

Undersökningsmetoder

Materialteknisk undersökning av medeltida muralt måleri

Sammanställt av Elin Lundmark, Camera Picta konservering och Misa Asp Konservator
Misa Asp AB

Innehåll

Terminologi	2
Teknisk fotografering	2
Apparatur	2
Genomförande i fält	3
Efterarbetning och dess syfte	4
Teoretisk referensram	4
Fysiska prover, provtagning och provhantering	5
Fysiska prover, analys	6
Fältmikroskop	6
RAÄ fluorescensmikroskop	6
SEM	6
Bindemedel, proteiner	6
Bindemedel olja	6

Terminologi

Där råder i dagsläget ingen samsyn i branschen kring hur det som visar sig vid UV undersökningar ska benämnas. Terminologin är inte enhetlig. De ljusfenomen vi ser och dokumenterar är troligast fluorescens. Det behövs dock en spektrometer för att säkert säga att så är fallet varför fenomenet bör kallas "luminiscens". Ett mer heltäckande begrepp som inte antyder att man mätt något man inte mätt. Vi benämner det vi ser för UV-luminiscens (UVL) i rapport över undersökningar utförda i Härnevi kyrka. Övriga rapporter inom projektet sammanställdes innan denna terminologiska förvirring konstaterades och reddes ut, varför fenomenet i övriga rapporter benämns fluorescens. I text nedan vilken beskriver teknisk fotografering används termen fluorescens eftersom det är så leverantören av filter formulerar sig. I vissa fall har "fluorescens" satts inom citationstecken i stället för att bytas ut mot UVL.

Teknisk fotografering

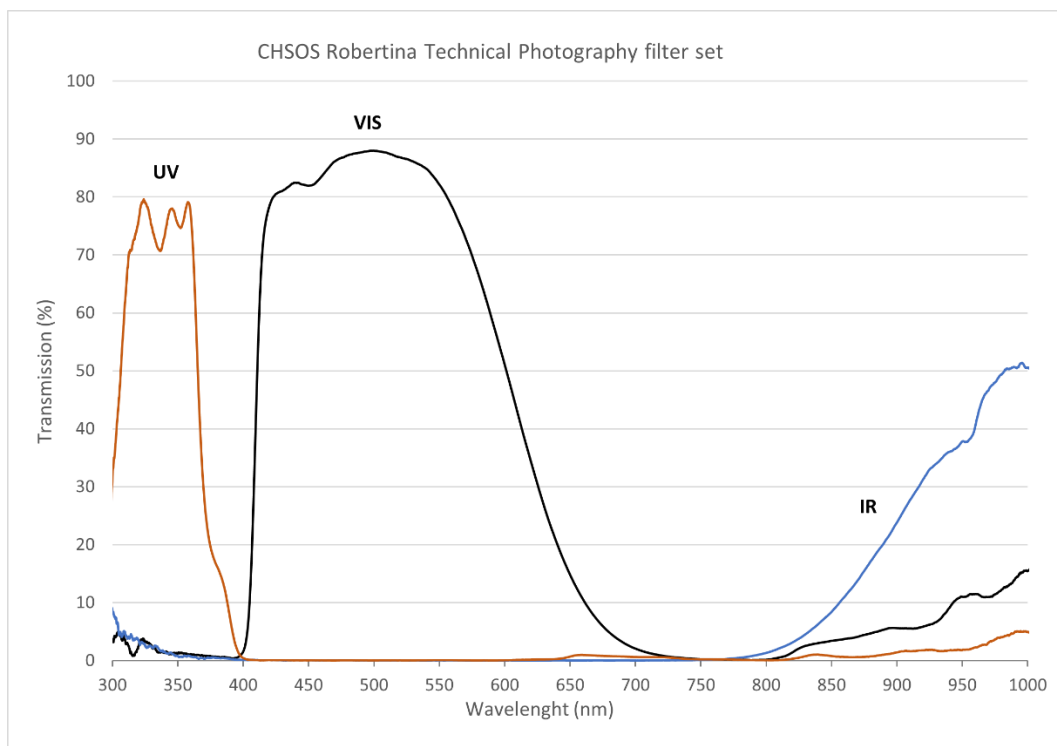
Metoden innebär att objektet dokumenteras systematiskt med hjälp av fotografering under olika typer av belysning. Kameran har modifierats för att kunna registrera ljusets hela spektra, "fullspektra". Inför fotografering utrustas den med filter för att kunna registrera bilder med ett valt, begränsat, område av ljusets våglängder. Fotograferingen har gjorts i påfallande visuellt ljus "VIS", i släpljus "RAK" (raking light). UV reflektans "UVR", UV fluorescens "UVF" och infrarött "IR".

Apparatur

- Kamera: Digital Nikon D 600 med ett AF Nikkor 50mm objektiv. Modifierad till "fullspektra", känslig för våglängder ca 360-1000 nm
- UV lampa: Våglängd 315 - 400 nm. "UVA-Spot 400/T Blacklight Large area UV lamp" Använd till UV tillsammans med vis filter för UVR, tillsammans med uv filter för UVR
- Halogen lampa, äldre modell "byggglampa". Används till VIS, RAK, IR.
- Filter: Filterset "Robertina" från Cultural Heritage Science Open Source CHSOS¹ som består av UV, VIS respektive IR filter.

Filter	Beskrivning
VIS	Tillåter strålning i, för mänskliga ögon synligt spektra att passera genom filtret. Används vid fotografering i vanligt ljus samt vid dokumentation av UV Fluorescens vid belysning med UV lampa.
UV	Tillåter endast ultraviolett, UV strålning att passera genom filtret. Används för att dokumentera UV reflektans vid belysning med UV lampa. I UV reflektans kan vissa pigment bli mer tydliga.
IR	Tillåter endast infraröd, IR strålning att passera genom filtret i den del av spektrat som ligger över 900 nm. Detta är den del av spektrat som ligger längst bort inom de gränser som en vanlig kamera fortfarande kan detektera. Filtret används för att dokumentera underliggande lager eller exempelvis underteckningar eftersom vissa pigment i denna del av IR spektrat vid belysning med en halogenlampa blir mer transparenta. Halogenlampan utgör källan till IR strålning.

¹ <https://chsopensource.org/technical-photography-filters-set>



I Härnevi och Kumla kyrkor har teknisk fotografering under UV-ljus (UVF) genomförts i samarbete med konservator Katharina Heiling. Den utrustning som har använts är Camera Canon EOS 60D med filter Gelatinspärfilter från Kodak modell Wratten 2E. UV belysningen har erhållits med ”UVA-Spot 400/T Blacklight Large area UV lamp” med en våglängd mellan 315-400 nm.

Fältnikroskop

En ytterligare icke förstörande metod för att undersöka målningarna i fält, har varit att använda ett fältnikroskop modell Dino Lite Edge AM7115MT-FUW. Tillverkarens information: Mikroskopet har två typer av LED-lampor som kan växla mellan vitt ljus och UV-ljus. UV LED-lamporna är nära UV-LED-lampor med ett spektrum på 375 nm. Mikroskopet har en förstöringskapacitet från 20-220x och en 5 MP kantsensor. Mikroskopet ansluts till en dator via USB. Med mikroskopet kan många olika fenomen studeras på mycket nära håll i både VIS, RAK och UVF och bidrar på så vis till ytterligare teknisk fotografering fast på en mikroskopisk skala. Användandet av mikroskop minskar även behovet av att ta fysiska prover eftersom redan existerande brottkanter och liknande kan studeras med mikroskopet och ge information om lageruppbyggnad samt i viss mån även information om olika typer av pigment och bindemedel. Mikroskopet används även till att dokumentera provplatser vid provtagning.

Genomförande i fält

Undersökningarna kräver mörkläggning varför undersökningarna har genomförts under dygnets mörka timmar eller, när möjligt, genom att dagsljus avskärmats med hjälp av mörkläggningsgardiner. Apparaturen har riggats så att fotograferingen praktiskt kunnat genomföras så smidigt som möjligt. Kameran monteras på stativ med valt utsnitt i sökaren. Praktiska omständigheter har styrt möjligheterna. De olika belysningarna är handhållna och byts varefter liksom kamerans filter. Fotograferingen har gjorts i påfallande visuellt ljus ”VIS”, i släpljus ”RAK”, med halogenbelysning för IR respektive UV belysning för UVF och UVR.

Efterarbetning och dess syfte

Bilder bearbetas först i RAW format i Camera Raw, sedan utförs kompletterande redigering i Adobe Photoshop. Exakt samma bearbetning har inte gjorts på samtliga bilder men texten nedan ger en generell uppfattning om vad som gjorts med bilderna.

Inom konserveringsdokumentation är det inte brukligt att redigera fotografier i det fall de skall visa sådant som exempelvis före och efter konservering eftersom det kan ge en missvisande bild av resultatet. Vid teknisk fotografering är syftet med fotograferingen att tydliggöra olika fenomen som är detekterbara i olika delar av ljusets spektra. Det handlar alltså inte om dokumentation utan om att tydliggöra information. Därför redigeras bilderna till att så tydligt som möjligt visa det eller de fenomen som är intressanta i just den bilden och för det syfte i vilket fotograferingen har utförts. Det finns även rent praktiska anledningar till att redigera vissa av de tekniska fotografierna. Bilder som tas med IR och UV filter blir rödtonade och det mänskliga ögat har svårt att urskilja kontraster i rött. Därför konverteras alltid dessa bilder till svartvitt där kontrasterna blir lättare att urskilja. Vid fotografering i UV ljus med VIS filter blir bilderna väldigt lila vilket inte utgör ”fluorescens” i sig utan är färgen på UV ljuset. För att göra ”fluorescenser” i bilden tydligare redigeras en del av den lila tonen bort.

VIS

För dessa bilder har det oftast varit tillräckligt med automatisk vitbalans och mindre justering av kontrast och exponering i RAW. Detsamma gäller för VIS i släp. ”Dehaze” i Camera Raw har även använts men med måtta.

IR/UVR

Samtliga av dessa bilder har först gjorts svartvita i Camera raw, sedan justeras kontrast och exponering. Kompletterande justering av skugga/ljus samt av mörka och ljusa partier för att i möjligaste mån lyfta fram motiv och linjer har även utförts. ”Dehaze” i Camera Raw har även använts men med måtta.

UVE

Vitbalans har justerats i Camera Raw för att minimera lila slöjor i bilden. Justering av kontrast och exponering samt av mörka och ljusa partier för att i möjligaste mån lyfta fram motiv och linjer har även utförts. I photoshop justeras färg ytterligare genom att Magenta kanalen isoleras i Selective colour och balanseras därmed efter dess komplementfärger för att bli mindre dominant. Liknande justering av färg görs även genom att isolera och hantera enbart blå och cyan. Detta med uppmärksamhet på att inte förlora de ”fluorescenser” som finns. Gula kanalen kan även väljas för att förstärka eventuella gula ”fluorescenser” i bilden.

Teoretisk referensram

Det finns en hel del forskning på hur olika material fluorescerar och hur de visar sig under fotografering i ljusets olika våglängder. För materialkategorin muralmåleri specifikt så har Getty Conservation Institute (GCI) publicerat värdefull forskning i form av ett omfattande arbete med kartläggning av organiska material i muralmåleri.² Även American Institute for Conservation (AIC) har bidragit med användbart verktyg genom att sammanställa publicerad information om olika materials UV ”fluorescenser” i en lista.³ En annan, fristående, forskare som bidragit med både forskning, utbildning, metod- och instrumentutveckling är Antonino Cosentino, ”Cultural Heritage Science Open Source” (CHSOS). Syftet är att tillgängliggöra tekniska undersökningsmetoder med tillräckligt hög teknisk standard men till så låg kostnad som möjligt, för privatpraktiserande konservatorer och museum med begränsade resurser.

² Piqué Francesca, Verri Giovanni; (Ed) Organic Materials in Wall Paintings, Getty Conservation Institute 2015.

³ AICCM Newsletter No. 137 March 2017: Summary over materials under UV light examination by Measday Daniell, Walker Charlotte, Pemberton Briony for Museum Victoria Conservation team.

Cosentinos arbete består bland annat av att utveckla metodologin kring teknisk fotografering, något han även håller kurser inom. Cosentino har också publicerat artiklar om sitt arbete där han genom teknisk fotografering dokumenterat olika bindemedels "fluorescenser" tillsammans med olika pigment samt inom olika tekniker.⁴

Fysiska prover, provtagning och provhantering

Denna undersökning har i första hand syftat till att undersöka ickeförstörande undersökningsmetoder, dess fördelar och dess begränsningar vid undersökning i fält av muralmåleri. Denna typ av undersökningar av muralmåleri är endast utförd i ett fåtal kyrkor. På grund av att teknisk fotografering är ett relativt utforskat verktyg för beskrivning och tolkning av muralt måleri har undersökningen kompletterats med fysiska prover från måleriet. För att på så sätt söka verifiera och bättre förstå de resultat som den tekniska undersökningen har gett.

Inför undersökningarna har tillstånd för provtagning erhållits från församling och Länsstyrelse. Där UV-luminiscens konstaterats i rimligt säkert bedömt ursprungliga material och detta material består av mera än enstaka fragment, har materialprov övervägts.

Provplatser dokumenteras med foto där platsen pekas ut för att identifiera dess läge. Mikroskopfoton med påfallande belysning, släpljus samt UV ljus tas av provplatsen för att dokumentera dess karaktär. Prover tas med ambitionen att få med samtliga skikt för att skiktvis kunna beskrivas och undersökas. Ibland saknas material från det underliggande putsskiktet, det sker ofta en separation mellan grundering och putsbruk vid provtagning.

I fält viks provmaterialet in i papperskuvert eller placeras i press i särskilda provburkar med membran som håller dem på plats, vilka märks med provnummer

Proverna har sedan gjutits in i en UV hårdande syntetharts, CEM 4000 Lightfix från Cloeren Technology GmbH och härdats i en UV kammare i enlighet med instruktioner från tillverkaren. Tillsammans med provet har även identifikationsnummer gjutits in. Proverna har efter härdning rengjorts i alkohol. Proverna har sedan slipats och polerats manuellt med slippapper i fraktionerna ca 200 till 20 000. De finaste fraktionerna av slippapper och polerpapper är av märket Micro Mesh. Slipningen kontrolleras kontinuerligt i mikroskop för att säkerställa att nivån av slipning blir enligt önskemål. Slipningen pågår tills önskvärt område på provet exponerats och samtliga skikt är synliga och avslutas med polering. Under och efter slipning används handskar vid hanteringen av proven för att minimera risken för kontaminering.

Vid tolkning av analysresultat finns en rad felkällor att förhålla sig till. Analysmetoderna kan ge oerhört detaljerade resultat. Men det är långt ifrån alltid som analyserna ger tydliga eller entydiga resultat. Ämnen som detekteras kan vara tillförda oavsiktligt redan från början. Rester av annan färg i penslar eller på paletter. Ämnen kan vara tillsatta av olika anledningar, exempelvis kan bly vara tillsatt som torkmedel eller som pigment. I den medeltida litteraturen finns många exempel på hur olika pigment ska förberedas, hur de sedan ska appliceras. Dessa inbegriper en rad organiska tillsatser. Där kan finnas material på ytor vilka hamnat där oavsiktligt eller som applicerats i samband med åtgärder, åtgärder kan vara odokumenterade. Där kan finnas rester av rengöringsmaterial. Ett aldrig överkalkat måleri har varit utsatt för många hundra år av omgivningspåverkan och eventuella åtgärder. Ett

⁴ Cosentino Antonino "Effects of Different Binders on Technical Photography and Infrared Reflectography of 54 Historical Pigments" International Journal of Conservation Science, 6 (3), 287-298, 2015.

överkalkat och sedan framtaget måleri har på ett sätt skyddats under en period men å andra sidan ofta förlorat av sitt material vid framtagning. Därtill ofta tolkats med tillförda material.

Fysiska prover, analys

Fältnikroskop

Det fältnikroskop som tidigare har beskrivits under rubriken ”Apparatur” kan även användas till att undersöka och dokumentera de snitt som har slipats. Proven dokumenteras i VIS och i UVF. För att erhålla klarare foton har proven fuktats med lacknafta innan fotografering.

RAÄ fluorescensmikroskop

Undersökning i mikroskop görs i påfallande belysning i olika våglängder (vanligt ljus och UV-ljus) samt användning av filterkuber för att fånga upp eventuell fluorescens i färgskikt. Mikroskop: Nikon Eclipse LV100ND. Kamera: Nikon Digital Sight 10. Metoden benämns som fluorescensmikroskopi i texten.

Om denna metod: Green longpass UV: Ljuset som tillåts passera excitationsfiltret och träffar provet är begränsat till området mellan 442-602 nanometer. Emissionsfiltret släpper sedan igenom alla våglängder över 496 nanometer. BlueLongpass UV: UV-ljuset som tillåts passera och träffar provet är begränsat till området mellan 347-402 nanometer, det så kallade excitations-intervallet. Det som fångas av kameran efter att ha passerat ett emissionsfilter (>435 nanometer=alla våglängder över 435nm = longpass).

Det är oklart om fluorescensmikroskopi på ingjutna snitt är en möjlig väg att dokumentera var i skikten fluorescens befinner sig. Metoden är under utveckling.

SEM

Svepelektronmikroskop används för att identifiera grundämnen. Ger mineraliska komponenter. Vid Riksantikvarieämbetets Kulturarvslaboratorie har grundämnesanalys, SEM utförts med instrument: JEOL JSM-IT500. Vid Stockholms Universitet, institutionen för materialkemi SEM utförts med instrument: Hitachi TM3000. Fil Dr. Kjell Jansson ha bistått vid hanteringen av utrustningen och i viss utsträckning vid tolkning av resultat.

