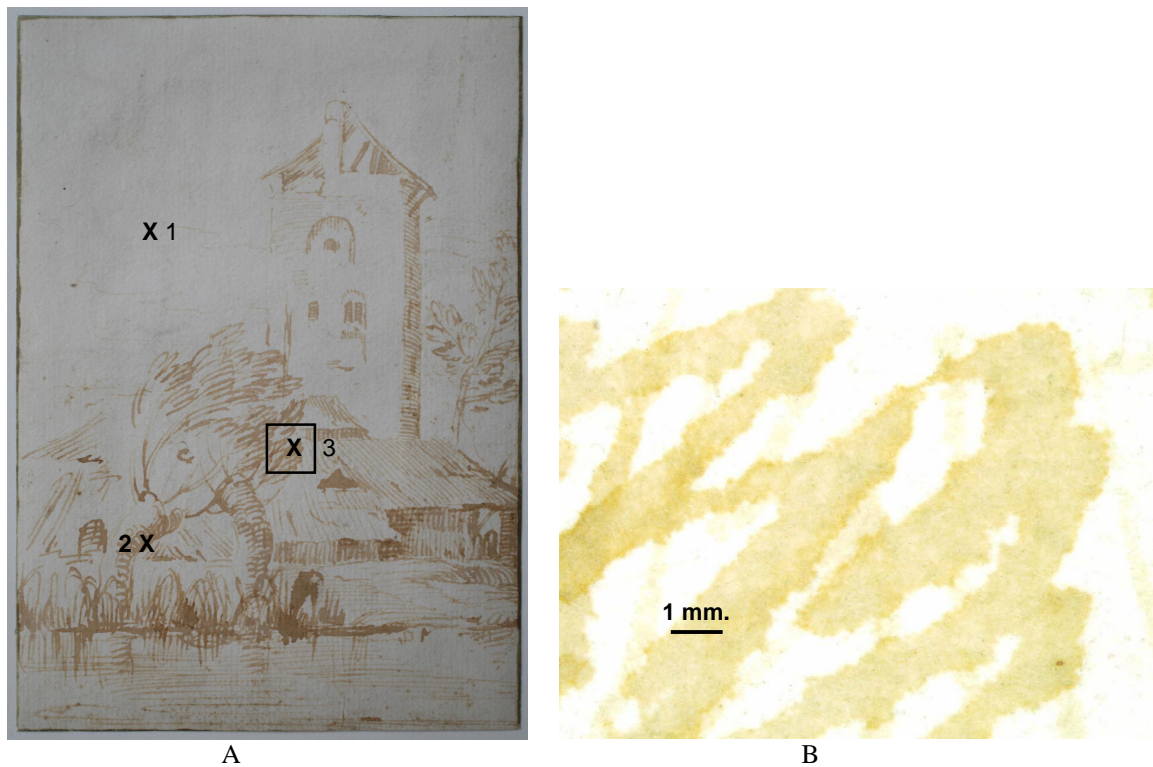


Fig. 5.5.9 A: Marco Ricci, *Boerderij met toren aan de waterkant*, PK 6811.; B: microscopisch beeld.

- XRF-spectrometrie

Op drie punten die in Fig 5.5.9 zijn gemarkeerd is een XRF-spectrum bepaald. Punt 1 is de blanco meting en de punten 2 en 3 zijn gekozen op een plaats waar veel tekenmateriaal aanwezig is. In fig. 5.5.10 zijn de onbewerkte spectra weergegeven. We zien dat deze drie spectra vrijwel geheel gelijk zijn. Alleen in de Ca-piek zien we marginale verschillen.

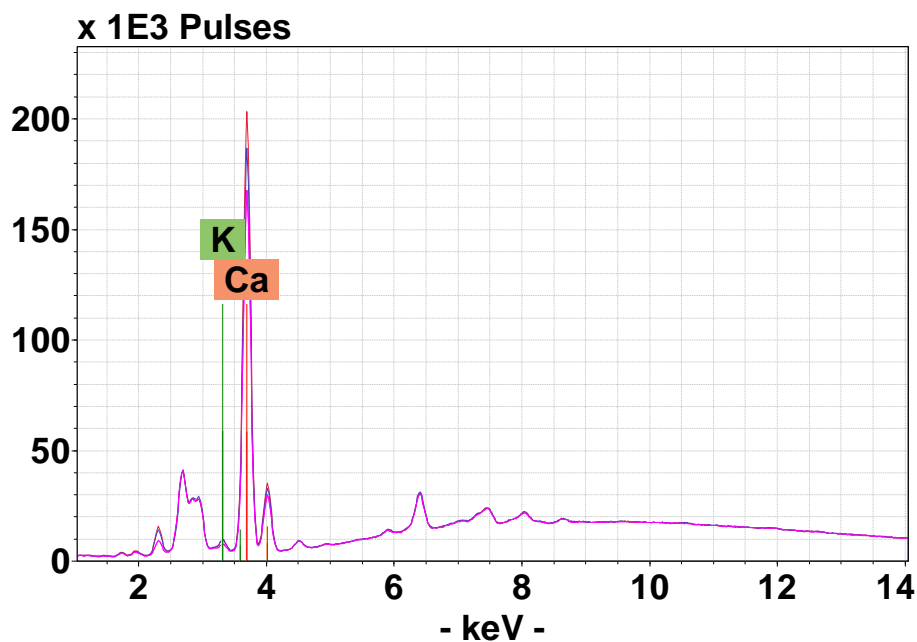


Fig. 5.5.10 Drie overlappende XRF-spectra van PK 6811.

- Discussie

De blancometing en de bepaling op de plaatsen waar tekenmateriaal aanwezig is zijn dus identiek. Dit tekenmateriaal bevat dus geen elementen die met XRF aantoonbaar zijn.¹⁶⁸ Er kan dus geen ijzer-galnootinkt gebruikt zijn. De visuele en microscopische waarneming wezen reeds in de richting van bister. Het XRF-spectrum ondersteunt deze stellingname.

¹⁶⁸ In de literatuur wordt alleen K genoemd als component van bister, echter zonder indicatie van concentratie (zie par. 4.6). Ook dit element kan hier niet in het tekenmateriaal worden aangetoond.

6. Samenvatting en conclusies

6.1 Algemene observaties

Over technisch onderzoek van tekeningen is het meest gepubliceerd in zuiver technisch wetenschappelijke tijdschriften. In de literatuurlijst van deze studie vormen dit soort bronnen dan ook 80 % van de geraadpleegde artikelen. Technisch onderzoek van schilderijen krijgt veel meer aandacht dan tekeningen en wordt ook in de kunsthistorische tijdschriften en tentoonstellingscatalogi uitgebreid besproken. De reden daarvan is zeer waarschijnlijk dat de hoeveelheid materie op een geschilderd werk honderden tot duizenden malen meer is dan de hoeveelheid tekenmateriaal op een tekening. Daardoor zijn fysische en chemische eigenschappen van het gebruikte materiaal gemakkelijk - althans gemakkelijker dan bij tekeningen - te detecteren. Bij het onderzoek van tekeningen bevindt men zich vaak aan de grenzen van de mogelijkheden van de apparatuur. In de afgelopen tien tot twintig jaren zijn deze grenzen wel verlegd, door verdere ontwikkeling van apparatuur en toepassing van computersoftware.

Twee algemene trends zijn het mobiel maken van apparatuur en het kunnen ‘scannen’ van aaneengesloten oppervlak in plaats van het meten op discrete punten.