Bindemedel, proteiner

För att söka svar på om organiska komponenter i form av proteiner finns närvarande och går att detektera. Bindemedelsanalyser, proteiner utförs med en Mass spectrometry nano-LC-ESI-Q-TOF vid Department of Biochemistry and Microbiology, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic. Av Ph.D. Stepanka Kuckova.

Bindemedel olja

För att söka svar på om organiska komponenter i form av olja/lipider finns närvarande och går att detektera. Bindemedelsanalyser, olja (lipider) utförs med GC-MS (gaskromatografi) vid Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale Università di Pisa. Av Dr. Ilaria Bonaduce,

PROVTABELL Prov 1-19 Härnevi kyrka

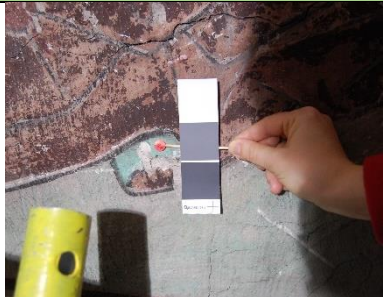
Relevanta analysrapporter:

- RAÄ-2019-2241 Instrumentrapport mikroskopi Nikon Eclipse LV100ND
- RAÄ-2019-2241 Härnevi 23,24,28 och 30 instrument report SEM-EDS
- RAÄ-2019-2241 kompletterande Instrumentrapport mikroskopi Nikon Eclipse LV100ND
- "Misa Asp proteins" 21. 12. 2022 in Prague Stepanka Kuckova, Ph.D.
- Scientific Report 23-01-2023 GCMS UNIPI Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Pisa – Italia, Ilaria Bonaduce

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
1			T1VSv Putsprov. Putssammansättning? Även pigment på ytan, grön mark. Fotot visar endast liten del av provet.

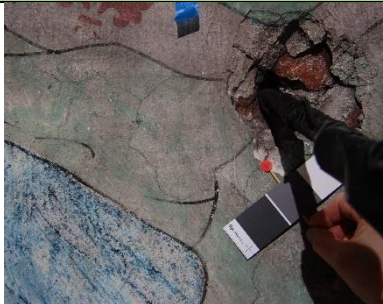
Utförd analys			
Teknisk fotografering	-		
Mikroskopering RAÄ	-		
SEM RAÄ	-		
SEM Sthlm univ M &E	-		
Bindemedelsanalys protein	-		

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 1
Putsprov. Även pigment på ytan, grön mark. Provet inte analyserat.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
2			T1KÖS. Nedre del dräkt av figur till höger. Troligen malakit. Inte undersökt i SEM.

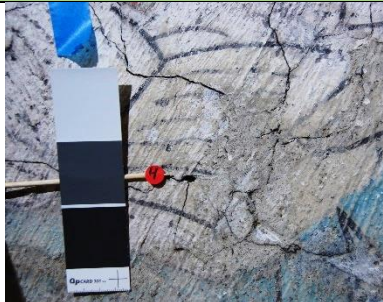
Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Något tunt på ytan av det gröna som verkar ha en fluorescens. Det verkar vara det som är mörkt. Smutsskikt? UV: Jfr nr 15 och 20. I övrigt ingen fluorescens.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys av hitintills utförd analys Härnevi 2
Dräkt, troligen malakit. Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt förutom trolig anomali/skräp på ytan

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
3			T1KVm. Del av yta föreställande gräs/markparti.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 3
Del av yta föreställande gräs/markparti.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
4			T1KNv. Bok. Väldigt tunt, blekt gult skikt överst. Överkalkning/slamning? Boken i sig är färglös utöver texten i svart.
UV 1138 KH			

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Ingen fluorescens i något av skikten.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analysv Härnevi 4
Bok Väldigt tunt, blekt gult skikt överst. Överkalkning/slamning? Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
5			T1KNv Från Marias klänning, blå. Provrest finns, tillräcklig för snitt.
UV 1138 KH			

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Ingen fluorescens i något av skikten.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

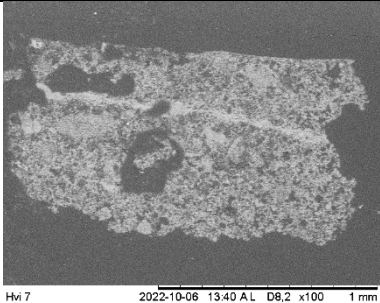
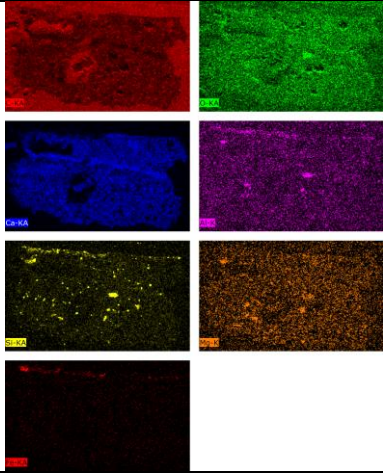
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 5
Från Marias klänning, blå. Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
6			T1VNv Rosa dräkt. Mikroskopering av stort omonterat prov. Tydliga fibrer i ytan, syns i mikroskop. Syns blå korn i också, lila?

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Färgskiktets rosa fluorescens synlig.		
SEM RAÄ		Härnevi 6 x 10 DF VIS Real Time EDF	
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein	Sample h6 does not contain any proteins.		

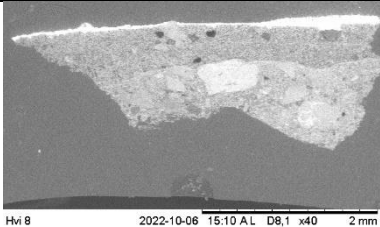
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 6
Rosa dräkt. Tydliga fibrer syns i mikroskop. Möjligen även blå inblandning, lila? Mikroskopering: färgskiktets rosa fluorescens synlig. Provet skickat för bindemedelsanalys, protein: Protein har inte kunnat detekteras.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
7			T1VÖn Röd slinga. Tydlig linje mellan puts och slamning. Karbonatiseringsgräns.

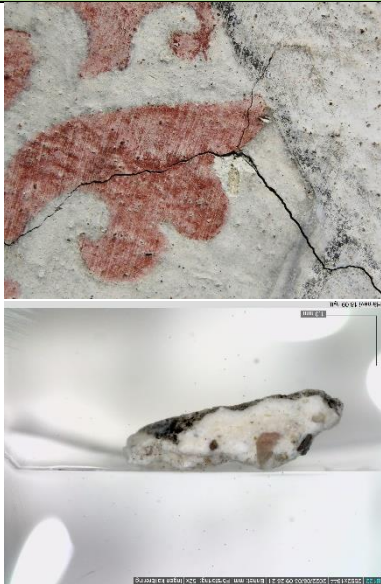
Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Ingen fluorescens i något av skikten. I/på ytan finns några ljusa spink som fluorescerar? I vart fall ljst. Anomali? (Är inte hållighet i provet.)		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E	Backscatter-bild visar att både över och under (tolkad som) karbonatiseringslinje är massan relativt lika, porös. Inte tydligt putsmaterial i undre. Kisel finns i några större korn i undre skiktet. Kisel, Aluminium och Järn är koncentrerade i ytskiktet/pigmentskiktet.	 Hvi 7 2022-10-06 13:40 AL D8.2 x100 1 mm	
Bindemedelsanalys protein			

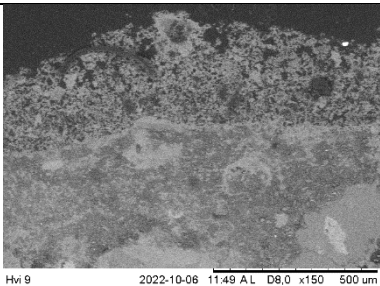
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 7
Röd slinga. Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt SEM: Både över och under (tolkad som) karbonatiseringsgräns är massan relativt lika, porös. Inte tydligt putsmaterial i undre. Järninnehåll i pigmentskiktet, även troligen koncentration av aluminium.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
8			T1RibbaNV. Prov med två synliga lager, ett orange och ett mera klarrött. Delvis oxiderat. Grund i flera skikt? Verkar troligt. Samt tydligt ”karbonatiseringsgräns”

Utförd analys			
Staining test vid University of Glasgow. Uppsats Elin Lundmark.	Resultat: ingen förekomst av protein. Oklart om metoden är tillförlitlig/tillräckligt precis.		
Mikroskopering RAÄ	Ingen fluorescens i något av skikten. Färgskikt: orange skikt (mönja) ligger underst, därpå ett skikt som bedöms vara en blandning av mönja och cinnober. Härnevi 8 x 10 DF VIS wet Real Time EDF		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E	Bilden är fransig i pigmentskiktet, analysen behöver en mer avancerad SEM för att tydliggöra skikten i ytan. Dock tydligt att det finns Pb och Hg i pigmentskiktet. Oklart om de är i blandning eller skiktvis. Grundens två skikt synliga. Karbonatiseringsgräns synlig. Hvi 8_Image(x40)		
Bindemedelsanalys protein			

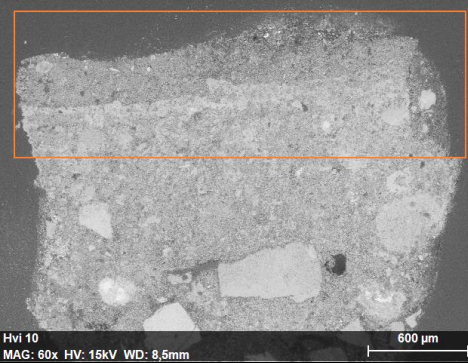
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 8
Rött, ribba med två synliga lager, ett orange och ett mera klarrött. Delvis oxiderat. Tydlig ”Karbonatiseringsgräns” mellan puts och grund. Möjligt att grundskiktet består av två lager. Antydning till förtätning mitt i detsamma. Tydligt (i mikroskopfoto RAÄ) att orange skikt (mönja) ligger underst. Därpå ett skikt som bedöms vara en blandning av mönja och cinnober. Dessa skikt är mycket väl sammanbundna med varandra och nedåt till grund. Troligen strukna tätt i tid. Jfr prov 12. ”Staining test” för protein gav ingen reaktion. Metoden ev. otillförlitlig.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
9			T1KNv Bakgrund med lite schablon. Med puts. Efter rengöring.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Ingen fluorescens i något av skikten. Det som i VIS ser gult ut är rödrosa i UV utan filter.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E	Tydlig "karbonatiseringsgräns". Angående frågan om där kan finnas krita i grunden kan vi inte vara säkra men grund har en porös, finkornig karaktär. "Karbonatiseringsgränsen" är tät och även putsen tät i massan. Ingen variation i svavelförekomst. (Ref: i Kumla prover är undre gräns för S sammanfallande med undre gräns för grund.)	 Hvi 9 2022-10-08 11:48 AL D6,0 x150 500 um	
Bindemedelsanalys protein	Sample h9 does not contain any proteins.		

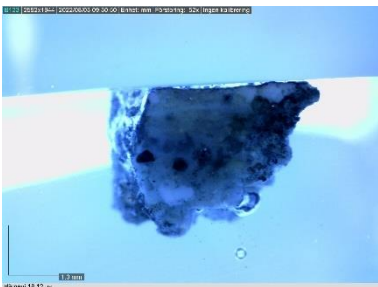
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 9
Bakgrund med lite schablon. Med puts. Efter rengöring.
Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt. Provet skickat för bindemedelanalys, protein: Protein har inte kunnat detekteras.

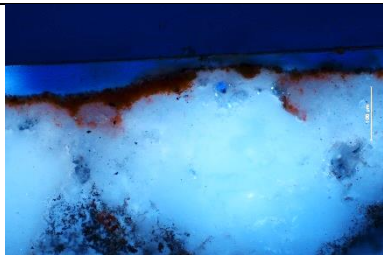
Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
10			T1KNv Maria i bebådelsen. Blå dräkt även med mörkblå rester, prov med puts. Mycket tunt skikt av färg i ytan. Karbonatiseringsgräns tydlig.

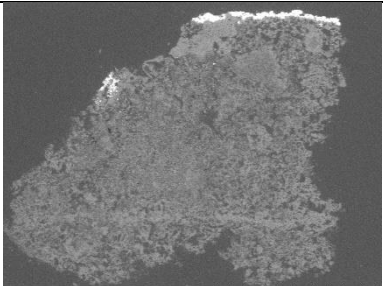
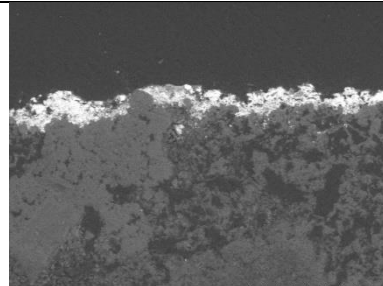
Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Ingen fluorescens i något av skikten.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M & E	Ingenting förutom Ca detekterat. Möjligen mera Al uppåt ytan. Troligen är färgskiktet så oerhört tunt att analysen behöver göras på enbart ytan.		
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 10 Maria i bebådelsen. Blå dräkt även med mörkblå rester, prov med puts. Tydlig karbonatiseringsgräns. Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt. SEM analys behöver göras om med kraftfullare instrument och avgränsat till yta.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
11			Provet kasserat.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
12	 	 	T1KNv Röd dräkt. Tyvär är troligen ingenting med från det oxiderade skikt som ställvis ramlat av. Däremot finns puts med.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	I VIS syns ett orange färgskikt med tomatröda korn på ytan. I UV ser det hela ganska rött ut. Övre röda kornen: svart i UV. Orange pigmentet ser ut att ha blött ut i underlaget. Märkligt	 Härnevi 12 x 20 DF VIS Real Time EDF	 Härnevi 12 UV blue longpass x20Real Time EDF
SEM RAÄ			

SEM Sthlm univ M &E	Tydlig "Karbonatiseringsgräns" mellan vad som verkar vara två lager grund. Tätare massa än vad vi sett annars men porösare delar finns. Nära bild är tagen i TM3000. Visar att det finns bly men också troligen cinnober som korn på ytan. Kan det ha varit bly med en numera oxiderad, avramlad cinnober. Möjligen även järn i högre koncentration i ytan. Vad gäller förekomst av krita är vi osäkra.	 Hvi 12 2022-10-06 15:41 AL D8,3 x150 500 um Hvi 12_Image(x150)	 Hvi 12 2022-10-06 15:48 AL D8,3 x600 100 um Hvi 12 a_Image(x600)
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 12

Röd dräkt. Tyvärr är troligen ingenting med från det oxiderade skikt som ställvis ramlat av. Däremot finns puts med.

Mikroskopering visade röd fluorescens i färgskikt. Färgskiktet innehåller bly men också cinnober som korn på ytan, svarta i UV. Jfr prov 8. Kan det ha varit bly med en numera oxiderad, avramlad cinnober. Möjligen även järn. Pigment ser ut att ha "blött" ut i underlaget. Vad gäller förekomst av krita är vi osäkra.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
13			T1KNv Blå dräkt, bit med puts. Nära lagning risk för retuschkontaminering. På mikroskopbilden kanske man kan ana små rester av fibrer? Tunt färgskikt. Grunden utan tydlig nedre gräns. ”karbonatiseringsgräns”.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein	contains collagens (animal glue/gelatine). contains milk proteins.		

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 13
Blå dräkt, bit med puts. Nära lagning risk för retuschkontaminering. På mikroskopbilden kanske man kan ana små rester av fibrer? Tunt färgskikt. Grunden utan tydlig nedre gräns. Provet skickat för bindemedelsanalys, protein: Både Collagen (djurlim/gelatin) och mjölkprotein har konstaterats.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
14			T1KVm Grön från markparti.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein	Sample h14 does not contain any proteins.		

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 14
Grön från markparti. Provet skickat för bindemedelsanalys, protein: Protein har inte kunnat detekteras.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
15	Foto saknas		T1KSö Ribba. Gröna slinga med puts. Inte analyserat i SEM.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Finns ett tunt skikt med tätare massa just under det gröna. Som att grund här är mycket tunn. UV: Jfr nr 2 och 20. Lite, lite som fluorescerar på ytan. Inte som i prov 2. I övrigt inget som fluorescerar i provet.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 15
Gröna slinga med puts. Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt förutom trolig anomali/skräp på ytan

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar	
16			T2KÖm. Röd från Marias dräkt, nedtill. UVF foto. Visar tydlig fluorescens i rosa ton.	
UV 1873 KH				

Utförd analys			
Jfr Elins protokoll CS1. Uppsats.	Resultat från Elins Lundmarks analyserade prov ”CS1” från samma område: krapp på ullsubstrat.		
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 16
Röd från Marias dräkt, nedtill. Krapp på ullsubstrat.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
17			T2KÖm blå dräkt. Putsbit, mycket lite blå kvar i område och på provbit. UVF foto. Möjligt att där finns en ljus fluorescens. Stor provbit, smulig, ej ingjuten. Inte analyserat.
UV 1873 KH			

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 17
Putsbit, mycket lite blå kvar i område och på provbit.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
18			T2KVm Grön/blå? hängande djävulen. Fragment invid konturlinje. Inte analyserat.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 18
Grön/blå? hängande djävulen. Fragment invid konturlinje. Inte analyserat.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
19		Mycket stor bit.	T2SÖ ribba. Bit från röd. Inte analyserat.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 19
Bit från röd ribba. Inte analyserat.

PROVTABELL Prov 20-38 Härnevi kyrka

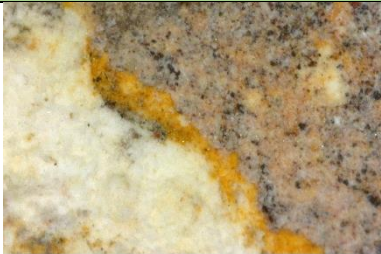
Relevanta analysrapporter:

- RAÄ-2019-2241 Instrumentrapport mikroskopi Nikon Eclipse LV100ND
- RAÄ-2019-2241 Härnevi 23,24,28 och 30 instrument report SEM-EDS
- RAÄ-2019-2241 kompletterande Instrumentrapport mikroskopi Nikon Eclipse LV100ND (1)
- "Misa Asp proteins" 21. 12. 2022 in Prague Stepanka Kuckova, Ph.D.
- Scientific Report 23-01-2023 GCMS UNIPi Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Pisa – Italia, Ilaria Bonaduce

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
20			T1NÖ Grön slinga. Gröna prov som tidigare analyserats för protein. Kumla 2017:2 från grön vinge (ingen grundämnesanalys utförd). Protein: mjölk, växt. Kumla 2017:22 från grön mark (ingen grundämnesanalys utförd). Protein: mjölk. Kumla 2017:38 från grön slinga (ingen grundämnesanalys utförd). Protein: ägg, majs, hud, kött

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	UV: Jfr nr 2 och 15. Inget som fluorescerar. Förutom något litet spink på/i ytan. Troligen förorening.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 20
Grön slinga. Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt. Området fluorescerar inte heller på plats. Karbonatiseringsgräns.

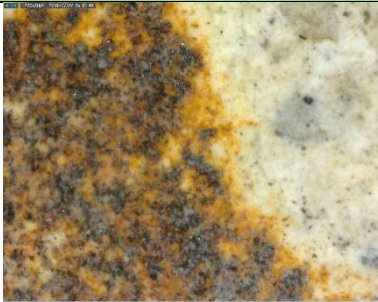
Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
21,			T2KVn Schablondräkt från plats med ”högdager” blytenngul(?), nu grå. UVF foto. Dessa grå ”högdagar” fluorescerar i en gul ton.
UV 1884 KH			

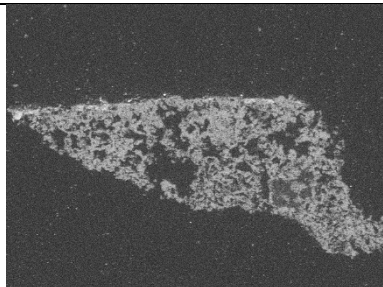
Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Möjligen att det övre skiktet har en viss fluorescens. I fält tolkat som oxiderad blytenngul. Underliggande färgskiktet ser röd ut i UV, bör vara bly eller järnhaltigt pigment. Jfr prov 24.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 21

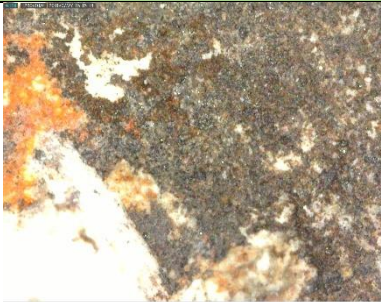
Schablondräkt från plats med ”högdager” blytenngul(?), nu grå.

Fluorescerar gult på plats. I fält tolkat som oxiderad blytenngul. Möjligen att det övre skiktet i snitt har en viss fluorescens. Underliggande färgskiktet ser röd ut i UV, bör vara bly eller järnhaltigt pigment. Jfr prov 24.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
22			T2KVn Schablondräkt, prov från mörk schablon.
UV	se ovan		

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E	Backscatterbild tagen. Tyder på att tyngre material kan vara närvarande i yttersta ytskiktet. Troligen finns här ockra med ett ovanliggande blyhaltigt pigment, i schabloner. Ingen grundämnesanalys utförd. Hvi 22_Image(x250)	 Hvi 22 2022-10-08 16:03 AL D8,3 x250 300 um	
Bindemedelsanalys Protein			

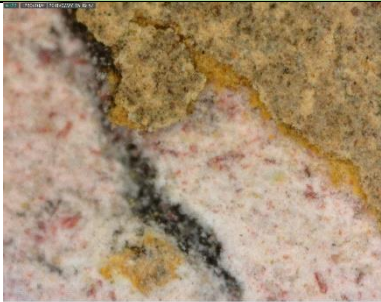
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 22
Schablondräkt, prov från mörk schablon. Troligen finns här ockra med ett ovanliggande blyhaltigt pigment, som schabloner. Ingen grundämnesanalys utförd.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
23			T2KVn Röd dräkt med oxiderad yta UVF foto på plats. Fluorescens, gul ton, i vart fall/tydligast i linjer/konturer (bortfall?).
UV 1882 KH			

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Ingen fluorescens i något av skikten. Snittet är ganska fult i ytan, slipsmul som fastnat. Färgskiktet är dock mörkt/rött i blå uv filter. Vi undersöker även med ett filter med smalare område av det blå – syns ingen skillnad, ingen fluorescens här heller. Även undersökt med ”gamla mikroskopet” hos RAÄ, ingen fluorescens detekterad med det heller.		
SEM RAÄ	Färgskiktet är blyhaltigt, blymönja		
SEM Sthlm univ M &E			

Bindemedelsanalys olja	Very similar sample “Eriksberg 3” but sample number 23 presents a minor relative content of lipids. In addition sample 23 contains also 2,5-Dibromobenzene-1,4-dicarboxylic acid, bis(trimethylsilyl) ester, which could possibly be ascribed to the presence of an organic dye/pigment. Från “Eriksberg 3” (Eriksbergs gamla kyrka Västergötland.): Shows the presence of a lipid material which is not oxidized: small amounts of dicarboxylic acids are found – products of oxidation of unsaturated fatty acids, and high amounts of the monounsaturated oleic acid and doubly unsaturated linoleic acid are detected in the chromatogram in addition to palmitic and stearic acid. These point to the presence of an oil of plant origin which is not oxidized as expected from a cured oil paint. The additional presence of phthalic acid, phloretic, acid, terephthalic acid, 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester, and diisooctyl adipate as found in sample 31, suggest the use of an alkyd resin also in this sample.
------------------------	---

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 23	
Röd dräkt med oxiderad yta. Ser ut som oxiderad blymönja. Tydlig fluorescens i fält. Mikroskopering visade ingen fluorescens i snitt. Dock en röd ton i färgskikt. Ingen grundämnesanalys utförd. Provet skickat för bindemedelsanalys, olja: Oljeanalys ger ett förbryllande resultat, förslagsvis alkyd. Att dra några tydliga slutsatser av detta är i dagsläget omöjligt. Möjligt att där finns något, för oss okänt, material som applicerats sekundärt. Analysarbetet kommer att fortsätta med prover från andra målerier. Möjligt att här redovisade resultat kommer att revideras. Enligt bindemedelsanalysen finns där möjligen närvaro av ett organiskt färgämne/pigment.	

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
24			T2KÖs Figur upptill, ovanlig dräkt. Troligen rosa med gul högdager och röd ”skuggning”(?). Ser ut som ullbaserad röd, troligtvis krapp i det undre skiktet UVF foto i fält: där rester av röda färgskiktet ligger i dagen syns en tydlig rosa fluorescens.
UV 1862 KH			

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Skiktföljd: på en tät, jämn grund ligger tre skikt. Underst ett blekt, ”glost” rödrosa skikt. Därpå ett tydligt gul och överst ett rött. Alla skikt väl sammanbundna med varandra. Det undre rödrosa ser, i VIS, ut som att det har färgat grunden. Osäker fluorescens.	 Härnevi 24 x 50 DF VIS wet Real Time EDF 2	

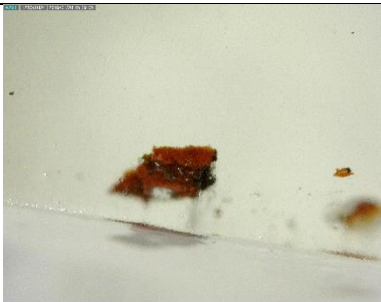
SEM RAÄ	SEM raä: Kan finnas coccoliter (krita) i grunden(osäkert). Inga tydliga signaler i det undre rödrosa skiktet (talar för att det är organiskt). Tydligt att järn finns i det mellanliggande färgskiktet. Med rimlig säkerhet även bly lokalt överst. Även tenn (mer osäkert) registrerat i detta övre skikt.		
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein	Sample h24 may contain collagens (animal glue/gelatine)		

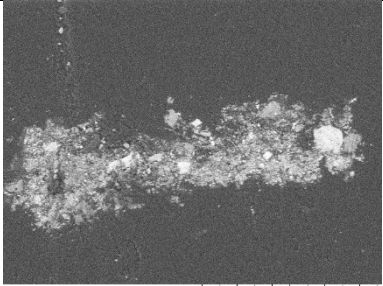
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 24

Ovanlig dräkt troligen rosa, med gul högdager och röd ”skuggning”(?).

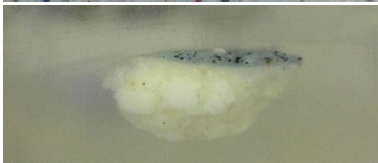
UVF foto i fält: där rester av röda färgskiktet ligger i dagen syns en tydlig rosa fluorescens. Skiktföljd: på en tät, jämn grund ligger tre skikt. Underst ett blekt, ”glost” rödrosa skikt. Därpå ett tydligt gul och överst ett rött. Alla skikt väl sammanbundna med varandra. Det undre rödrosa ser, i VIS, ut som att det har färgat grunden. Osäker fluorescens i snitt. Dräkten kan ha täckts i sin helhet med det organiska färgskiktet varefter ockra och även blyhaltigt pigment använts till skuggningar/högdagar.

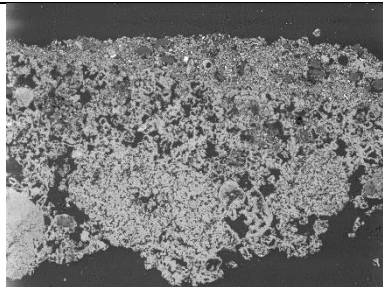
Provet skickat för bindemedelanalys, protein: Möjligt positivt resultat för collagen (djurlim/gelatin).

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
25			T2KNö rosa/gul mössa. Ytan fluorescerar inte tydligt i fält(?). Provet (snittet) har två skikt, ett tjockare djupt rött och ett mycket tunt orange skikt. Lite oklart vad som är upp och ned men av ytfoto att döma är det orange under det röda.
UV 1853 KH			

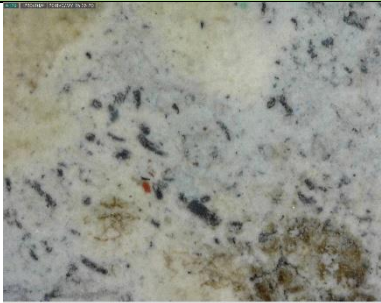
Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E	Inga tydliga skikt i provet. Järn är det enda rödfärgande mineral som förekommer. Även Si, Ca, A och S. Tolkas som rödockra. Hvi 25_Image(x400)		
Bindemedelsanalys Protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 25
Rosa/gul mössa. Ytan fluorescerar inte tydligt i fält(?). Provet har två skikt, ett tjockare djupt rött och ett mycket tunt orange skikt. I SEM syns bara ett skikt. Tolkat som rödockra. Möjligt att det tunna orange skiktet inte slipats fram ur gjutmassan.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
26		 	T2KSm figur åt väster. Ljusblå dräkt. Tyvänn mycket lite ev. fibrer i snittytan. Ser märkligt flagigt ut i mikroskop. Kasein? Troligt finns där även glest med röda fibrer. Mikroskopering är inte utförd.

Utförd analys			
Raman, FTIR, SEM	Gästkollega särskilt projekt Elin Lundmark 2019. Instrumentrapport finns som ref. Resultaten dock inte publicerade: ull och vejde, azurit. Där finns även glest med röda fibrer. Ingen slutsats dragen om denna röda förekomst, är det "skräp" eller kan det vara avsiktligt för att nå lila.		
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M & E	Troligen coccoliter (krita) på backscatter-bild Hvi_26a_2812. Tydligt i vart fall i övre skikt. .baf fil finns för "Härnevi 26b", enbart övre skiktet. Word-dok Hvi_26b finns. Förutom C, O och Ca finns rimligt tydliga kluster av Cu, Al, Si och S.		
Bindemedelsanalys Protein	Sample h26 contains plant proteins (probably from wheat) and no relevant animal proteins.		

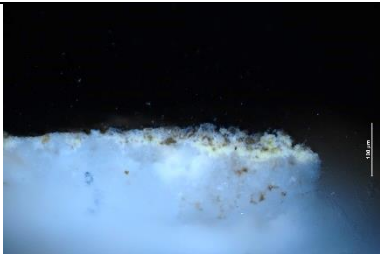
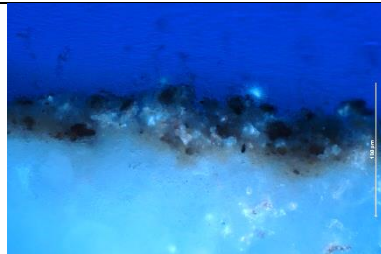
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 26
Ljusblå dräkt Färgskiktet innehåller dels ett blått organiskt färgämne, ull infärgad med vejde. Dels ett mineraliskt blått, azurit. Inte säkerställt men misstanke finns att även rött organiskt färgämne finns medvetet inblandat. Med en lila kulör som resultat. Här finns troligen krita (coccoliter) i grund, tydligt i vart fall i övre skikt. Provet skickat för bindemedelanalys, protein: Växtprotein förekommer, troligen från vete. Inga relevanta animaliska proteiner

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
27			T2KÖm, ljusblå dräkt. UVF foto i fält: ingen tydlig fluorescens i denna del av dräkt.
UV 1867 KH			

Utförd analys			
Gästkollega särskilt projekt Elin Lundmark 2019.	Slutlett från resultat prov 26: Ull och vejde, azurit. Där finns även glest med röda fibrer. Ingen slutsats dragen om denna röda förekomst, är det "skräp" eller kan det vara avsiktligt för att nå lila.		
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 27
Ljusblå dräkt. Slutlett från resultat prov 26: Färgskiktet innehåller dels ett blått organiskt färgämne, ull infärgad med vejde. Dels ett mineraliskt blått, azurit. Inte säkerställt men misstanke finns att även rött organiskt färgämne finns medvetet inblandat. Med en lila kulör som resultat.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
28			T2KSm figur åt väster. Gloria. Förefaller vara två skikt eller ett oxidskikt längst ut. Blek gul kulör i det undre skiktet. UVF i fält visar hur området fluorescerar i gul ton.
UV 1892 KH	 Verkar inte vara denna scen, figur högre upp, fotot visar dock den karaktäristiska fluorescensen i glorian.		

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Där finns röda pigment (relativt få) i detta (syns även på mikroskopfoton on site). Det blekt gula, undre skiktet närmast grund har en "krämig" karaktär. Skiktet där över har några större gula partiklar. Dessa partiklar lyser rosaröda i UV (utan filter) Svarta med blåfiltret. Bör vara blytenngul. Det undre skiktet, närmast grund är ljust rött med blåfilter. Alla skikt väl sammanbundna med varandra.	 Härnevi 28 x 20 DF VIS wet 2 Real Time EDF	 Härnevi 28 x 50 blue LP UV Real Time EDF. Svarta korn i pigmentiskt med blåfiltret. Rödaktigt skikt underst.

		 Härnevi 28 x 50 DF UV Real Time EDF (utan filter) Rosa ton i enskilda partiklar. Gula skiktets ljus kan vara just ett ljusfenomen, inte fluorescens(?).	 Härnevi 28 x 50 DF VIS Real Time EDF
SEM RAÄ	Tydligt bly och tenn i färgskiktet. Blytenngult.		
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein			
Bindemedelsanalys olja	Did not show the presence of lipids, resins and waxes, as signals detected were below the limit of detection/quantitation (LOD/LOQ) of the analytical procedure		

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 28

Gloria.

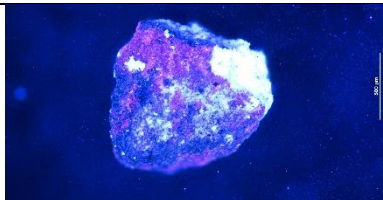
Förefaller vara två skikt eller ett med oxidering på ytan. Bör vara blytenngul. Märklig blekgul kulör i det undre skiktet. (jfr prover från Markas triumfbåge.) Där finns röda pigment (relativt få) i detta (syns även på mikroskopfoton on site). Blekgula, undre skiktet närmast grund har en ”krämig” karaktär. Skiktet där över har några större gula partiklar. Dessa partiklar lyser rosaröda i UV (utan filter) Svarta med blåfiltret. Det undre skiktet, närmast grund är ljust rött med blåfilter. Bör vara blytenngul där övre skiktet är oxiderat, det undre inte. Det rör sig troligen om ett och samma skikt. Inte otroligt att det förekommer gles inblandning av ytterligare pigment. Alla skikt väl sammanbundna med varandra. Provet skickat för bindemedelanalys, olja: Resultat från analys av oljeförekomst visar inga signaler möjliga att detektera eller kvantifiera. Kan bero på att provet varit för litet.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
29			T2KSm Duvans "själstrådar". Förefaller vara rött/orange med oxiderat ytskikt. Uppvisar inte fluorescens i fält.
	Se UV ovan. Linjerna fluorescerar inte i fält.		