Met mobiele apparatuur kan men kwetsbare kunstwerken op locatie onderzoeken. Mobiele versies van XRF- en Raman-apparatuur komen steeds meer beschikbaar. Ook optische apparatuur, werkend in verschillende spectrale gebieden, is transportabel. Een Europees project resulteerde in het samenstellen van een mobiel laboratorium, het MOLAB, dat is uitgerust met een groot aantal meetinstrumenten.¹⁶⁹

Scannende apparatuur tast een oppervlak geheel af en levert zo een afbeelding van een kunstwerk of deel daarvan. De relatie tussen meetresultaten en het kunstwerk is daardoor duidelijker dan bij metingen op punten (2.5 en 4.8.1.3). Toepassingen van XRF en spectroscopie in het zichtbare gebied en in het infrarood, die met scantechiek zijn uitgevoerd, worden in recente publicaties beschreven.¹⁷⁰

De meeste van de geciteerde onderzoeken hebben plaats gevonden in gerenommeerde musea. Het grote onderzoek dat is uitgevoerd in het British Museum kan dienen om de gang van zaken bij technisch onderzoek van tekeningen op de voet te volgen. Het museum beschikt over een eigen collectie tekeningen van hoge kwaliteit en eigen laboratoriumfaciliteiten met microscopen, een XRF-spectrometer (Bruker ARTAX), een Raman spectrometer en diverse fotografische apparatuur (UV, zichtbaar licht en infrarood). De tekeningen behoeften dus niet getransporteerd te worden.¹⁷¹ Ongeveer 50 tekeningen werden onderzocht en alle methodieken werden op vrijwel alle tekeningen toegepast. Het onderzoeksproces verliep typisch iteratief. De cyclus: waarnemen/meten, evalueren en nieuwe vragen stellen, werd herhaaldelijk doorlopen. In de betreffende publicatie zijn de resultaten systematisch gerapporteerd.¹⁷²

6.2 Overzicht van onderzoeksmethoden

In de publicatie *Scientific Examination for the Investigation of Paintings. A Handbook for Conservator-restorers* wordt een overzicht gegeven van de technische

¹⁶⁹ Brunetti 2007.

¹⁷⁰ Trentelman 2010; Bonifazzi 2008.

¹⁷¹ Overigens bleek bij een bezoek aan het British Museum, dat zelfs het interne transport van de printroom naar de plaats van de onderzoeksapparatuur soms op moeilijkheden stuitte.

¹⁷² Ambers 2010.

onderzoeksmethodieken die beschikbaar zijn voor het onderzoek van schilderijen.¹⁷³ Een compleet overzicht hiervan is opgenomen in Appendix I van deze studie. De methoden die zonder contact (en zonder beschadiging) kunnen worden toegepast zijn eveneens geschikt voor onderzoek van tekeningen. Alle optische technieken en XRF- en Raman-spectroscopie behoren hiertoe. Deze zijn in hoofdstuk 2 besproken. Radiografie en röntgendiffractie (XRD) kunnen ook zonder contact worden toegepast. Deze worden niet besproken. Radiografie met röntgenstraling ('doorlichten') is een techniek die reeds lang bekend is en behoeft geen toelichting. Het wordt toegepast voor de studie van watermerken, een onderwerp dat niet in deze studie is betrokken. Toepassingen van röntgendiffractie (XRD) op tekeningen zijn niet gevonden.

Bepalingen, waarbij monsternamen - hoe klein ook - noodzakelijk is, zijn te vinden in de tweede groep van Appendix I. Ze zijn micro-destructief en toepassingen hiervan op tekeningen zijn niet in de literatuur gevonden. Deze werkwijzen zullen slechts in zeer uitzonderlijke gevallen kunnen worden toegepast.

Voor het onderzoek in het Leidse Prentenkabinet was een digitale camera, een stereomicroscoop en een eenvoudig XRF apparaat (Bruker Tracer) ter beschikking. Deze apparatuur kon in de ruimtes van het prentenkabinet worden gebruikt.

6.3 Samenvatting van resultaten uit literatuur en uit eigen onderzoek

- Metaalstift

Metaalstift bestaat uit metallische elementen zoals Ag, Pb, Cu en Sn. Voor de analyse hiervan is XRF zeer geschikt. In enkele onderzoeken toonde men de aanwezigheid van elementen aan, zonder dat de concentratie kon worden bepaald (4.1.2). Het merendeel van het onderzoek van dit tekenmateriaal is uitgevoerd met omvangrijke apparatuur, die gebruik maakt van nucleaire versnellers. Hiermee kunnen ook metingen van concentraties worden uitgevoerd (4.1.1). Door de onderlinge verhouding van de verschillende metallische elementen vast te leggen kan men de 'identiteit' van een metaalstift bepalen.

Zo kon men in op een aantal losse bladen uit het schetsboek dat Dürer maakte tijdens zijn reis naar de Lage Landen, vaststellen dat alle tekeningen met dezelfde stift zijn getekend, uitgezonderd een tekening van een man met bontmuts, die was gemaakt met een stift van andere samenstelling (4.1.1.2.; 4.1.1.7). Ook kon men op het *Portret van Willibald Pirckheimer* vaststellen dat de geschreven tekst en de tekening met dezelfde stift zijn gemaakt (4.1.1.4).

Op een portrettekening van Jan van Eyck kon het gebruik van drie verschillende metaalstiften worden aangetoond. De onderzoekers veronderstellen dat van Eyck het verschil in hardheid kende en daarvan gebruik maakte bij de plastische modellering van het portret (zie 4.1.1.4.). Het opmerkelijke gebruik van zilverstift en loodstift voor twee verschillende mannelijke figuren op een blad van Filippino Lippi uit het British Museum is met het oog nauwelijks waarneembaar, maar kan met instrumenten worden vastgesteld (4.1; fig. 4.1.3).

In een onderzoek in het Louvre werd een grote groep tekeningen die niet door één kunstenaar waren gemaakt, onderzocht (4.1.1.1). Daarbij kon geen verband worden gevonden tussen de regio van herkomst en de samenstelling van de gebruikte metaalstift. Wel bleek een aantal tekeningen waarvan de lijnen een goudachtige kleur hadden, niet met goud- maar met zilverstift te zijn gemaakt (4.1.1.1). In een ander groot onderzoek van tekeningen uit Franse musea werd de samenstelling van het tekenmateriaal bepaald. Het bleek ook hier niet mogelijk om enig verband te vinden tussen het gebruikte tekenmateriaal en de regio van

¹⁷³ Pina 2009.

herkomst van de verschillende werken. Wel bleken twee tekeningen die aan verschillende kunstenaars waren toegeschreven (te weten aan Filippo Lippi en aan één van zijn leerlingen), met dezelfde stift te zijn gemaakt. Deze bevindingen leidden er, in combinatie met stilistische overwegingen, toe dat beide tekeningen weer aan Lippi werden toegeschreven.

De eigen XRF waarnemingen aan twee bladen uit het Leidse Prentenkabinet toonden aan dat de tekeningen niet met zilverstift, maar met loodstift waren gemaakt. De gebruikte stift bleek een ongewoon laag Sn-percentages te bevatten (5.2 en Appendix IV).

- *Grafiet, houtskool, zwart krijt*

Grafiet en houtskool zijn beide zwarte materialen en bestaan hoofdzakelijk uit koolstof. Ze zijn dus met XRF niet waarneembaar. Met Ramanspectroscopie zijn in modelexperimenten marginale verschillen tussen deze beide tekenmaterialen waargenomen.¹⁷⁴ Zwart krijt bestaat gedeeltelijk uit koolstof. Met XRF kunnen volgens de literatuur in zwart krijt minerale elementen worden gevonden (4.4.1). Op de tekeningen uit het Leidse Prentenkabinet konden deze echter met de Bruker Tracer niet worden aangetoond.¹⁷⁵

Met het blote oog kan grafiet, door het glimmende aspect van de lijnen, worden onderscheiden van houtskool en zwart krijt en ook de microscopische observatie van meerdere tekeningen uit het prentenkabinet tonen een duidelijk herkenbaar beeld (5.3). De lijnen van houtskool en zwart krijt zijn visueel moeilijk tot niet van elkaar te onderscheiden, maar microscopische observatie maakt de verschillen waarneembaar. Dit is in de literatuur beschreven (4.3.1) en ook de microscopische observaties in het experimentele deel van deze studie laten dit zien (5.3 en 5.4).

Op een tekening van Ligozzi uit Leiden kon met de microscoop worden vastgesteld dat de lijnen met zwart krijt zijn getekend. De aanwezigheid van Au in de hoogsels op deze tekening is op het oog duidelijk; natuurlijk toont ook het XRF-spectrum een sterke Au-piek. Meer problematisch is de interpretatie van de waarnemingen van het materiaal op de gebieden met een wassing. In alle wassingen is Fe aanwezig. Uitbreiding van het onderzoek zal nodig zijn om tot een conclusie over de aard van dit materiaal te komen (5.4.1).

- *Rood krijt*

De kleur en de structuur van rood krijt zijn zo karakteristiek, dat visuele inspectie voldoende is om dit tekenmateriaal te identificeren. In de literatuur worden dan ook geen instrumentele onderzoeken van dit materiaal gerapporteerd.

Het in 5.4.2 getoonde XRF-spectrum, met als hoofdbestanddeel Fe, is dan ook slechts een bevestiging van een evidentie.

- *Inkt*

Inkt is een belangrijk tekenmateriaal (4.6). In de groep van ongeveer 150 tekeningen uit het Prentenkabinet, die in deze studie zijn bekeken, zijn ongeveer 100 bladen met inkt getekend. Er is één tekening met bister aangetroffen (5.5.4).

Het hoofdbestanddeel van ijzer-galnootinkt is Fe. In deze inkt kunnen ook een aantal andere elementen, zoals Ni, Cu, Zn en Pb, aanwezig zijn. Al deze elementen zijn met XRF

¹⁷⁴ Pagès-Camagna 2004.

¹⁷⁵ Van de bladen PK 2388 en PK 2391 zijn XRF spectra opgenomen. Hierin waren de in de literatuur genoemde karakteristieke elementen voor zwart krijt (Si, K, Al, Ti, Ca, Fe en Zn; zie 4.2.1 en 4.4.1) niet duidelijk aantoonbaar.

aantoonbaar. O.I.-inkt bevat voornamelijk koolstof en bevat geen elementen die met XRF zijn te detecteren. Zowel met Ramanspectroscopie als met infraroodreflectografie is het verschil tussen ijzer-galnootinkt en O.-I. inkt te detecteren (4.6.1.2). Bij het onderzoek van de Leidse tekeningen was geen van deze methodieken beschikbaar.

De metallische elementen in ijzer-galnootinkt komen uit het vitriool dat als grondstof voor de bereiding van de inkt wordt gebruikt. Vitriool kan, afhankelijk van bereidingswijze en zuiverheid, deze elementen in zeer verschillende concentratie bevatten. Daar de inkt in het verleden op ambachtelijke wijze en dus in kleine hoeveelheden werd bereid, kan de samenstelling van de inkt sterk variëren. Karakteristiek voor de samenstelling van deze inkt is de concentratieverhouding van de verschillende elementen.¹⁷⁶ Uit een XRF-spectrum zijn kentallen af te leiden, die samenhangen met de concentratieverhouding (5.5). Zo kan men met XRF verschillende batches inkt van elkaar onderscheiden.¹⁷⁷

De variabiliteit in samenstelling van ijzer-galnootinkt is in verschillende onderzoeken van geschreven en gedrukte documenten aangetoond (4.6.1.2 en 4.6.1.3). Ook de eigen waarnemingen gedaan op tekeningen uit het Prentenkabinet toegeschreven aan Creti bevestigen dit (5.5.1).

Op het gebied van met inkt vervaardigde tekeningen zijn enkele onderzoeken uit de literatuur te melden. In het Museo del Prado onderzocht men een groep van tekeningen van Cambiaso en zijn school met PIXE. Men kon tekeningen die door Cambiaso eigenhandig waren gemaakt onderscheiden van de tekeningen uit zijn school, hoewel er ook een aantal tekeningen waren die een te grote variabiliteit vertoonden om enige conclusie te rechtvaardigen. Een onderzoek van een tekening van Michelangelo laat zien dat met XRF verschillende samenstellingen van de inkt - dus het gebruik van verschillende batches - op één object aangetoond kunnen worden (4.6.1.3).

In het experimentele deel van deze studie werden nog enkele met inkt vervaardigde tekeningen uit het Leidse Prentenkabinet onderzocht. Uit de XRF-spectra is hierbij een maat voor de concentratieverhouding van de verschillende elementen afgeleid. Twee tekeningen toegeschreven aan Guercino bleken met inkt van zeer verschillende samenstelling te zijn gemaakt. Het zou voor een discussie over de toeschrijving, interessant zijn om na te gaan of beide soorten inkt regelmatig door Guercino zijn gebruikt. Op één tekening was de inkt waarmee het kader was aangebracht anders dan de inkt van de tekening zelf. In de literatuur werd verondersteld dat het kader door Guercino zelf was aangebracht. Deze veronderstelling wordt niet door deze waarnemingen ondersteund.

De inkt op twee tekeningen van de 'falsario' van Guercino bleek identiek te zijn. Deze inkt verschilde sterk van de inkt op de werken van Guercino (5.5.2).

Bij de toeschrijving van de tekening van Pieter Brueghel heeft Mielke opgemerkt dat een deel van dit blad door een andere hand is bewerkt. De XRF waarnemingen op de verschillende delen van de tekening kunnen deze veronderstelling ondersteunen (5.5.3).

Een tekening toegeschreven aan Ricci leek op het oog met bister te zijn gemaakt. Dit kon met XRF worden bevestigd (5.5.4).

¹⁷⁶ De hoeveelheid Fe in een getekende lijn is niet karakteristiek voor de samenstelling van de inkt. Deze is immers afhankelijk van de hoeveelheid inkt die is opgebracht.

¹⁷⁷ Wanneer de concentratieverhoudingen op verschillende tekeningen gelijk zijn is het niet vanzelfsprekend dat de inkt uit dezelfde batch komt. In een beperkt gebied kan immers de beschikbare grondstof van dezelfde oorsprong zijn.

- *Witte en gekleurde materialen*

Deze materialen bevatten pigmenten, die de kleur bepalen. In de literatuur wordt veel aandacht besteed aan het onderzoek van de chemische samenstelling van de gebruikte pigmenten. De pigmenten kunnen worden geïdentificeerd met een combinatie van verschillende spectroscopische technieken, zoals XRF, Ramanspectroscopie en infraroodspectroscopie. Dit soort onderzoek is slechts in enkele gevallen op tekeningen toegepast (4.8.1).

6.4 Conclusies

Uit instrumenteel onderzoek van tekenmaterialen worden primair gegevens over de structuur en de chemische samenstelling verkregen.

Wanneer op één tekening verschillende samenstellingen van eenzelfde tekenmateriaal worden aangetroffen, kan hieruit een kunsthistorisch relevante conclusie worden getrokken. Dit kan informatie geven over de werkwijze van de kunstenaar, zoals bij de tekening van Jan van Eyck het geval is.

Ook kan dit soort informatie een rol spelen in de discussie over authenticiteit. De materiaalverschillen die in het experimentele deel van deze studie zijn waargenomen op een tekening van Guercino kunnen een bewering uit de literatuur over authenticiteit van de kaderlijnen niet bevestigen. De in Leiden waargenomen verschillen in inksamenstelling op een tekening van Bruegel ondersteunen de stelling dat delen van deze tekening door 'een andere hand' zijn toegevoegd.

Ook gelijkheid van materiaalsamenstelling op één tekening kan tot een conclusie leiden. Een voorbeeld is het portret van Pirckheimer getekend door Dürer. De tekst die hierop is geschreven, bevat materiaal van dezelfde samenstelling als de getekende lijnen. Deze tekst is dus waarschijnlijk niet later door iemand anders aangebracht.

Vergelijking van de samenstelling van het gebruikte tekenmateriaal binnen een groep verwante tekeningen kan, mits van een aantal tekeningen authenticiteit en/of datering onbetwist is, nadere informatie geven over de andere tekeningen uit de groep. Voorbeelden zijn de onderzoeken van tekeningen van Dürer, met name van het schetsboek dat is gemaakt tijdens zijn reis naar de Lage Landen en het onderzoek in het Museo del Prado van de groep Cambiaso tekeningen.

Uit de literatuur blijkt dat onderzoek van een groep werken, die weinig onderlinge relatie hebben, weinig kunsthistorisch relevant resultaat levert. De onderzoeken uit het Louvre aan metaalstifttekeningen laten dit zien.

De vraag die aan het begin van deze studie is gesteld, luidt: "Welke informatie kan worden verkregen door technisch onderzoek toe te passen op tekeningen".