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 29
Duvans "själstrådar". Förefaller vara rött/orange med oxiderat ytskikt. Ingen analys utförd.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
30			T2KÖm. Ovanligt välbevarad/oförändrad röd dräkt. UVF foto i fält visar hur den fluorescerar i gul ton. Med tanke på att dräkten har en mer röd än orange ton har tankarna gått till att cinnober kan finnas närvarande. Oklart om ett eller två skikt kom med i provet/snittet. Oklart om där finns flera skikt.
UV 1867 KH			

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	I kompletterande rapport från RAÄ syns fluorescens. Vi tittar även på ett oingjutet prov och kan då också se samma fluorescens.		
SEM RAÄ	Bly förekommer i färgskiktet.	Härnevi 30-1 x 5 DF VIS Real Time EDF 2	Härnevi 30-1 x 5 DF UV Real Time EDF 2
SEM Sthlm univ M & E			
Bindemedelsanalys protein			
Bindemedelsanalys olja	Did not show the presence of lipids, resins and waxes, as signals detected were below the limit of detection/quantitation (LOD/LOQ) of the analytical procedure		

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 30
Ovanligt välbevarad/oförändrad röd dräkt I kompletterande rapport från RAÄ syns rödtonad fluorescens. Vi tittar även på ett oingjutet prov och kan då också se samma fluorescens. Undersökning i SEM visar på förekomst av bly i färgskikt. Möjligt att det finns både cinnober och bly i färgskikt. Troligt att den ena ligger som täckande grund och den andra utnyttjats till skuggverkan/högdagrar. Provet skickat för bindemedelanalys, olja: Resultat från analys av oljeförekomst visar inga signaler möjliga att detektera eller kvantifiera. Kan bero på att provet varit för litet.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
31	Provplatsfoto verkar saknas  Exempel UVF foto med ”sorgkant”.		T2KSV ”Sorgkant” nära område målat med mönja. Möjligen olja som krupit ut utanför det pigmenterade området? Denna sorgkant fluorescerar inte i fält. Däremot gul fluorescens i dräkten.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ	Inget uppenbart fluorescerande i skikten.		
SEM RAÄ			
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein	Sample h31 contains plant proteins (probably from wheat).		
Bindemedelsanalys olja	Shows the presence of palmitic, azelaic and stearic acids above the detection limit. The relative content of azelaic over palmitic acid is around 0.3%. In the chromatogram several other compounds are clearly detected. In particular the detection of butanedioic acid, 2-butenedioic acid, phthalic acid, phloretic acid, terephthalic acid, 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester, hexanedioic acid, and diisooctyl adipate, together with the presence of a lipid material indicate the use of an alkyd resin as paint binder.		

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 31
”Sorgkant” nära område målat med mönja. Möjligen olja som krupit ut utanför det pigmenterade området? Denna sorgkant fluorescerar inte. Mikroskopering visade ingen fluorescens. Provet skickat för bindemedelsanalys, protein: Växtbaserat protein detekterat, troligen från vete. Kan detta vara rest från tidigare rengöring med deg? Provet skickat för bindemedelsanalys, olja: Oljeanalys ger ett förbryllande resultat vilket indikerar att alkyd använts som bindemedel. Att dra några tydliga slutsatser av detta är i dagsläget omöjligt. Möjligt att där finns något, för oss okänt, material som applicerats sekundärt. Analysarbetet kommer att fortsätta med prover från andra målerier. Möjligt att här redovisade resultat kommer att revideras.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
32	Provplatsfoto saknas.		T2VVn. Omhändertaget fragment.

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 32

Omhändertaget fragment. Ingen analys utförd.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
33			T2VNo pilaster. Snitt: rött skikt och tydlig ”karbonatiseringsgräns”.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ	x		
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 33

Pilaster

Snitt visar ett rött skikt och en tydlig ”karbonatiseringsgräns” mellan vad som bedöms som puts respektive grund, måleriets underlag. Ingen analys utförd.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
34			Osäkert om provet stämmer med fotoplatsen? Utgå?

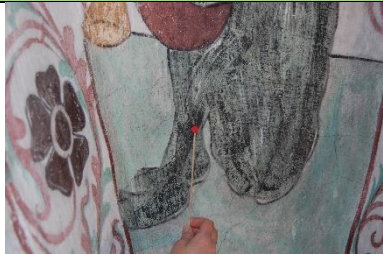
Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 34

Osäker provplats. Ingen analys utförd.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
35			Löst prov. Troligtvis någon slags variant av kimrök? Ser stålgrå/blå ut på ytan.

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 35

Troligtvis någon slags variant av kimrök? Ser stålgrå/blå ut på ytan. Ingen analys utförd.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
36			T1KVn. Svartgrönt skikt på säckpipeblåsande djävul.

Utförd analys			
Mikroskopering RAÄ			
SEM RAÄ	Finkornig porig massa i grunden. Möjligt att där finns coccoliter men inte helt säkert. Färgskiktet består av ett undre lager med bly (möjligen även tenn). Överst tydlig signal för koppar.		
SEM Sthlm univ M &E			
Bindemedelsanalys Protein			

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 36			
Svartgrönt skikt på säckpipeblåsande djävul. Finkornig porig massa i grunden. Möjligt att där finns coccoliter men inte helt säkert. Färgskiktet består av ett undre lager med bly (möjligen även tenn). Överst tydlig signal för koppar. Skulle kunna förklara detta lite udda grönsvarta färgskikt. Att i så fall en blymönja(?) eller annat blypigment målats som kroppsfärg med koppargröna delar alternativt koppargrönt ytskikt.			

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
37	Löst prov omhändertaget.		T2KSO Prov från ribba i svickel. Ingen analys utförd.

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys 37

Prov från ribba i svickel. Ingen analys utförd.

Nr	Plats/mikroskop/yta	Snitt/mikroskop/stubbe	Beskrivning/kommentar
38			T2KSO Prov från ribba i svickel. Opigmenterat.

Sammanfattande resultat av hitintills utförd analys Härnevi 38

Prov från ribba i svickel. Opigmenterat. Ingen analys utförd.

Datum 2022-10-20
Dnr RAÄ-2019-2241
Fyndnr NA
Löpnr
Handläggare Kathrin Hinrichs
Degerblad
Bilder Kathrin Hinrichs
Degerblad

Light microscopy instrument report

Samples

Description: Samples investigated were taken from mural paintings from Härnevi, Eriksberg, Kumla and Marka. Three references from Riksantikvarieämbetets pigment collection were also documented. Most samples had been embedded in CEM4000 Lightfix (Cloeren Technology GmbH) exposed to bluelight up to 60min, and manually grinded with sandpaper (grain 500-12000). A few samples were analysed unembedded. All of the samples (except those from the pigment collection) included the substrate and at least one layer of paint.

Colour: varied

Age: medieval

Material: mural paint, pigments with possible lime as binder

Point of analysis. Locations, where samples were taken are described in sampling data sheets from each of the churches included in this project.

Purpose

The goal of investigating the samples was to check for fluorescence that could be detected in-situ with UV-illumination.

Method

Samples were investigated without coverslides in appropriate magnification. Documentation included exposure to normal light (VIS) and UV-light (UV) through LED-illumination, combined with blue and green longpass filtercubes. The blue longpass filter (Chroma AT UV/D LP) has an excitation at 375/28nm and emission from 435nm. The green longpass filter (GFP-30LP-B) has an excitation at 472/30nm with an emission from 496nm. Images captured in ND2- and TIFF-format were saved to the LIDA server at the Swedish National Heritage Board. Images were improved using the automatic smart correction function in photoshop and then saved as JPAG-files to be used in this report. For details on magnification and light-exposure see the sampleoverview (page 3).

Riksantikvarieämbetet
Artillerigatan 33
Box 1114
621 22 Visby
Tel 08-5191 8000
E-post registrator@raa.se
Hemsida www.raa.se
Org.nr 202100-1090

Light microscopy instrument parameters

Microscope: Nikon Eclipse LV100ND

Camera fitted on microscope: Nikon Digital Sight 10

- ☒ Reflected light
- ☐ Transmitted light
- ☒ Darkfield
- ☐ Brightfield
- ☒ Cool LED pE-300 white (fluorescence)
- ☐ Semrock DAPI 5060C (Blue bandpass filter)
- ☒ Semrock GFP-30LP-B (Green longpass filter)
- ☐ Semrock GFP-3035D
- ☒ Chroma AT UV/D LP (Blue longpass filter)
- ☐ Polariser adapter for cross-polarised light
- ☐ Retardation plate
- ☐ Compensator
- ☐ Bertrand lens
- ☐ Chelsea filter
- ☐ Wave plate

Sampleoverview

origin	Sample nr	embedded	unembedded	VIS x5	VIS x10	VIS x20	VIS x50	UV DF	Blue LP	Green LP	Fig number and page number
Härnevi											
	2	x		x	x	x	x		x10, x20, x50	x10,x20,x50	1-4, 4
	3	x		x	x			x10	x10,x50	x10,x50	5-11, 5
	4	x		x	x			x10		x10	12-16, 6
	5	x		x	x			x5,x10	x5,x10	x5,x10	17-25,7-8
	6	x		x	x			x5,x10	x5,x10	x5,x10	26-33, 9
	7	x				x*		x20	x20	x20	34-38, 10
	8	x		x*	x*			x10	x10	x10,x20	39-45, 11
	9	x		x				x5	x5	x5	46-49, 12
	10	x		x	x			x10	x10	x10	50-54, 13
	12	x				x		x20		x20	55-58, 14
											59-69, 15-16
	15	x		x	x	x		x10	x10,x20	x10,x20	
	20	x		x	x	x		x10	x10,x20	x10,x20	70-77, 17
	21	x			x	x*				x50	78-82, 18
	23	x			x	x*	x	x40**	x50	x50	83-89, 19
	24	x			x	x*	x*	x50	x50	x50	90-97, 20
	28	x			x	x*	x	x50	x50	x50	98-105, 21
	30-1		x	x				x5	x5	x5	106-109, 22
	30-2		x	x				x5	x5,x20, x50	x5, x50	110-113, 22
	31	x		x							114, 23
RAÄ:s pigment reference collection											115-122, 23-24
	Red lead		x	x				x5	x5		
	leadtinyyellow		x	x				x5	x5		
	vermilion		x	x				x5			
Eriksberg	3		x	x				x5	x5	x5	123-126, 24
Kumla	11	x		x	x			x10	x10		127-130, 25
	41	x				x*		x20	x20	x20	131-135, 25
Marka	22-1	x				x*				x20	136-138, 26
	22-4	x			x	x*	x		x50		139-143, 26