Het antwoord hierop kan als volgt worden samengevat:

Afbeeldingstechnieken en spectroscopische waarnemingen kunnen aspecten van tekeningen, die met het blote oog niet te herkennen zijn, zichtbaar maken. Op één enkele tekening kunnen verschillen in materiaal of juist gelijkheid van gebruikt materiaal, informatie geven. Ook kan een vergelijkende analyse van (grote) groepen tekeningen die een duidelijke samenhang vertonen, worden gemaakt op andere dan stilistische kenmerken. Er kunnen patronen worden herkend, die aanvullende argumentatie leveren over dateringen, toeschrijvingen en werkwijzen van kunstenaars.

Appendix I. Lijst van onderzoeksmethoden

Deze opsomming geeft de niet-destructieve en micro-destructieve technieken voor het onderzoek van schilderijen uit: Pinna, *Scientific Examination for the Investigation of Paintings. A Handbook for Conservator-restorers*.¹⁷⁸

Voor tekeningen is het essentieel dat de waarneming contactloos en niet-destructief, dus zonder monsternamen en zonder risico voor beschadiging (bijv. door straling), kan worden uitgevoerd.

De volgende methodieken voldoen aan deze eisen:

- Visuele observatie, met een vergrootglas en belichting vanuit verschillende richtingen (2.1)
- Observatie met een microscoop (2.1.)
- Röntgenfluorescentie, XRF (2.2.)
- Ramanspectroscopie (2.3.)
- Ultravioletfluorescentie (2.4.)
- Infraroodreflectografie (2.4.)
- Reflectiespectroscopie in de verschillende spectrale gebieden; ultraviolet, zichtbaar licht en infrarood (2.4.).
- 'False colour' afbeelding (2.4.)
- Radiografie met röntgenstraling
- Röntgendiffractie (XRD)

Een aantal onderzoeksmethoden zijn micro-destructief. Zij vereisen het nemen van zeer kleine monsters van het kunstwerk. Voor tekeningen blijven deze methodes buiten beschouwing. In de publicatie van Pinna worden genoemd:

- Gaschromatografie; massaspectrometrie en pyrolyse
- Vloeistofchromatografie
- Immunologische testmethoden
- Microbiologische analyse
- Datering met de C¹⁴-methode
- 'Sanning Electron Microscopy' (SEM) in combinatie met X-ray spectroscopie

Een drietal technieken zijn gericht op drie-dimensionale objecten en zijn dus op tekeningen niet toepasbaar:

- Computer Tomografie (CT)
- Dendrochronologie
- Microprofilometrie

¹⁷⁸ Pinna 2009, pp. 143-215.

Appendix II. Gebruikte apparatuur

In dit onderzoek werden naast visuele observatie drie instrumentele methoden gebruikt.

1. Digitale fotografie.

Canon EOS 5D met objectief EF 35-80 mm.

2. Microscopie.

Er zijn twee microscopen gebruikt.

a. Olympus stereomicroscop met ringbelichting en digitale fotocamera

Vergroting: van 6,3 x tot 57 x

b. Leica stereomicroscop M 60 met ring- en zijbelichting en Leica IC80 HD Camera

Vergroting: van 6 x tot 40 x

De camera geeft een referentiemaat op de opnames.

3. XRF-spectrometrie.

Type: Bruker Tracer III-SD

Instelling van de röntgenbuis: 40 kV, 16 μ A

Acquisitietijd: 300 sec.

Spotgrootte: 3 x 4 mm (elliptisch)

Werkafstand: tussen 0,1 (dikte van het tussenfolie) en 0,5 mm.

Appendix III. Uitvoering en bewerking van de waarnemingen

Het maken van opnamen met een microscoop en het opnemen van een XRF-spectrum kost tijd. Gemiddeld werden in één uur 5 foto's door de microscoop gemaakt. Een XRF-spectrum maken van één punt van een tekening kostte 20-25 minuten.¹⁷⁹

- Montage van de tekeningen voor XRF-spectroscopie

De tekening werd gemonteerd op een bord, afgedekt met een groot vel Melinex folie (dikte 0,1 mm). In het bord waren een aantal gaten (diameter 30 mm.) aangebracht. Het te onderzoeken deel van een tekening werd boven een gat gepositioneerd. Door deze opstelling was er achter de tekening zo weinig mogelijk ander materiaal, dat een extra XRF signaal zou kunnen geven, aanwezig.

Met behulp van een aantal balkjes van aluminium werd het folie op de randen van het passepartout van de tekening geklemd (fig. AIII.1.A). In het folie waren een aantal gaten (diameter 10 mm.) aangebracht. Om de XRF Tracer te kunnen positioneren was op het folie bij elk gat een kruislijn getekend, waarvan het snijpunt in het centrum van het gat viel (fig. AIII.1.B).



Fig. AIII.1 Montage van de tekening.

A: bord met kleminrichting; B: Gat in het folie met kruislijnen voor positionering.

Het bord werd op een statief geplaatst (fig. AIII.2.A). De Tracer werd met behulp van een ander statief zo gepositioneerd, dat het centrum van het uittreevenster samenviel met het snijpunt van de kruislijnen (fig. AIII.2.B). Op de kop van de Tracer zijn daarvoor ook markeringen aangebracht (fig. AIII.2B). De Tracer kon zo worden gepositioneerd met een nauwkeurigheid van 1-2 mm. Het met röntgenstraling te onderzoeken deel (afmetingen: hoogte 3 mm en breedte 4 mm) ligt dan centraal in de in het folie uitgesneden cirkel (fig. AIII.1.B).

¹⁷⁹ In totaal is aan microscopische observatie ongeveer 40 uur besteed. Hierin werden ongeveer 200 opnamen gemaakt. Het aantal opgenomen XRF spectra is ongeveer 100. Deze zijn verzameld in ongeveer 30 uur. Transport, opstellen en bestuderen van de apparatuur en interpreteren van de waarnemingen zijn hierin niet meegenomen; dit heeft vooral voor de XRF Tracer zeer veel tijd gekost.

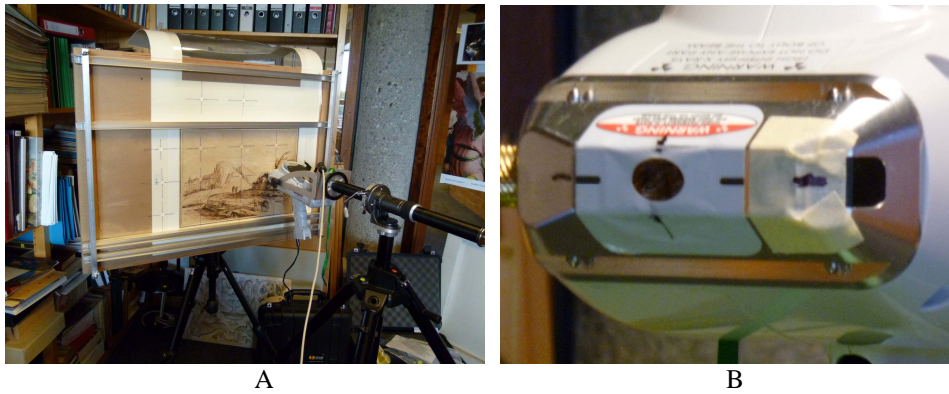


Fig AIII.2 Positionering van de Tracer.

De afstand tussen de tekening en de voorzijde van de Tracer was minimaal 0,1 mm (dikte van de folie) en meestal kleiner dan 0,5 mm.

- Opnemen en bewerken van de spectra.

De Bruker Tracer werd bestuurd met behulp van een laptop, met specifieke software van de fabrikant van het apparaat. De XRF-spectra werden geanalyseerd met de Bruker applicaties S1PXRF en SPECTRA ARTAX (versie 7.2.1.1). Hiermee kunnen de aanwezige elementen worden geïdentificeerd. Ook kan een maat voor de concentratie van een element worden bepaald door het aantal pulsen in een spectrum te tellen.

Fig. AIII.3 geeft een voorbeeld. Hier zijn twee spectra weergegeven. Het eerste spectrum (blauw) is opgenomen op een (vrijwel) leeg gebied van de tekening. Dit spectrum geeft dus de achtergrondstraling van het papier en de door het instrument zelf gegenereerde signalen.¹⁸⁰ Dit is de 'blanco' waarneming. Het tweede spectrum (rood) komt van een gebied waar inkt is aangebracht. Het verschil van deze twee spectra geeft de elementen, die in de inkt aanwezig zijn. Dit verschillenspectrum is met behulp van de gebruikte software te bepalen. De pieken van Ca, Fe, Ni, Cu en Zn zijn hier gemarkeerd. De twee pieken tussen 2 en 4 keV zijn resp. S en K. Het verschil in piekhoogte tussen inkt en achtergrond is een maat voor de concentratie van het betreffende element. Voor Fe is de piekhoogte ongeveer 160.000 pulsen ('counts') en de achtergrond ongeveer 20.000 pulsen. Het netto signaal van Fe is dus ongeveer 140.000. Met behulp van de software is het aantal pulsen met een nauwkeurigheid van één puls te bepalen.¹⁸¹

¹⁸⁰ In dit spectrum zijn naast Ca van het papier ook Fe, Ni en Cu waarneembaar. Deze signalen worden gegenereerd door materiaal in het instrument

¹⁸¹ Het verschil tussen het signaal van de inkt en de achtergrond is in dit geval zeer groot. De meeste waarnemingen geven veel tot zeer veel lagere waarden. Het aantal pulsen in het relevante spectrum komt dan in de buurt van de achtergrondwaarde en daardoor is de nauwkeurigheid meestal beduidend lager dan in dit voorbeeld.

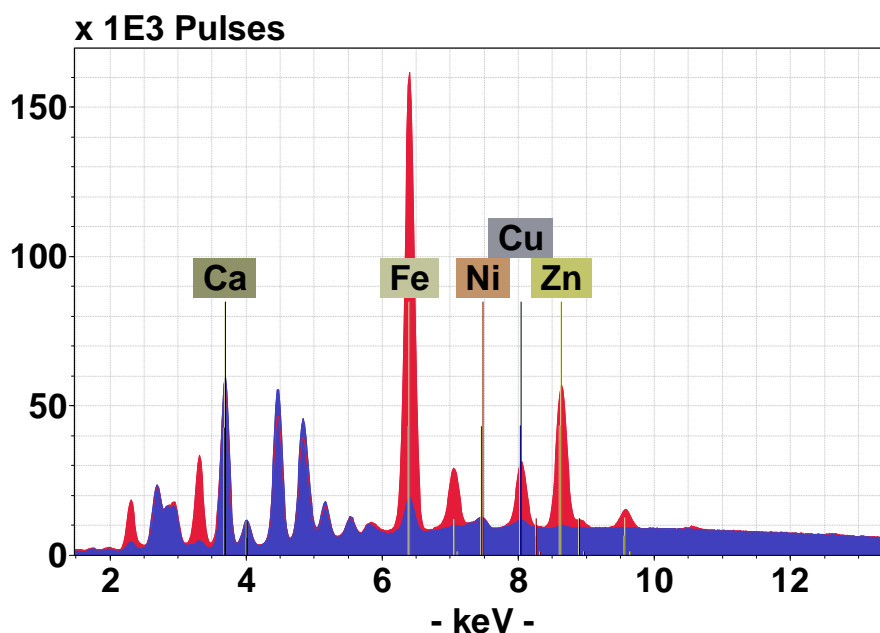


Fig. AIII.3 XRF-spectrum van de ijzergalnootinkt op een tekening van Guercino (Inv.nr. AW 691). Op de horizontale as is het XRF energieniveau (in keV) uitgezet, vertikaal is het aantal getelde pulsen x 1000, uitgezet. Blauw: blanco papier; Rood: inkt.

- Stralingsbelasting van de tekeningen.

We kunnen de stralingsbelasting karakteriseren door het gebruikte elektrische vermogen per mm^2 .¹⁸² In het onderzoek met de Bruker Tracer is het aan de röntgenbuis toegevoerde elektrische vermogen $40 \times 10^3 \times 16 \times 10^{-6} = 0,640 \text{ W}$. Het bestraalde oppervlak is een ellips met een hoogte van 3 mm en een breedte van 4 mm. Het totale oppervlak is dus ongeveer 10 mm^2 . Het gebruikte elektrische vermogen per mm^2 is $0,064 \text{ W/mm}^2$. De acquisitietijd was 300 seconden.

Ter vergelijking kunnen we stralingsbelasting van het onderzoek in het British Museum met de Bruker Artax nemen.¹⁸³ Het gebruikte elektrische vermogen is daar 40 W en het bestraalde oppervlak is $0,3 \text{ mm}^2$ (spotdiameter 0,6 mm).¹⁸⁴ Het elektrisch vermogen per mm^2 is dus 125 W/mm^2 . De acquisitietijden varieerden van 100 sec tot 1800 sec. (voor metaalstift).

De stralingsbelasting tijdens de experimenten in het British Museum is dus ongeveer 2000 maal hoger geweest dan bij het huidige onderzoek met de Bruker Tracer.¹⁸⁵

In het British Museum is de kans op beschadiging van tekeningen uitvoerig getest en vastgesteld dat dit bij het daar gebruikte stralingsniveau is uitgesloten. Daar de hier beschreven experimenten met een beduidend lager stralingsniveau zijn uitgevoerd, kunnen we met zekerheid aannemen dat in deze experimenten geen beschadiging van de tekeningen kan zijn opgetreden.

¹⁸² Slechts een klein deel van dit vermogen wordt in röntgenstraling omgezet, het grootste deel wordt omgezet in warmte in de buis.

¹⁸³ Ambers 2010, p. 120

¹⁸⁴ Ook werd een nog kleinere spot met diameter 0,2 mm gebruikt. Hierbij is het bestraalde oppervlak 10 x kleiner. In dat geval is de stralingsbelasting dus 10 x hoger dan de hier berekende waarde.

¹⁸⁵ De kleinere afmetingen van de spot wordt bij de Bruker Artax bereikt door een speciaal systeem. Het is waarschijnlijk dat hierdoor relatief minder energie op het te onderzoeken monster komt. De hier berekende factor 2000 kan dus wat lager zijn, maar zal naar schatting niet beneden 200 komen.

Appendix IV. Een model experiment

Om een schatting te kunnen maken van de samenstelling van de loodstift die gebruikt is voor de bladen PK 2379 en 2380, is een model experiment uitgevoerd.

Er werden daarvoor drie XRF-spectra geanalyseerd (fig. IV.1):

1. Een spectrum van een massieve staaf lood-tin soldeer, bestaande uit 60% Sn en 40% Pb.
2. Een spectrum van de lijnen die met deze staaf op papier zijn gemaakt.
3. Een spectrum van de getekende lijn op blad PK 2380 (zie tabel 5.2.1, punt 6).

Van alle spectra werd de verhouding van het aantal counts van de $K\alpha$ -lijn van Sn (25,3 keV) en de $L\alpha$ -lijn van Pb (10,5 keV) bepaald.