* wetted with white spirit

**investigated with NIKON Optiphot equipped with Nikon DS Fi2 camera

Results

Härnevi 2



Fig 1: VIS DF x10



Fig 2: VIS DF x50



Fig 3: UV blue longpass x50

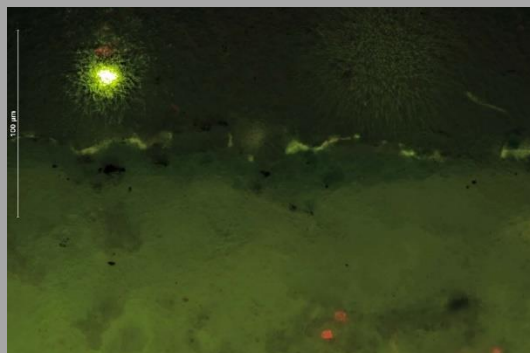


Fig 4: UV green longpass x50

Härnevi 3



Fig 5: VIS DF x5



Fig 6: VIS DF x10

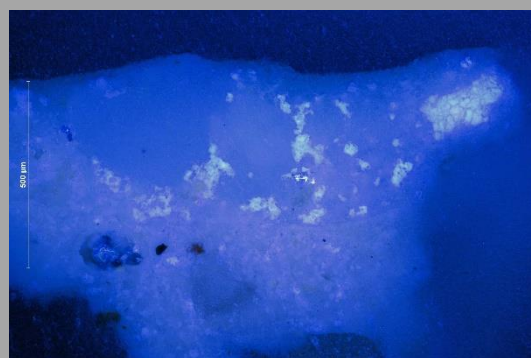


Fig 7: UV DF x10

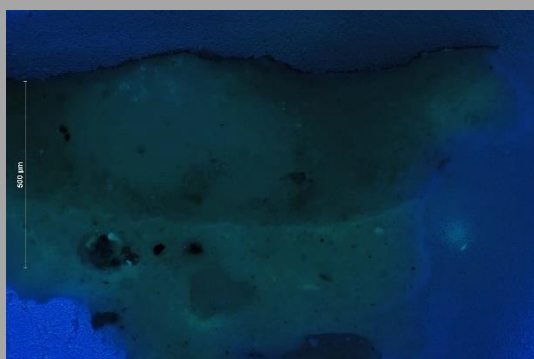


Fig 8: UV Blue longpass x10

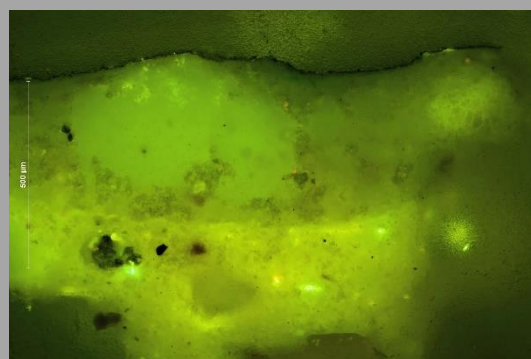


Fig 9: UV green longpass x10



Fig 10: UV blue longpass x50

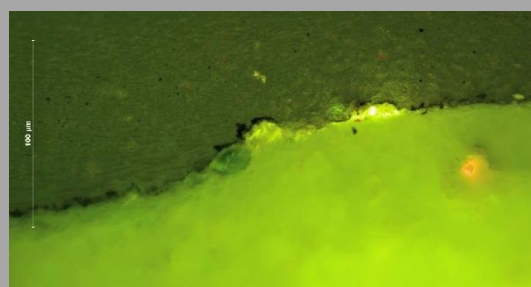


Fig 11: UV green longpass x50

Härnevi 4



Fig 12: VIS DF x5



Fig 13: VIS DF x10



Fig 14: UV DF x10



Fig 15: UV blue longpass x10

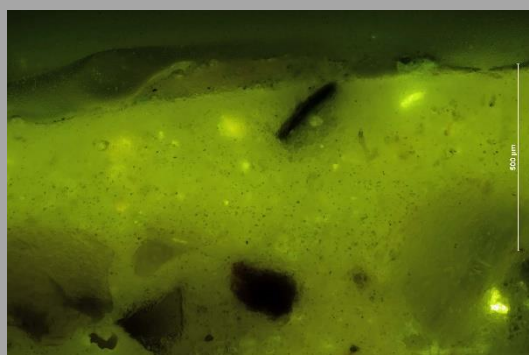


Fig 16: UV green longpass

Härnevi 5



Fig 17: VIS DF x5



Fig 18: VIS DF x5 after further grinding



Fig 19: VIS DF x10 after further grinding

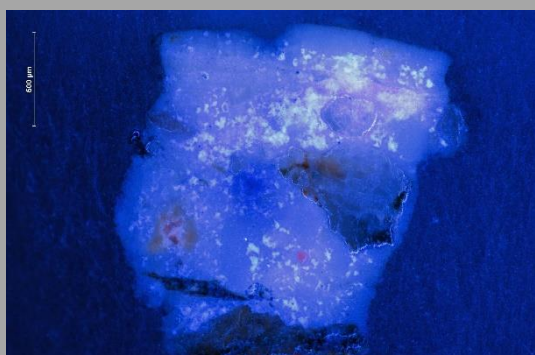


Fig 20: UV DF x5

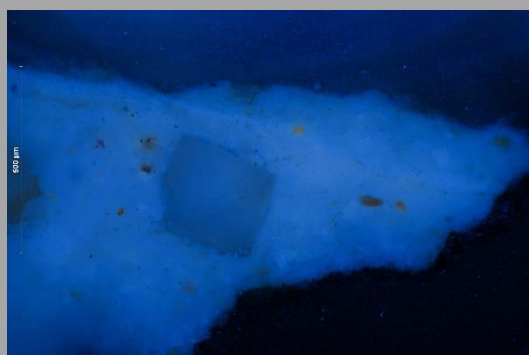


Fig 21: UV DF x10 after further grinding

Härnevi 5



Fig 22: UV blue longpass x5



Fig 23: UV blue longpass x10 after further grinding

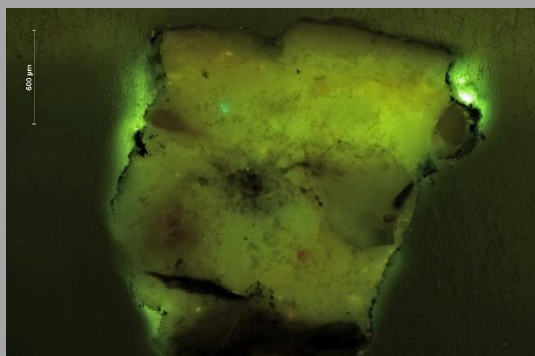


Fig 24: UV green longpass x5

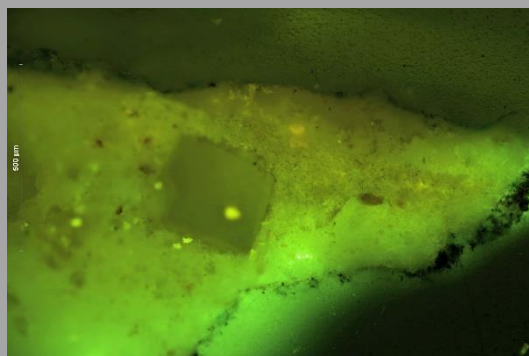


Fig 25: UV green longpass x10 after further grinding

Härnevi 6



Fig 26: VIS DF x5



Fig 27: VIS DF x10



Fig 28: UV DF x5

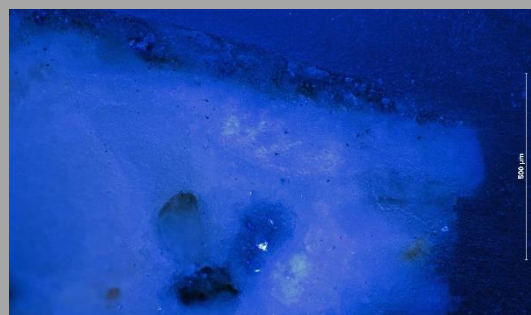


Fig 29: UV DF x10

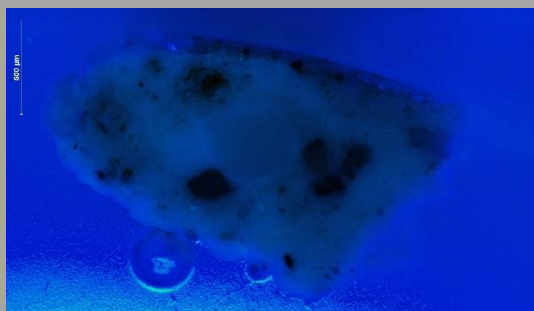


Fig 30: UV blue longpass x5



Fig 31: UV blue longpass x10

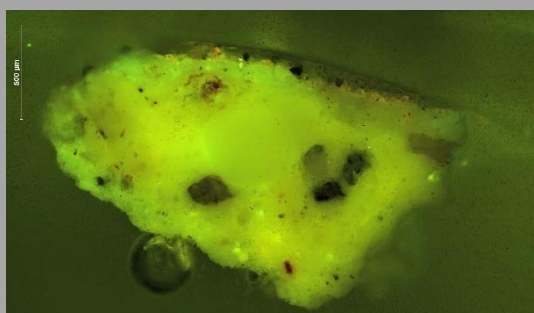


Fig 32: UV green longpass x5

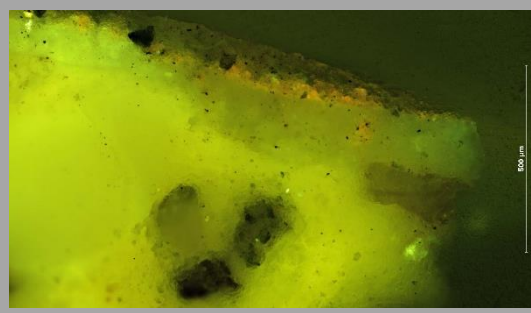


Fig 33: UV green longpass x10

Härnevi 7



Fig 34: VIS BF x20



Fig 35: VIS DF x20



Fig 36: VIS DF x20 wetted with white spirit

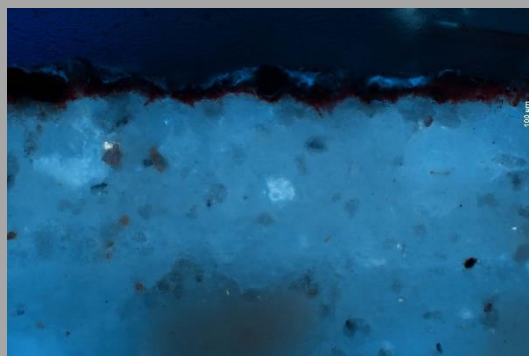


Fig 37: UV blue longpass x20

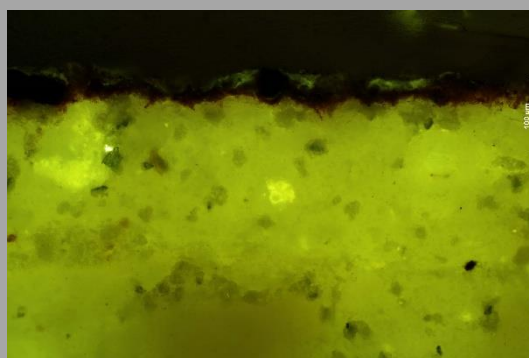


Fig 38: UV green longpass x20

Härnevi 8



Fig 39: VIS DF x5



Fig 40: VIS DF x5 wetted with white spirit



Fig 41: VIS DF x10 wetted with white spirit

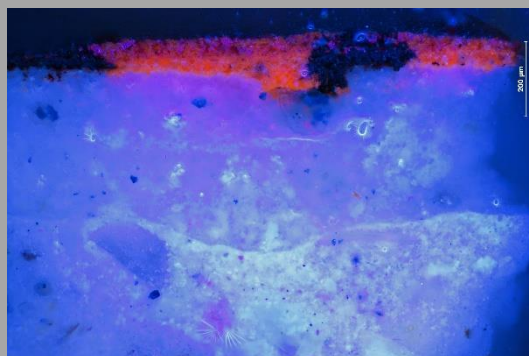


Fig 42: UV DF x10

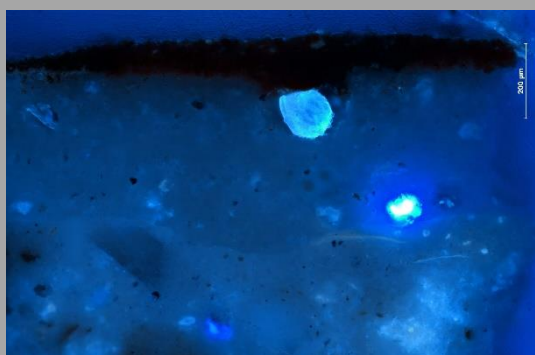


Fig 43: UV blue longpass x10

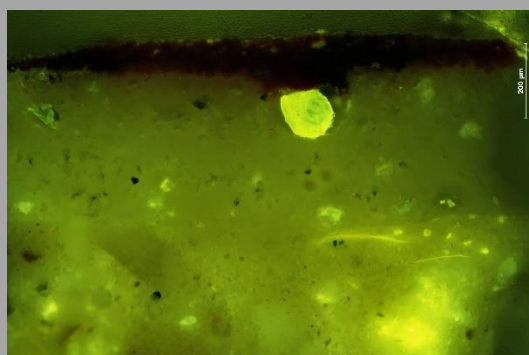


Fig 44: UV green longpass x10

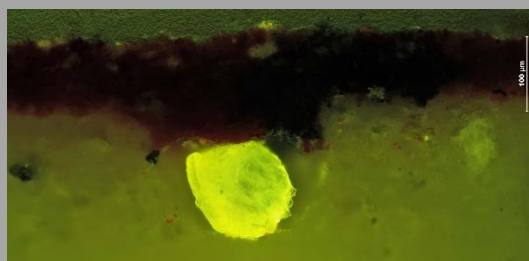


Fig 45: UV green longpass x20

Härnevi 9



Fig 46: VIS DF x5

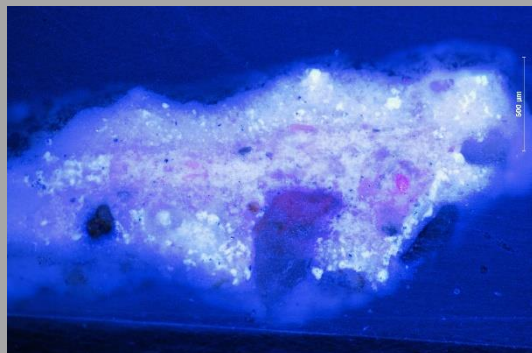


Fig 47: UV DF x5



Fig 48: UV blue longpass x5

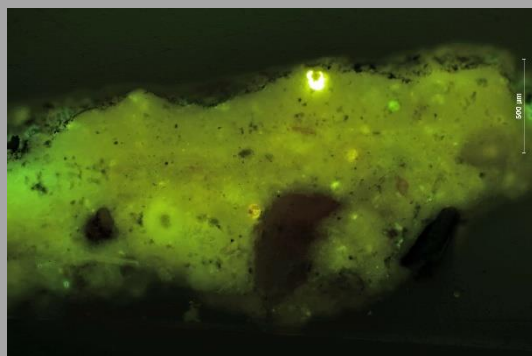


Fig 49: UV green longpass x5

Härnevi 10



Fig 50: VIS DF x5



Fig 51: VIS DF x10



Fig 52: UV DF x10



Fig 53: UV blue longpass x10

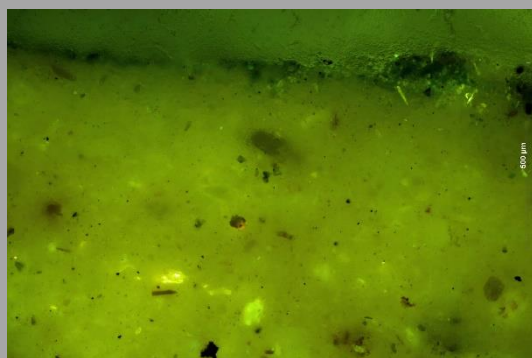


Fig 54 UV green longpass x10

Härnevi 12



Fig 55: VIS DF x20

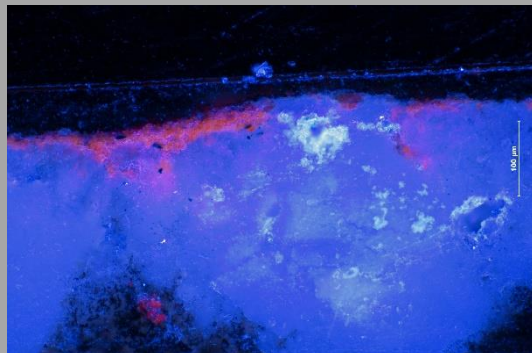


Fig 56: UV DF x20



Fig 57: UV blue longpass x20

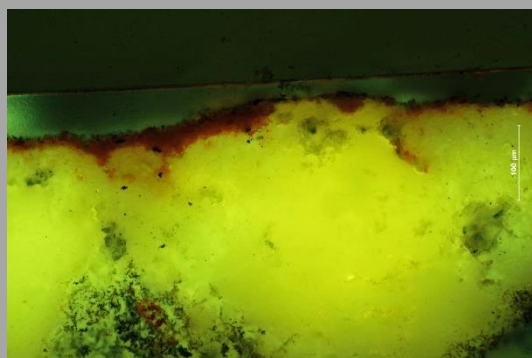


Fig 58: UV green longpass x20

Härnevi 15



Fig 59: VIS DF x5



Fig 60: VIS DF x10

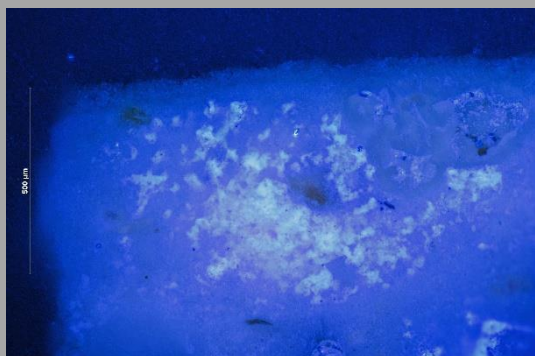


Fig 61: UV DF x10



Fig 62: UV blue longpass x10

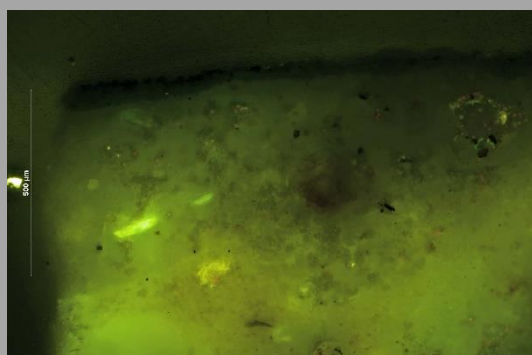


Fig 63: UV greenlongpass x10

Härnevi 15



Fig 64: VIS DF x20



Fig 65: VIS DF x20 wetted with white sprit



Fig 66: UV blue longpass x20



Fig 67: UV blue longpass x20 wetted with white spirit

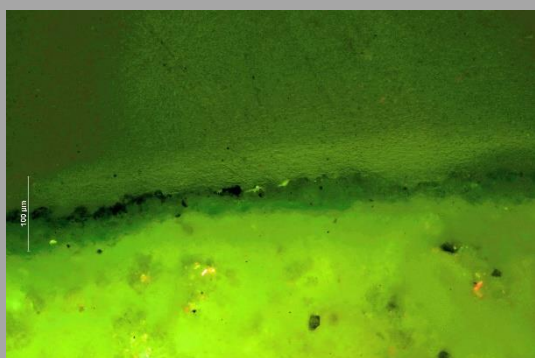


Fig 68 UV green longpass x20

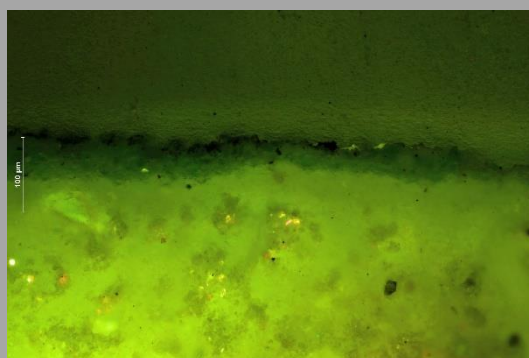


Fig 69: UV green longpass x20 wetted with white spirit

Härnevi 20



Fig 70: VIS DF x5



Fig 71: VIS DF x10

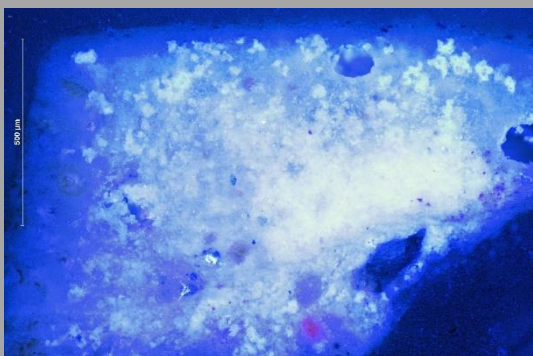


Fig 72: UV DF x10



Fig 73: UV blue longpass x10

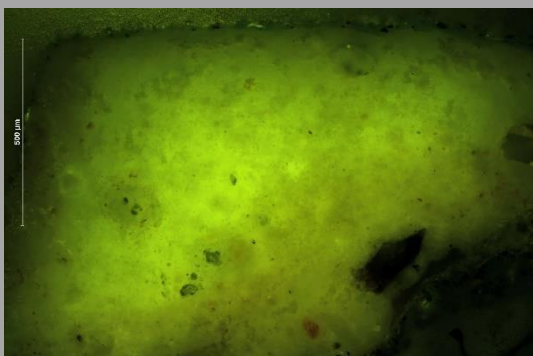


Fig 74: UV green longpass x10



Fig 75: VIS DF x20



Fig 76: UV blue longpass x20



Fig 77: UV green longpass x20

Härnevi 21



Fig 78: VIS DF x10



Fig 79: VIS DF x20



Fig 80: VIS DF x20 wetted with whitespirit

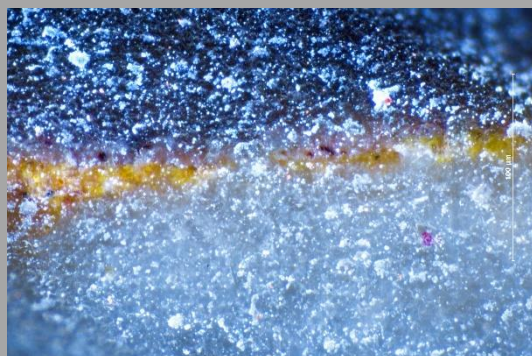


Fig 81: VIS DF x50

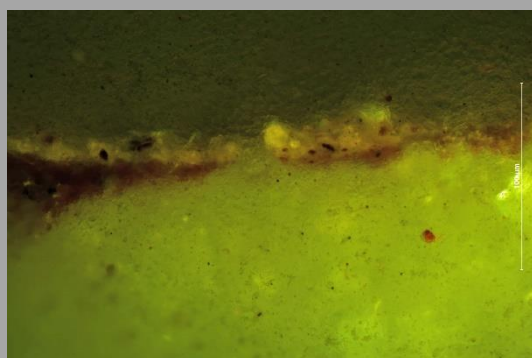


Fig 82: UV green longpass x50

Härnevi 23



Fig 83: VIS DF x10



2fig 84: VIS DF x20



Fig 85: VIS DF x20 wetted whitgh white spirit



Fig 86: VIS DF x50



Fig 87: UV DF x40 (Optiphot)