Voor de massieve staaf soldeer is de verhouding van het aantal counts Sn/Pb gelijk aan 0,09 (spectrum 1). Voor de strepen op papier is dit 0,01 (spectrum 2).¹⁸⁶ Wanneer we deze laatste verhouding naar ratio omzetten voor een stift met 67% Pb en 33% Sn, te weten de verhouding die Cennini voorschrijft, dan zou het verhoudingsgetal van de Sn/Pb-counts gelijk 0,003 moeten zijn.¹⁸⁷

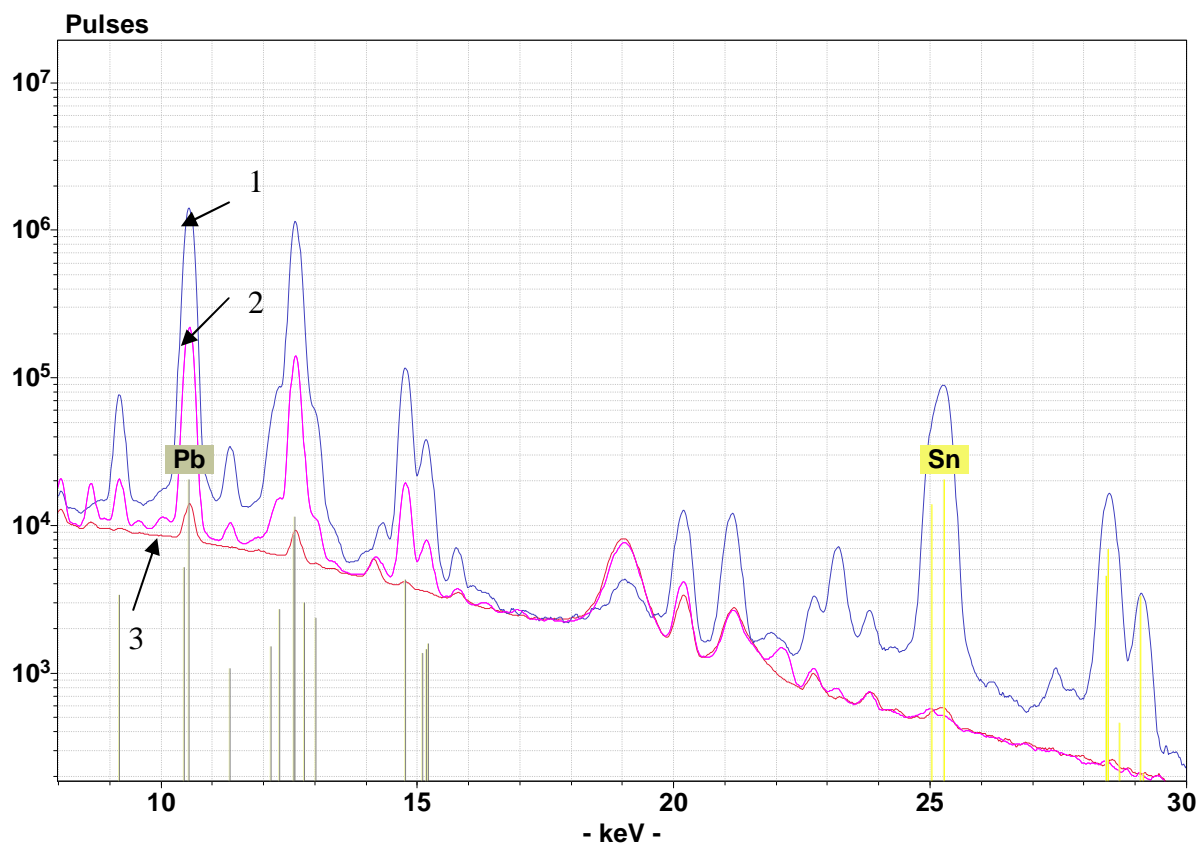


Fig IV.1 XRF-spectra:

- 1 (blauw): massieve staaf soldeer; 2 (rood): strepen met deze staaf gemaakt op papier;
3 (groen): getekende lijn op blad PK 2380 (zie tabel 5.2.1, punt 6).

¹⁸⁶ Het verschil tussen de meting aan het massieve materiaal en de strepen die ermee op papier zijn gemaakt is niet verklaard. Waarnemingen gedaan tijdens het onderzoek in het British Museum tonen hetzelfde beeld. In een model experiment met een Pb/Sn stift werd in de stift zelf 0,25 als verhouding van de Sn en Pb-counts gevonden, terwijl in de hiermee getekende lijnen deze verhouding 0,05 was (Tanimoto 2009-1, table 2, p. 113).

¹⁸⁷ Het Sn-percentages gaat van 60% naar 33%. Het aantal counts moet dus met $33/60 = 0,55$ worden vermenigvuldigd. Het Pb-percentages gaat van 40% naar 67%. Hier wordt het aantal counts dus groter, namelijk een factor $67/40 = 1,67$. De Sn/Pb-countverhouding zou dus $0,55/1,67 = 0,33$ maal kleiner worden. Dit betekent dat deze verhouding $0,01 \times 0,33 = 0,003$ zou moeten worden.

Op de tekening van Fillipino Lippi (punt 6 uit tabel 5.2.1) is het aantal counts 293×10^3 (spectrum 3). Voor de $K\alpha$ -lijn van Sn zou men ongeveer 1×10^3 counts verwachten, wanneer de samenstelling conform het recept van Cennini was. In het spectrum van punt 6 is op de plaats van de Sn $K\alpha$ -lijn echter een piekje met hoogte van ongeveer 100 tot 200 counts te zien. Dit betekent dat het percentage Sn in de getekende lijnen op deze tekening beduidend lager dan 33%, ruw geschat minder dan 10 % zou zijn.¹⁸⁸

¹⁸⁸ Dit roept weer nieuwe vragen op die hier niet beantwoord kunnen worden. Waarom zou er ook in dit geval geen behoorlijk verschil tussen samenstelling van de stift zelf en de daarmee getekende lijn kunnen zijn? Waarom werden dan in de onderzoeken in het Louvre op de getekende lijnen toch Sn/Pb-verhoudingen tussen 0,3 en 0,6 gemeten (noot 145 in 5.2)? Een mogelijk idee voor verder onderzoek van de techniek van het tekenen met metaalstift.

Verantwoording van de illustraties

Bij alle figuren en tabellen die uit andere publicaties zijn overgenomen is de oorspronkelijke publicatie vermeld. Alle andere illustraties zijn foto's, die door de auteur met een digitale camera of door de microscoop gemaakt zijn. De afbeeldingen van de XRF-spectra zijn gemaakt met de software van de leverancier van de spectrometer, Bruker.

Lijst van gebruikte chemische symbolen

H	waterstof
C	koolstof
N	stikstof
O	zuurstof
Al	aluminium
Si	silicium
P	fosfor
S	zwavel
K	kalium
Ca	calcium
Ti	titanium
Cr	chroom
Mn	mangaan
Fe	ijzer
Ni	nikkel
Cu	koper
Zn	zink
Ag	zilver
Sn	tin
Ba	barium
Au	goud
Hg	kwik
Pb	lood

Literatuur

Aibéo, Cristina L., Stien Goffin, Olivier Schalm, Geert van der Snickt, Nathalie Laquière, Peter Eyskens, Koen Janssens, 'Micro-Raman analysis for the identification of pigments from 19th and 20th century paintings', *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (2008), pp. 1091–1098.

Ainsworth, Maryan W. (ed.), *Man, Myth and Sensual Pleasures, Jan Gossart's Renaissance*, tent. cat. New York (Metropolitan Museum of Art) 2010.

Ambers, Janet, Catherine Higgitt, David Saunders, *Italian Renaissance Drawings, technical examination and analysis*, London 2010.

Ames-Lewis, Francis, *Drawing in Early Renaissance Italy*, New Haven/Londen 2000.

Bagni, Prisco, *Il Guercino e il suo falsario, I disegno di paesaggio*, Bologna 1985.

Beckhoff, B., B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff (Eds.), *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Berlin/Heidelberg 2006.

Bell, Ian M., Robin J.H. Clark, Peter J. Gibbs, 'Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~1850 AD)', *Spectrochimica Acta A* 53 (1997), pp. 2159-2179.

Berge-Gerbaud, M. van, Duval, A., Guichamaud, H. and James, C., 'Bistre, encre metallogallique, sepia, encre au carbone? Tentative de caractérisation de ces encres anciennes', *Techne: La revue du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)* 22 (2005), pp. 38-44.

Bicchieri, M., Monti, M., Piantania, G. and Sodo, A., 'All that is iron-ink is not always iron-gall!', *Journal of Raman Spectrometry* 39(8) (2008), pp. 1074-1078.

Bicchieri, M., Monti, M., Piantania, G., Sodo, A. and Tanasi, M.T., 'Inside the parchment', in: *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem, Israel, 25-30 May 2008*. www.ndt.net/article/art2008/papers/140Bicchieri.pdf (geraadpleegd op 6-8-2010).

Bonifazzi, C. et al., 'A scanning device for VIS–NIR multispectral imaging of paintings', *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 10 (2008).

Bronk, H., S. Röhrs, A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, H.-E. Gorny, A. Herold, U. Waldschläger, 'ArtTAX – a new mobile spectrometer for energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects', *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 371 (2001), pp. 307–316.