Fig 88: UV blue longpass x50

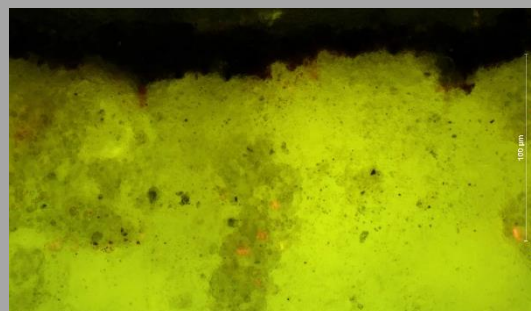


Fig 89: UV green longpass x50

Härnevi 24



Fig 90: VIS DF x10



Fig 91: VIS DF x20



Fig 92: VIS DF x20 wetted with white spirit



Fig 93: VIS DF x50



Fig 94: VIS DF x50 wetted with white spirit



Fig 95: UV DF x50



Fig 96: UV blue longpass x50

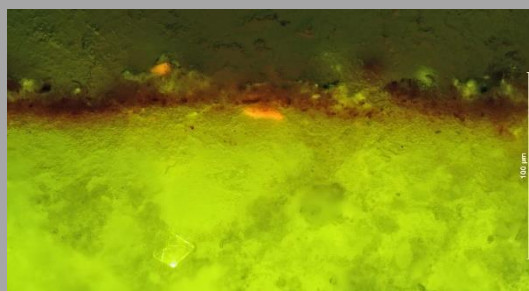


Fig 97: UV green longpass x50

Härnevi 28



Fig 98: VIS DF x10



Fig 99: VIS DF x20



Fig 100: VIS DF x20 wetted with white spirit (1)



Fig 101: VIS DF x20 wetted with white spirit (2)

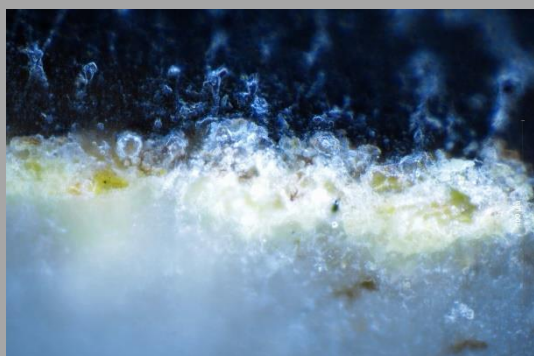


Fig 102: VIS DF x50 wetted with white spirit



Fig 103: UV DF x50 wetted with white spirit

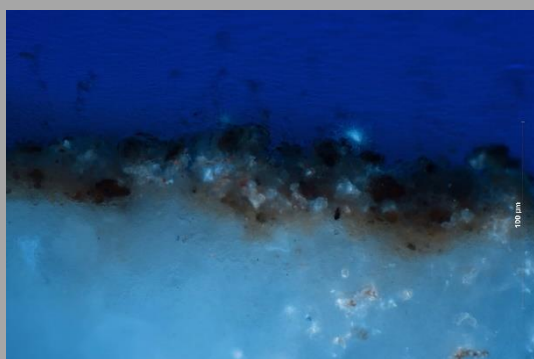


Fig 104: UV blue longpass x50

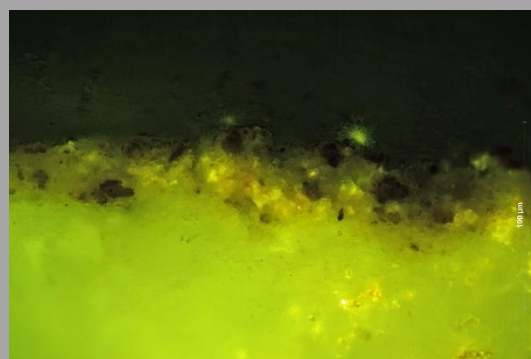


Fig 105: UV green longpass x50

Härnevi 30-1



Fig 106: VIS DF x5

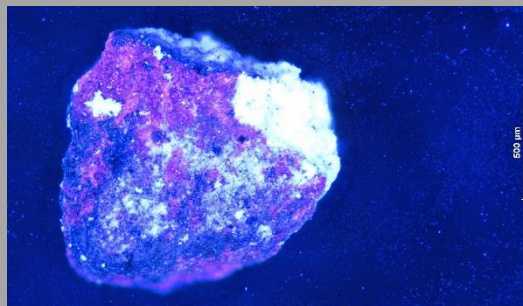


Fig 107: UV DF x5

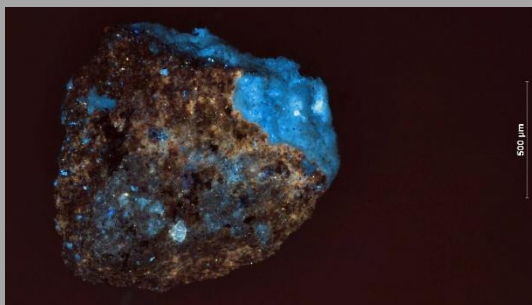


Fig 108: UV blue longpass x5

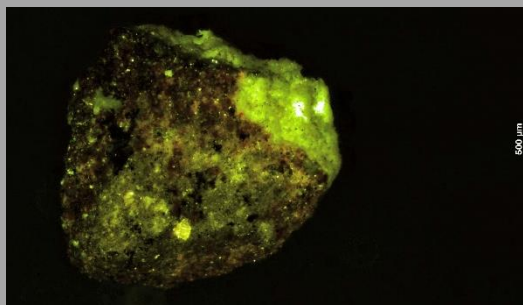


Fig 109: UB green longpass x5

Härnevi 30-2



Fig 110: VIS DF x5

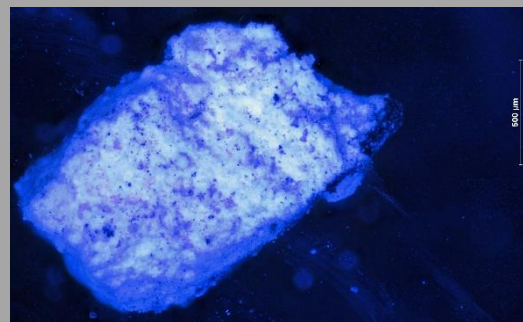


Fig 111: UV DF x5

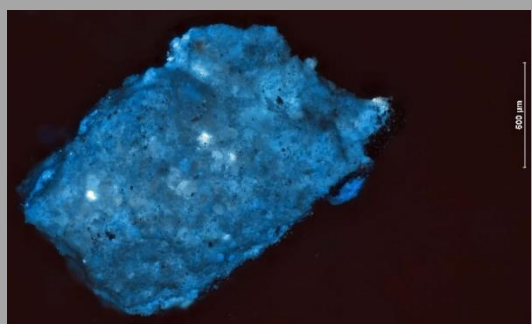


Fig 112: UV blue longpass x5

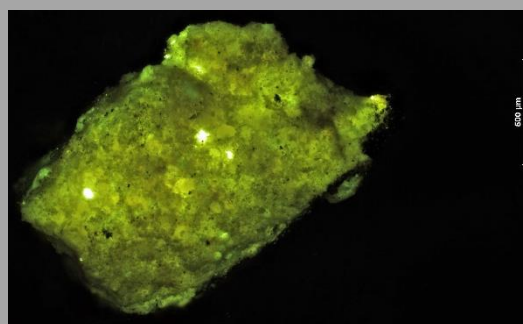


Fig 113: UV green longpass x5

Härnevi 31



Fig 114: VIS DF x10

Pigmentreferences from the heritage science lab in Visby



Fig 115: Red lead DF VIS x5



Fig 117: Red lead UV DF x5

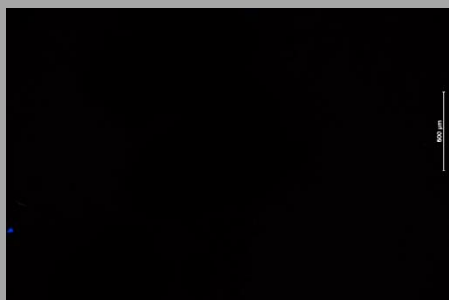


Fig 119: Red lead UV blue longpass x5



Fig 116: Leadtin yellow VIS DF x5

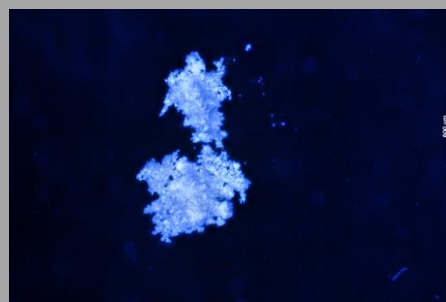


Fig 118: Leadtin yellow UV DF x5

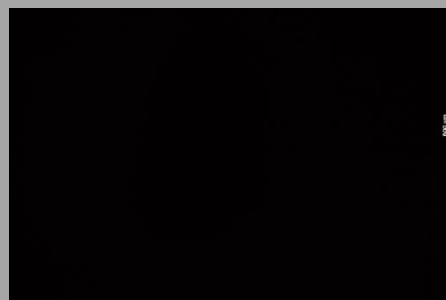


Fig 120: Leadtin yellow UV blue longpass x5

Pigmentreferences from the heritage science lab in Visby

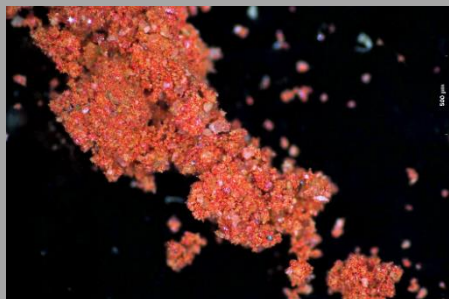


Fig 121: Zinnober x5 dark field VIS



Fig 122: Zinnober x5 dark field UV

Eriksberg 3

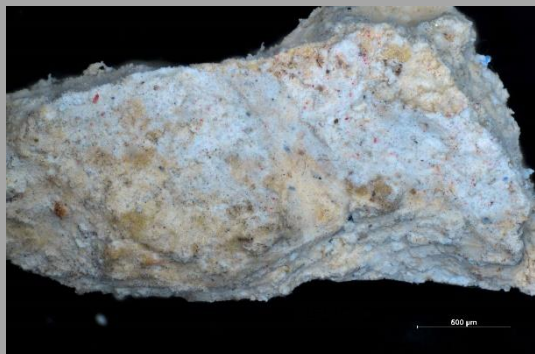


Fig 123: VIS DF x5

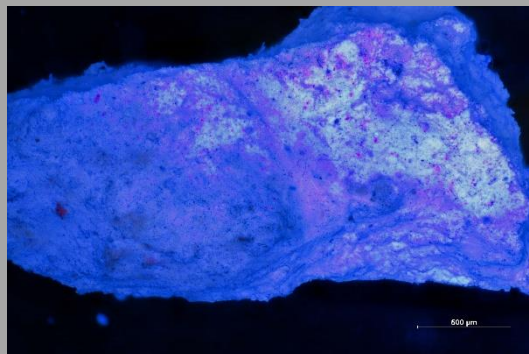


Fig 124: UV DF x5

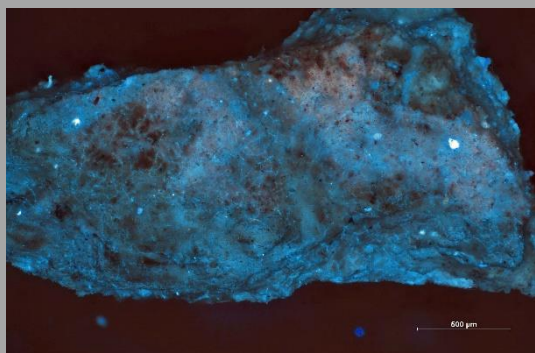


Fig 125: UV blue longpass x5

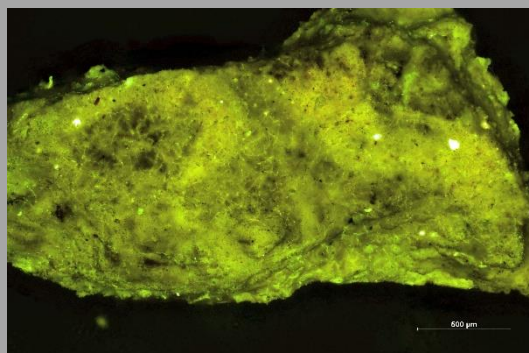


Fig 126: UV green longpass x5

Kumla



Fig 127: 11 VIS DF x5



Fig 131: 41 VIS DF x20



Fig 128: 11 VIS DF x10



Fig 132: 41 VIS DF x20 wetted with white spirit



Fig 129: 11 UV DF x10



Fig 133: 41 UV DF x20

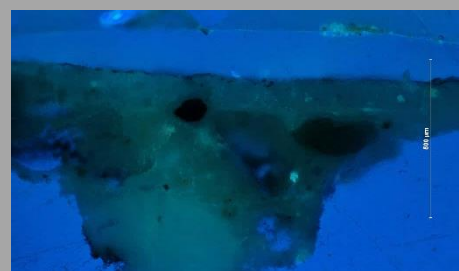


Fig 130: 11 UV blue longpass x10

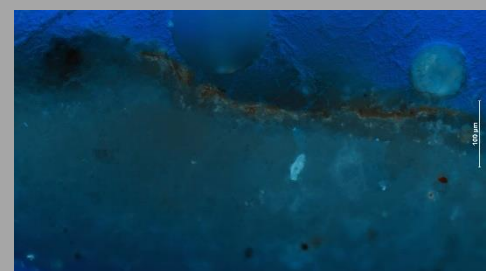


Fig 134: 41 UV blue longpass x20

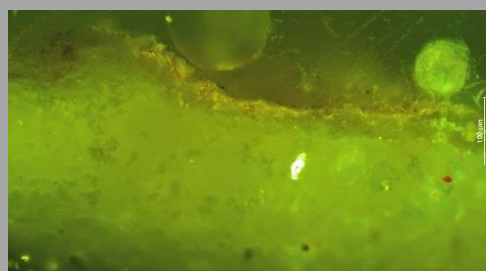


Fig 135: 41 UV green longpass x20

Marka

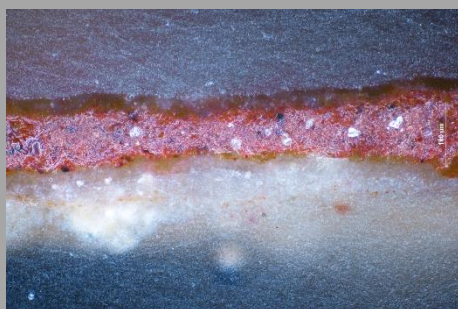


Fig 136: 1 VIS DF x20



Fig 137: 1 VIS DF x20 wetted with white spirit

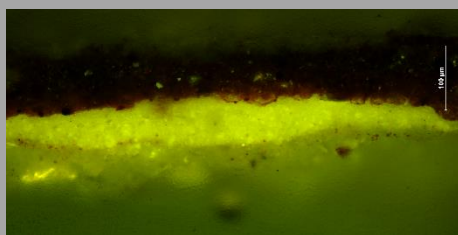


Fig 138: 1 UV green longpass x20



Fig 139: 4 VIS DF x10



Fig 140: 4 VIS DF x20



Fig 141: 4 VIS DF x20 wetted with white spirit



Fig 142: 4 VIS DF x50



Fig 143: 4 UV blue longpass x50



Datum 2023-05-22
Dnr RAÄ-2019-2241
Fyndnr -
Löpnr -
Handläggare
Kathrin Hinrichs Degerblad
Bilder
Kathrin Hinrich Degerblad

Light microscopy instrument report

Samples

Re-examined samples from Härnevi church, number 23, 28 and 30.

Description: samples had been embedded in CEM4000 Lightfix (Cloeren Technology GmbH) exposed to bluelight up to 60min, and manually grinded with sandpaper (grain 500-12000).

Purpose

Reinvestigation of the samples was performed to check for UV-reflection and fluorescence of paintlayers that could be detected in situ with UV-illumination.

Method

Samples were investigated in appropriate magnification. Documentation included exposure to normal light (VIS) and UV-light (UV) through LED-illumination, combined with blue and green longpass filtercubes. The blue longpass filter (Chroma AT UV/D LP) has an excitation at 375/28nm and emission from 435nm. The green longpass filter (GFP-30LP-B) has an excitation at 472/30nm with an emission from 496nm. Images captured in ND2- and TIFF-format were saved to the LIDA server at the Swedish National Heritage Board. Images were improved using the automatic smart correction function in photoshop and then saved as JPEG-files to be used in this report.

Riksantikvarieämbetet
Artillerigatan 33
Box 1114
621 22 Visby
Tel 08-5191 8000
E-post registrator@raa.se
Hemsida www.raa.se
Org.nr 202100-1090

Light microscopy instrument parameters

Microscope: Nikon Eclipse LV100ND

Camera fitted on microscope: Nikon Digital Sight 10

- ☐ Reflected light
- ☐ Transmitted light
- ☐ Darkfield
- ☐ Brightfield
- ☐ Cool LED pE-300 white (fluorescence)
- ☐ Semrock DAPI 5060C (Blue bandpass filter)
- ☐ Semrock GFP-30LP-B (Green longpass filter)
- ☐ Semrock GFP-3035D
- ☐ Chroma AT UV/D LP (Blue longpass filter)
- ☐ Polariser adapter for cross-polarised light
- ☐ Retardation plate
- ☐ Compensator
- ☐ Bertrand lens
- ☐ Chelsea filter
- ☐ Wave plate

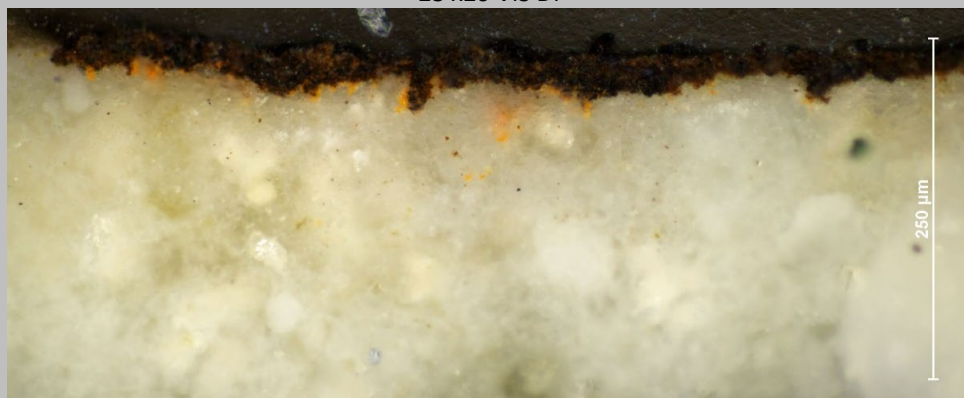
Results: Härnevi 23 x10 and x20



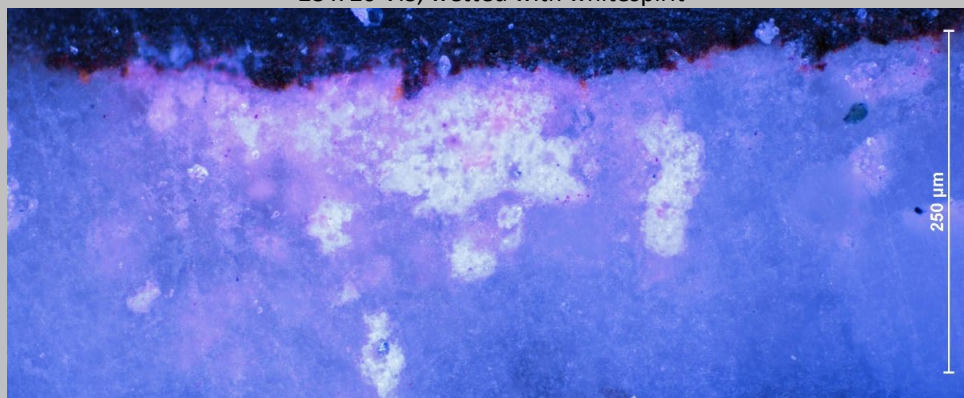
23 x10 VIS DF



23 x20 VIS DF



23 x 20 VIS, wetted with whitespirit

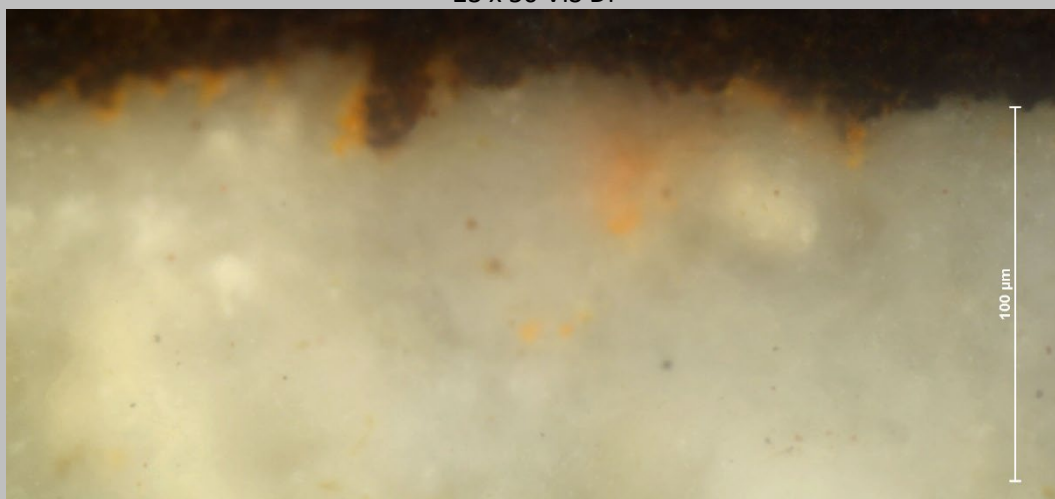


23 x20 2ms UV DF

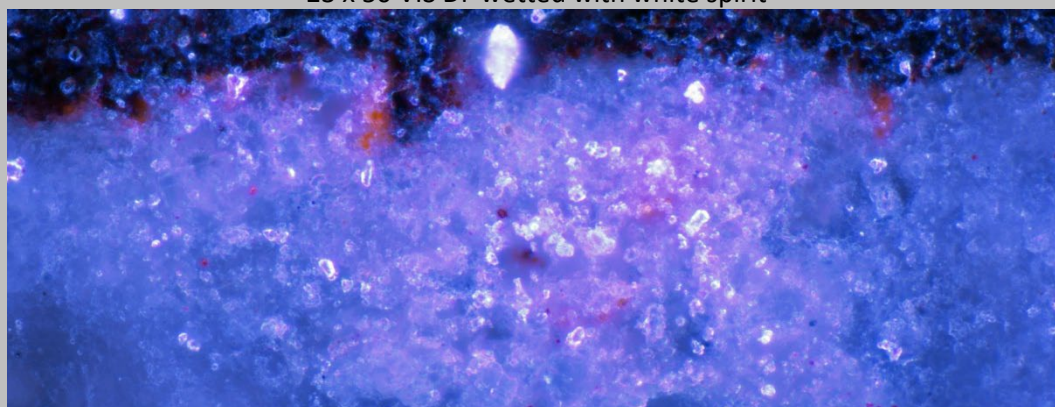
Results Härnevi 23 x50



23 x 50 VIS DF

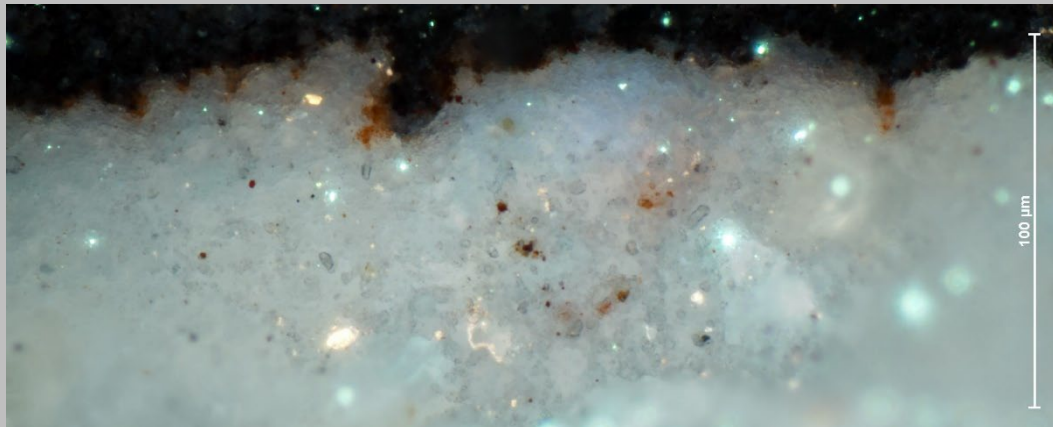


23 x 50 VIS DF wetted with white spirit

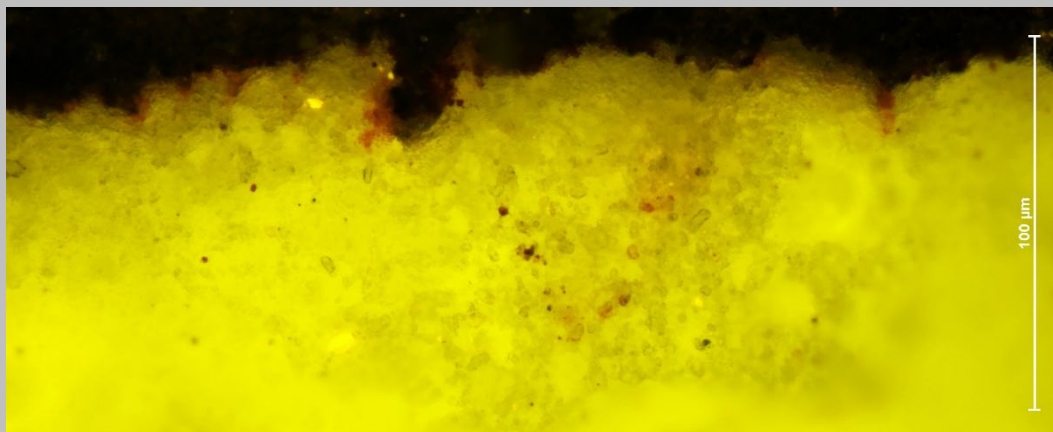


23 x50 2ms UV DF

Results Härnevi 23 x50



23 x50 2ms UV blue longpass

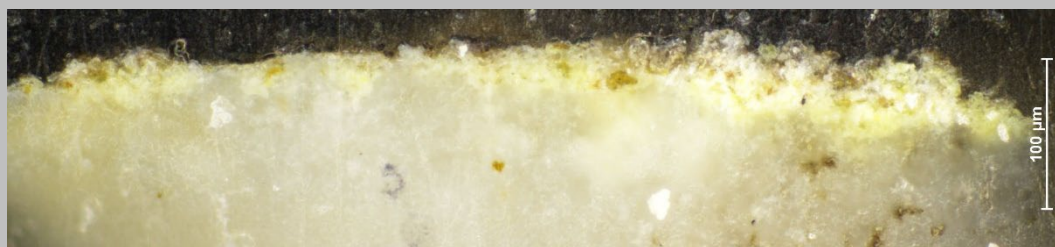


23 x50 2ms UV green longpass

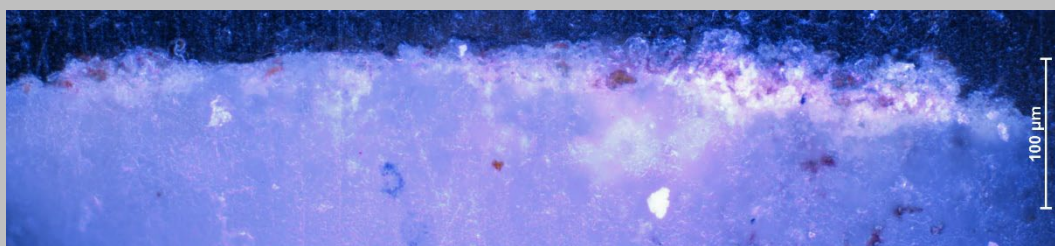
Results Härnevi 28 x20



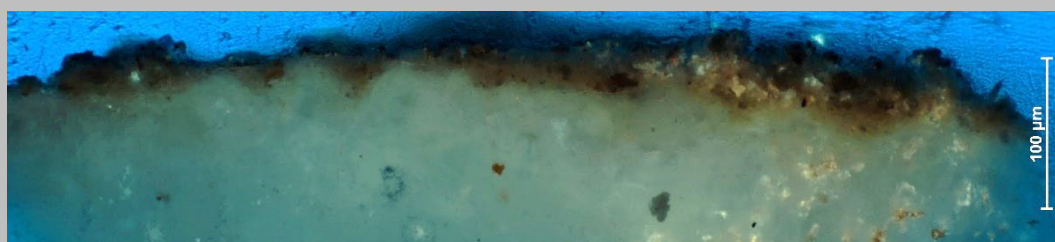
28 x20 30ms VIS DF



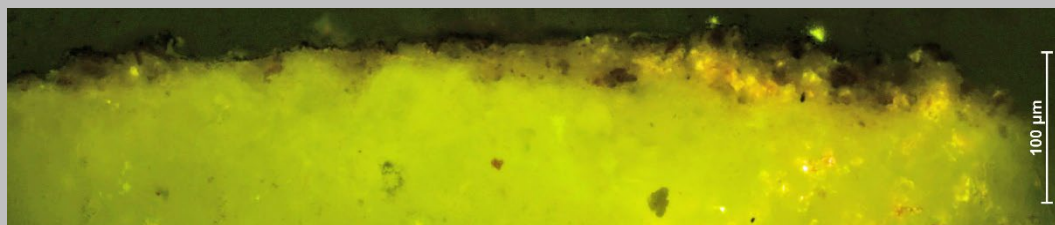
28 x20 50ms VIS DF



28 x20 3ms UV DF

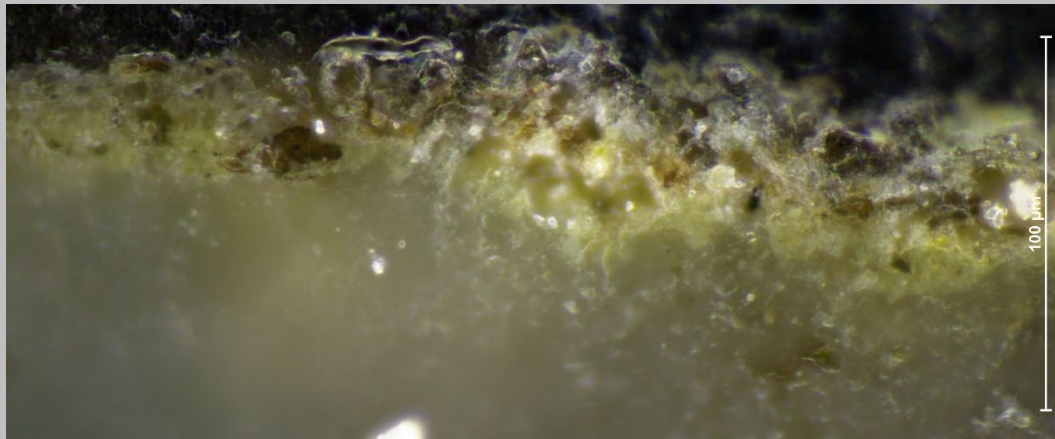


28 x20 100ms UV blue longpass

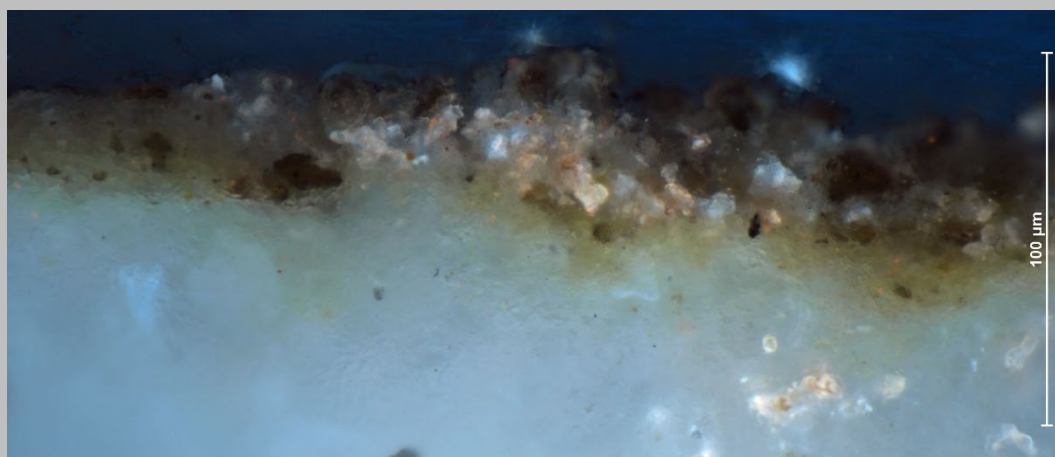


28 x20 100ms UV green longpass

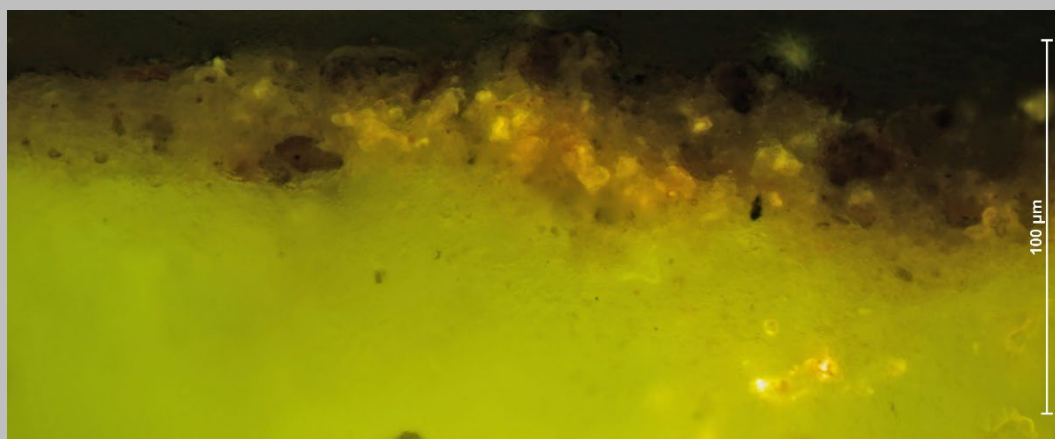
Results Härnevi 28 x50



28 x50 10ms VIS DF



28 x 50 300ms UV blue longpass

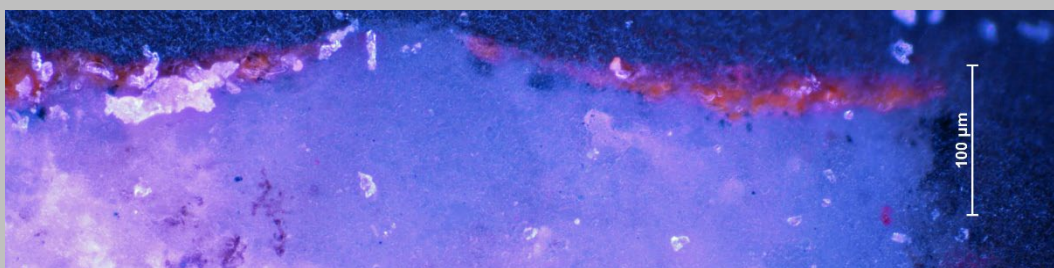


28 x50 300ms UV green longpass

Results Härnevi 30



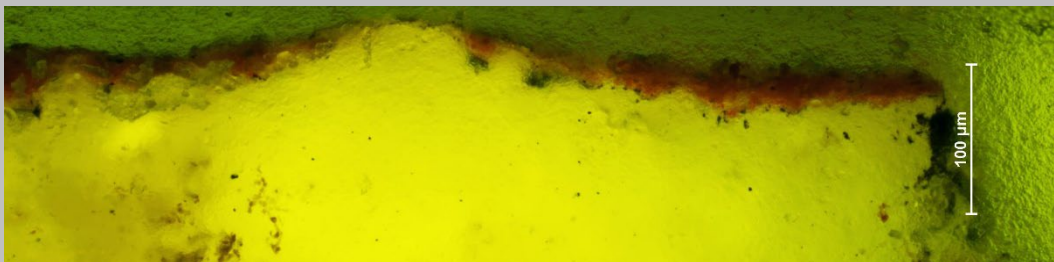
30 x20 40ms VIS DF



30 x20 3ms UV DF



30 x20 300ms UV blue longpass



30 x20 300ms UV green longpass

Datum 2023-05-24
Dnr RAÄ-2019-2241
Författare
Kathrin Hinrichs Degerblad
Handläggare
Kathrin Hinrichs Degerblad

SEM-EDS Instrument Report

Sample Identification Code

Samples

Object	ID.	Images	magnification	maps	page
Härnevi	23	3	170-1000	1	2-3
Härnevi	24	4	100-1000	2	4-6
Härnevi	28	4	200-1000	2	7-9
Härnevi	30	4	150-500	1	10-11

Type ☐ reference material ☒ art object/artifact

Form: embedded paintsamples

Material

Purpose

Identification of elements to help identify pigments in the paintlayer.