Brunetti, B. G., Mauro Matteini, C. Miliani, L. Pezzati and D. Pinna, 'MOLAB, a Mobile Laboratory for In Situ Non-Invasive Studies in Arts and Archaeology', in: Johann Nimmrichter, Wolfgang Kautek and Manfred Schreiner (eds.), *Lasers in the Conservation of Artworks, Springer Proceedings in Physics* Volume 116 (2007), pp. 453-460.

Bruni, S., V. Guglielmi, 'Applications of a Compact Portable Raman Spectrometer for the Field Analysis of Pigments in Works of Art', in: Johann Nimmrichter, Wolfgang Kautek and Manfred Schreiner (eds.), *Lasers in the Conservation of Artworks, Springer Proceedings in Physics*, Volume 116 (2007), pp. 407-414.

Bruni, s., S. Caglio, V. Guglielmi, G. Poldi, 'The joined use of n.i. spectroscopic analyses – FTIR, Raman, visible Reflectance Spectrometry and EDXRF – to study drawings and illuminated manuscripts', *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 92 (2008), pp. 103-108.

Budnar, Miloš, Jure Simčič, Zdravko Rupnik, Mitja Uršič, Primož Pelicon, Jana Kolar, Matija Strlič, 'In-air PIXE set-up for automatic analysis of historical document inks', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219–220 (2004), pp. 41–47.

Burandt, J., 'An investigation toward the Identification of traditional drawing inks', *The Book and Paper Annual* 13 (1994), p. 9-16.

Burgio, L. and Clark, R.J.H., 'Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation.', *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57 (2001), pp. 1491-1521.

Burnstock, Aviva, Elizabeth Reissner, Clare Richardson, Klaas Jan van den Berg, 'Analysis of inorganic materials from paintings and watercolours by Paul Cézanne from the Courtauld Gallery using two methods of non-invasive portable XRF with light microscopy and sem/edx spectroscopy', *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008*. www.ndt.net/search/docs.php3?MainSource=65 (geraadpleegd op 11-9-2010)

Chapman, Hugo, Marizia Faietti, *Fra Angelico to Leonardo. Italian Renaissance Drawings*, tent. cat. London (British Museum) 2010.

Cennini, Cennino, *Het handboek van de Kunstenaar. Il Libro dell'Arte. Vertaald naar de Italiaanse en Engelse edities door Hendrik van den Bossche en Hilde Theuns*, Amsterdam/Antwerpen 2001.

Colbourne, Jane, 'A survey of methods used in the technical examination and analysis of brown inks', in: Brown, A. Jean E. (ed.), *The Iron Gall Ink Meeting: 4-5 September 2000, the University of Northumbria Newcastle-upon-Tyne: Postprints*, Newcastle-upon-Tyne 2000, pp. 37-45.

Conigliello, Lucilla, *Ligozzi*, Paris 2005.

Dahm, Kristi, 'The stylus revealed: A metal point identification study of fifteenth- and sixteenth-century Italian drawings in the Metropolitan Museum of Art', *The Paper Conservator* 28 (2004), pp. 75-86.

Desnica, V. et al, 'Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trski Vrh Church in Croatia', *Applied Physics A, materials science & processing A* 92 (2008), pp. 19-23.

Dietz, Georg Josef, *Die Zeichentechnik Matthias Grünewalds. Untersuchung am Bestand des Kupferstichkabinetts Berlin*, München 2007.

Dran, Jean-Claude, 'Accelerators in Art', In: *Particle Accelerators for Medicine and Industry, Pruhonice, Czech Republic, 9 - 17 May 2001*. Internet: <http://cas.web.cern.ch/cas/Proc-Unpubl/Pruhonice.htm> (geraadpleegd op 23-8-2010).

Dran, Jean-Claude, Joseph Salomon, Thomas Calligaro, Philippe Walter, 'Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219-220 (2004), pp. 7-15.

Duval, A., 'PIXE analysis of metal point drawings', in: *6th International Conference on Non-destructive Testing, Micro analytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Works of Art, Rome, May 17 th - 20 th 1999*, pp. 1007-1022.

Duval, A., H. Guicharnaud, J.C. Dran, 'Particle induced X-ray emission: a valuable tool for the analysis of metalpoint drawings', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* B226 (2004), pp. 60-74.

Edwards, Howell G.M., John M. Chalmers, *Raman spectroscopy in archaeology and art history*, Cambridge 2005. kopie op [Google Books](http://books.google.nl/books?id=W2cSkEsWbSkC&pg=PR4&lpg=PP1#v=onepage&q&f=false), geraadpleegd op 9-9-2010: <http://books.google.nl/books?id=W2cSkEsWbSkC&pg=PR4&lpg=PP1#v=onepage&q&f=false>)

Gelder, J.J. de, *Honderd tekeningen van oude meesters in het prentenkabinet der Rijksuniversiteit te Leiden*, Rotterdam 1920.

Hahn, O. W. Malzer, B. Kanngießner, B. Beckhoff, 'Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry', *X-Ray Spectrometry* 33 (2004), pp. 234–239.

Havermans, John, Hadeel Abdul Aziz, Hans Scholten, 'Non Destructive Detection of Iron Gall Inks by Means of Multispectral Imaging. Part 2: Application on Original Objects Affected with Iron-Gall-Ink Corrosion', *Restaurator* 24 (2003), pp. 88-94.

Hunter, Dard, *Papermaking. The History and Technique of an Ancient Craft*, New York 1947.

Hutter, Heribert, *Die Handzeichnung, Entwicklung, Technik, Eigenart*, Wien 1966.

James, Carlo, Caroline Corrigan, Marie Christine Enshaian, Marie Rose Greca, *Old master Prints and Drawings, a guide to preservation and conservation*, Amsterdam 1997.

Ketelsen, Thomas, Ina Reiche, Olaf Simon, Silke Merchel, 'New information on Jan van Eyck's portrait drawing in Dresden', *The Burlington Magazine* 147 (2005), pp. 170-175.

Ketelsen, Thomas und Uta Neidhardt (Eds.), *Das Geheimnis des Jan van Eyck. Die frühen niederländischen Zeichnungen und Gemälde in Dresden*, Dresden 2005.

Koschatzky, Walter, *Die Kunst der Zeichnung, Technik, Geschichte, Meisterwerke*. Salzburg 1977.

Krekel, Christoph, 'The Chemistry of Historical Iron Gall Inks', *International Journal of Forensic Document Examiners* 5 (1999), pp. 54-58.

Kwakkelstein, Michael W., 'Fillipino Lippi en Sandro Boticelli, Fragmenten van een studieblad, circa 1472', in Bartelings, Nelke, Bram de Klerck, Eric Jan Sluijter (red.), *Uit het Leidse Prentenkabinet. Over tekeningen, prenten en foto's, bij het afscheid van Anton Boschloo*, Leiden 2001, pp. 15-18.

Lee, Alana S., Vincent Otieno-Alego, Dudley C. Creagh, 'Identification of iron-gall inks with near-infrared Raman microspectroscopy', *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (2008), pp. 1079–1084.

Lugt, F, et al., *Italiaanse tekeningen in Nederlands bezit*, tent. cat. Parijs (Institut Néerlandais), Rotterdam (Museum Boymans van Beuningen), Haarlem (Teylers Museum) 1962, cat. nr. 46.

Malzer, Wolfgang, Oliver Hahn, Birgit Kanngiesser, 'A fingerprint model for inhomogeneous ink paper layer systems measured with X-ray Fluorescence Analysis', *X-ray spectrometry* 33 (2004), pp. 229-233.

Meder J., *Das Büchlein vom Silbersteft*, Wien 1909.

Meder, Joseph, *Die Handzeichnung, ihre Technik und Entwicklung*, Wien 1923.

Mielke, H., *Pieter Bruegel: Die Zeichnungen*, Turnhout 1996.

Milota, Petra et al, 'PIXE measurements of Renaissance silverpoint drawings at VERA', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008), pp. 2279–2285.

- Mommsen, H., Th. Beier, H. Dittmann, D. Heimermann, A. Hein, A. Rosenberg, 'X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation on the inks and papers of incunabula', *Archaeometry* 38 (1996), pp. 347-357.
- Montalbano, L., and Migliori, A., 'The preparation of grounds of Italian drawings from the 14th to the 16th century - A contribution to the study of the technique and to the analysis of materials', *Techne :La Centre de Recherche et de Restauration des Musees de France (C2RMF)* 22 (2005), pp.16-20.
- Orenstein, N., M. Sellink et al., *Pieter Breugel the Elder: Drawings and prints*, tent. cat. Rotterdam (Museum Boymans van Beumingen) New York (The Metropolitan Museum of Art) 2001.
- Pagès-Camagna, S., A. Duval, H.J. Guicharnaud, 'Study of Gustave Moreau's black drawings: identification of the graphic materials by Raman microspectrometry and PIXE', *Journal of Raman Spectroscopy* 35 (2004), 628-632.
- Pinna, Daniela, Monica Galeotti, Rocco Mazzeo (Eds.), *Scientific Examination for the Investigation of Paintings. A Handbook for Conservator-restorers*, Firenze 2009.
- Ravaud, E., 'Radiographie par electrons secondaires et radiographie X a basse tension: Deux techniques meconnues pour l'etude des papiers', *Techne: La Centre de Recherche et de Restauration des Musees de France (C2RMF)* 22 (2005), pp. 9-15.
- Reiche, I. et al., 'Non-destructive investigations of Dürer's silver point drawings by PIXE and SR-XRF', in: *Art 2002 - 7th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage, Antwerp, Belgium* (2002), p. 82-90.
- Reiche, I., et al., 'Following the traces of Albrecht Dürer: analysis of silverpoint drawings by spatially resolved synchrotron induced X-ray fluorescence analysis', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* B226 (2004), pp. 83-91.
- Reiche, I. et al., 'Spatially resolved synchrotron-induced X-ray fluorescence analysis of metal point drawings and their mysterious inscriptions', *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004), pp. 1657- 1662.
- Reiche, Ina et al., 'Alc ich xan. Zum zeichnerischen Kalkül Jan van Eycks', in: Ketelsen, Thomas und Uta Neidhardt (Eds.), *Das Geheimnis des Jan van Eyck. Die frühen niederländischen Zeichnungen und Gemälde in Dresden*, Dresden 2005, pp. 8-13.
- Reiche, I., M. Radtke, A. Berger, W. Görner, S. Merchel, H. Riesemeier, H. Bevers, 'Spatially resolved synchrotron radiation induced X-ray fluorescence analyses of rare Rembrandt silverpoint drawings', *Applied Physics A* 83 (2006), pp. 169-173.
- Reiche, I., A. Berger, A. Duval, H. Guicharnaud, S. Merchel, M. Radtke, D. Schäfer and R. Simon, 'SY-XRF study of Hans Baldung Grien silverpoint drawings and the silver stylus from the Karlsruhe sketchbook', *X-Ray Spectrometry* 36 (2007), pp. 173-177.
- Rosi, Francesca, Aviva Burnstock, Klaas Jan Van den Berg, Costanza Milianni, Brunetto G. Brunetti, Antonio Sgamellotti, 'A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials' *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71 (2009), pp. 1655-1662.
- Sellink, Manfred, *Bruegel. The complete paintings, drawings and prints*, Gent 2007.

Senvaitiene, J., Beganskiene, A., Kareiva, A., 'Spectroscopic evaluation and characterization of different historical writing inks', *Vibrational Spectroscopy* 37 (2005), pp. 61–67.

Snickt, G van der, W. de Nolf, B. Vekemans, K. Janssens, 'μ-XRF/μ-RS vs. SR μ-XRD for pigment identification in illuminated manuscripts', *Applied Physics, materials science & processing* A 92 (2008), pp. 59–68.

Stephenson, Jonathan, *Materialen en technieken voor de kunstschilder*, De Bilt 1994.

Tanimoto, Satako, Giovanni Verri, 'A note on the Examination of Silverpoint Drawings by Near-Infrared Reflectography', *Studies in Conservation* 54 (2009), pp. 106-116.

Tanimoto, S., Verri, G., Saunders, D., Chapman, H., Rayner, J. and Bescoby, J., 'Technical examination and analysis of Andrea Mantegna's *Virtus Combusta*', in: M. Menu and E. Ravand (eds.), *Techne (hors-serie 2009): The painting techniques of Andrea Mantegna (La technique picturale d'Andrea Mantegna)*, Centre de recherche et de restauration des musees de France, Paris 2009, pp. 35-40.

Trentelman, Karen, Michel Bouchard, Monica Ganio, Carole Namowicz, Catherine Schmidt Patterson and Marc Walton, 'The examination of works of art using in situ XRF line and area scans', *X-Ray Spectrometry* 39 (2010), pp. 159–166.

Tuyll van Serooskerken, Carel van, *Guercino (1591-1666), drawings from Dutch collections*, tent. cat. 's-Gravenhage (Teylers Museum, Haarlem) 1991.

Verri, Giovanni, Catia Clementi, Daniela Comelli, Sharon Cather, Francesca Pique, 'Correction of Ultraviolet-Induced Fluorescence Spectra for the Examination of Polychromy', *Applied Spectroscopy* 62 (2008), pp. 1295-1302.

Vodopivec, Jedert, Milos Budnar, 'Analysis of Iron Gall Ink by PIXE', in: Brown, A. Jean E. (ed.), *The Iron Gall Ink Meeting: 4-5 September 2000, the University of Northumbria Newcastle-upon-Tyne: Postprints*, Newcastle-upon-Tyne 2000, pp. 47-52.

Watrous, James, *The Craft of Old-Master Drawings*, Madison, Wisconsin 1957.

Wunderlich, C.H., 'Geschichte und Chemie der Eisengallustinte - Rezepte, Reaktionen und Schadwirkungen', *Restauero* 100 (1994), p. 414-421.

Zucchiatti, A., A.Climent-Font, O.Enguita, M.T.Fernandez-Jimenez, G.Finaldi, C.Garrido, J.M.Matillas, 'PIXE analysis of Italian ink drawings of the XVI century', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240 (2005), pp. 520 –526.

Dankwoord

Mijn dank aan allen die bij het vergaren van materiaal voor deze scriptie en bij de uitvoering van het experimentele onderzoek hebben meegewerkt.

Gert Jan, natuurlijk is alles begonnen met de vraag die jij stelde. Daarmee opende je voor mij de mogelijkheid om mijn vroegere vak, de technische natuurkunde, op een heel ander gebied, de kunstgeschiedenis, te gebruiken. Ook de contacten die je legde waren onmisbaar.

Jef, ik ben dagenlang op jouw kamer in Leiden met microscoop en XRF apparaat bezig geweest. Nooit maakte je de indruk dat ik je stoorde, hoewel ik dat natuurlijk wel deed. Je vertrouwde mij de tekeningen toe en het idee om eens naar de tekening van Brueghel te kijken kwam van jou.

Joris, naast tekeningen is apparatuur voor dit soort onderzoek nodig en daarvoor zorgde jij. Je stelde geld voor de aankoop van een stereomicroscoop beschikbaar en gaf me de XRF spectrometer (Bruker Tracer) een aantal weken te leen.

Karolien, jij was zo vriendelijk om namens de Universiteit Utrecht deze scriptie mede te beoordelen.

Verder dank aan: Janet Ambers en Satako Tanimoto (British Museum); Roland Huguenin (ICN); Marja Stijkel (Rijksmuseum); Willemien Anaf, Matthias Alfeld en Frederik Vanmeert (Universiteit van Antwerpen); Erik Peekstok (TU-Delft); Hugo Ernst en Diederik Ellerbroek (Bruker Nederland).

Het Centre of Arts and Archeological Sciences (CAAS) van de Universiteit Leiden en de Technische Universiteit Delft vergoedde een groot deel van de gemaakte reiskosten.

Last but not least mijn echtgenote Els. Jij corrigeerde mijn gedachtesprongen en zorgde ervoor dat mijn - soms wat te veel door de technische natuurkunde besmette - uitleg werd omgezet in een begrijpelijk verhaal.