Method

Samples had been embedded in CEM4000 Lightfix (Cloeren Technology GmbH) exposed to bluelight up to 60min, and manually grinded with sandpaper (grain 500-12000).

Samples were coated in gold (2x6 nm thick) with Quorum Q150R ES.

Instrument

JEOL JSM-IT500

Filament: tungsten

Parameters

The following parameters are stated separately for each image

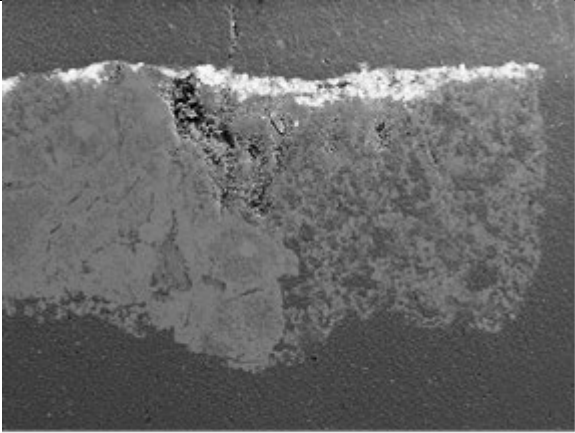
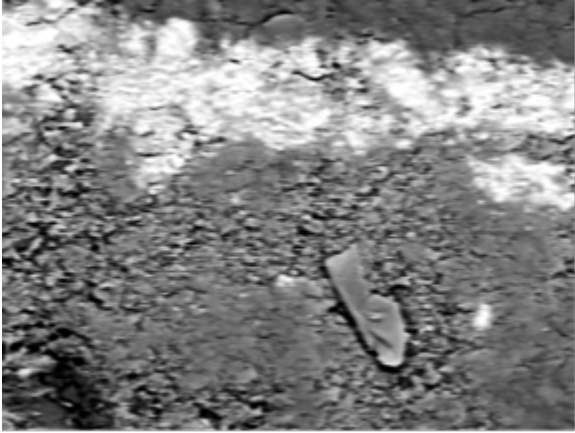
Detector type: backscatter composition BED-C, standard BED-S, topography BED-T, secondary electron detector SE), **Landing Voltage** (accelerating voltage 1-30 kV), **WD** (working distance, optimal for EDS is 10 mm), **Magnification** x__, **F.O.V.** (field of view in __ x __ mm), **Probe Current** (standard or high), **Scan Rotation**, **Vacuum Mode** (high or low)

Riksantikvarieämbetet

Artillerigatan 33
Box 1114
621 22 Visby
Tel 08-5191 8000
E-post rikasant@raa.se
Hemsida www.raa.se
Org.nr 202100-1090
Plusgiro 59994-4
Bankgiro 5052-3620

Results

Härnevi 23

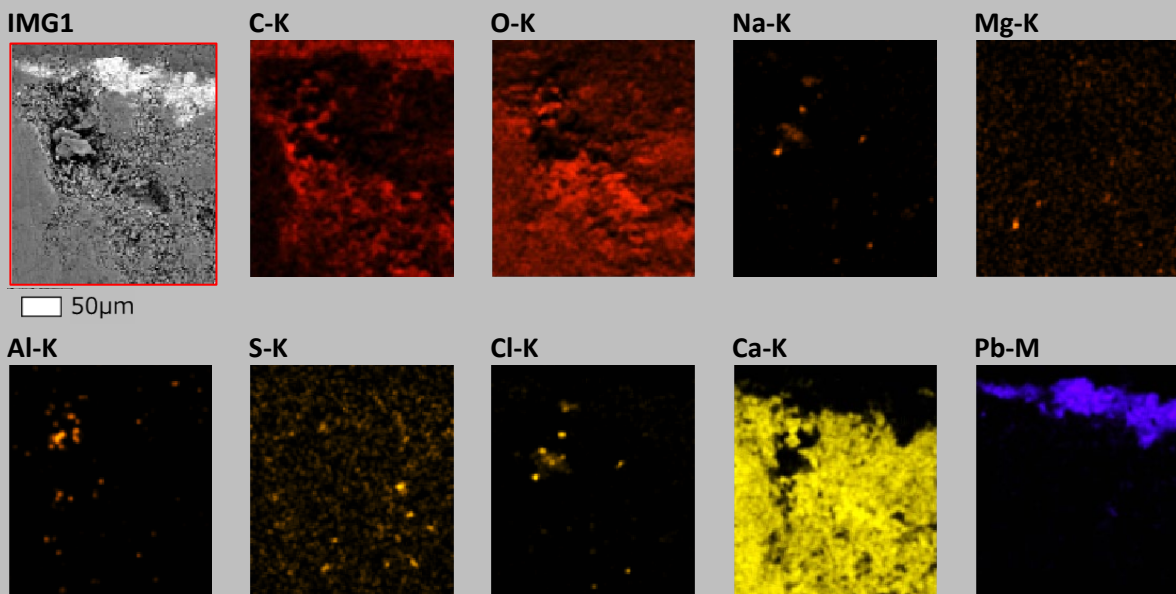
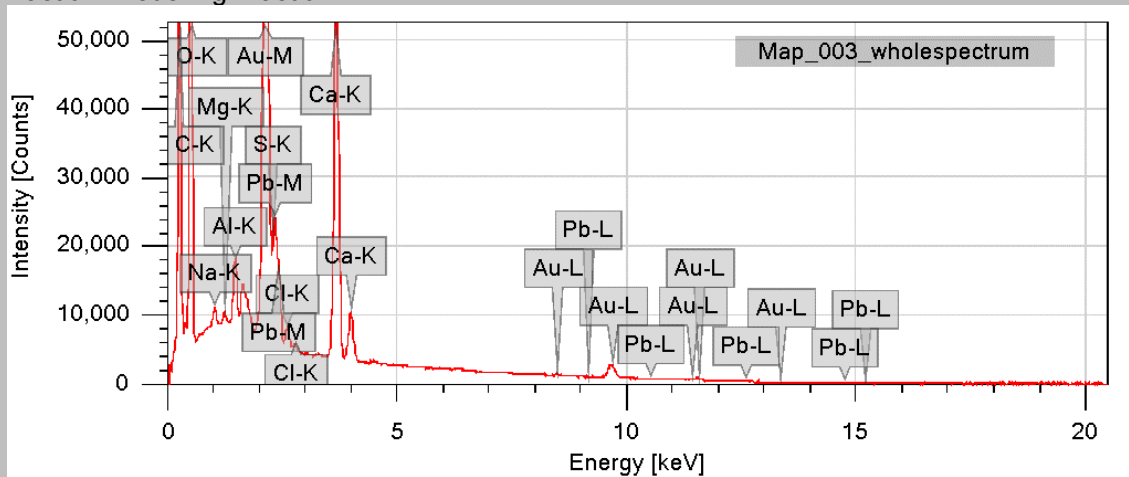
 100 μm	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.0 mm Magnification x170 F.O.V. 752.9 x 564.7 μm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum
 50 μm	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.0 mm Magnification x500 F.O.V. 256.0 x 192.0 μm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum Map_003 Map_004
 10 μm	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.0 mm Magnification x1,000 F.O.V. 128.0 x 96.00 μm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum

Map_003



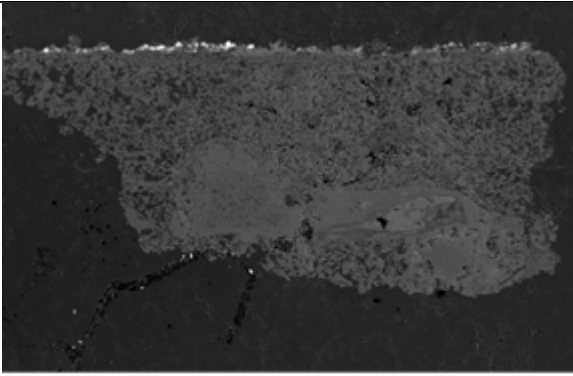
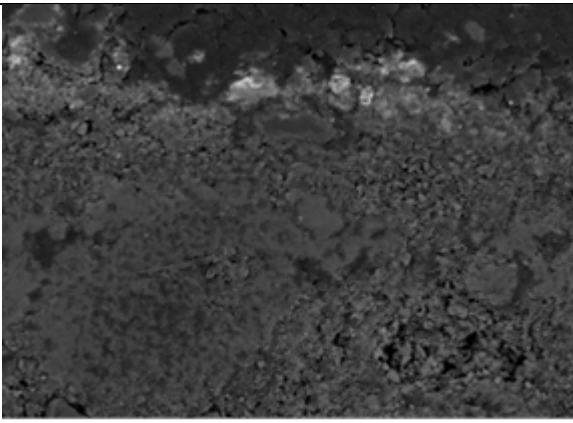
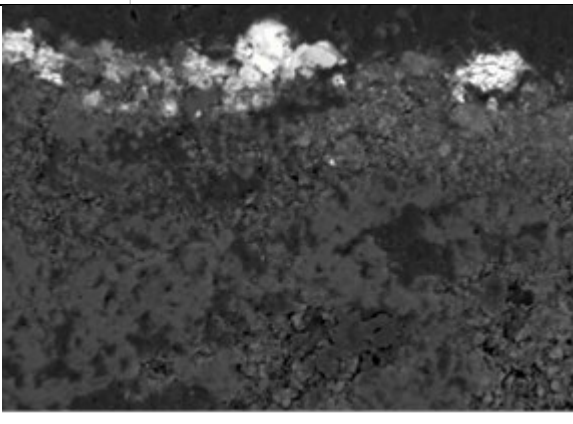
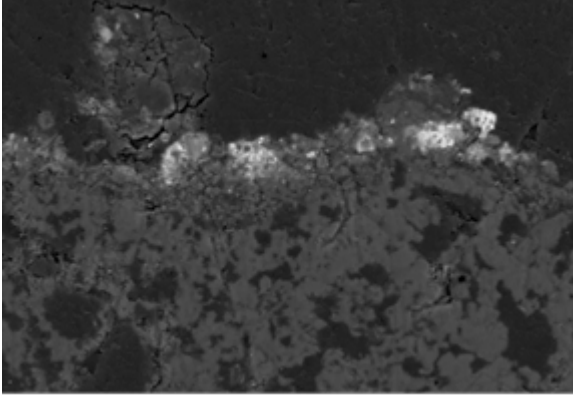
Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	15.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 500
Process time	T2
Resolution	133 x 156
Dwell time	0.20 ms
Live time scan	ON
Number of frames	17
Measurement detector	First
Live time	286.10 seconds
Real time	312.35 seconds
Dead time	8.00
Count rate	25739.00 CPS

Signal BED-S, Landing Voltage 15.0 kV
WD 10.0 mm, Magnification x1,000
Vacuum Mode HighVacuum

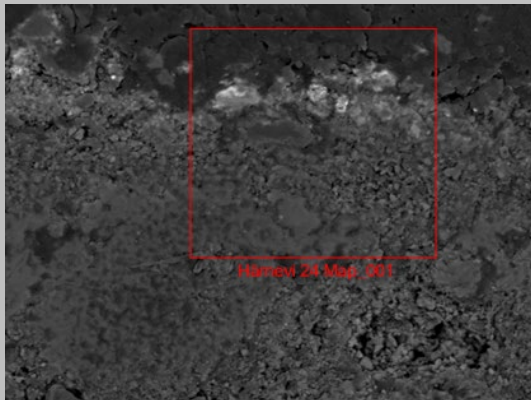


Kommentar: Bly visar på blymönja

Härnevi 24

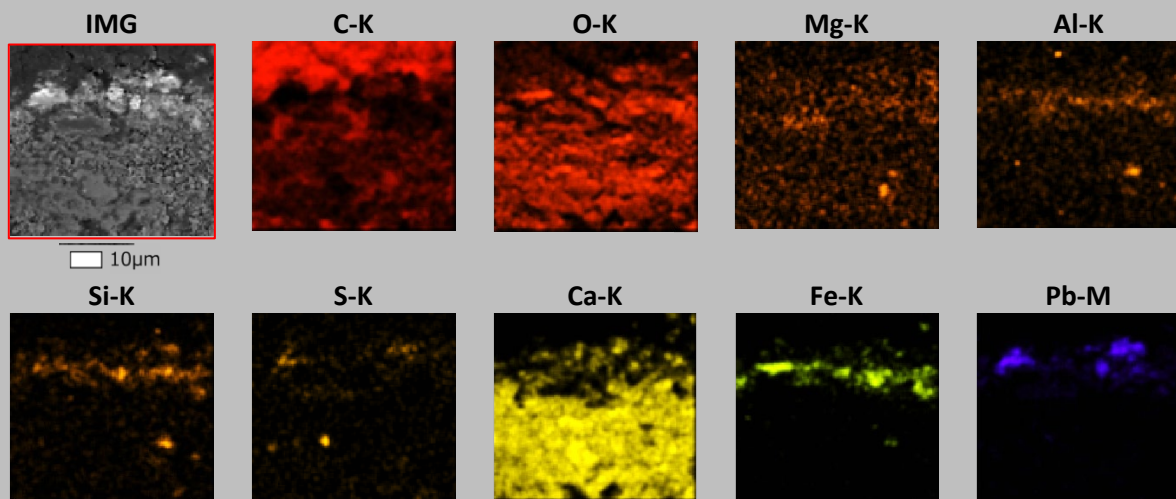
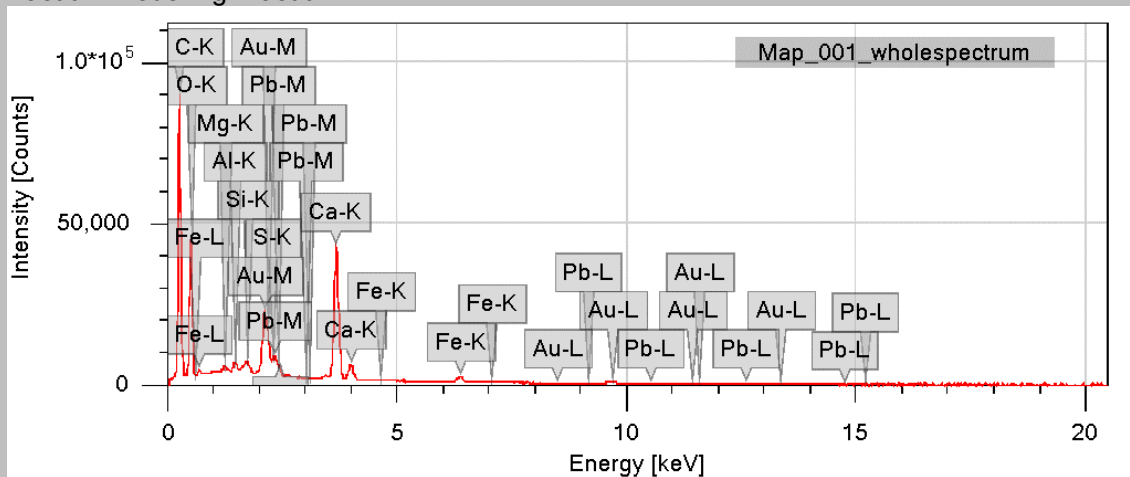
 100 μm	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.5 mm Magnification x100 F.O.V. 1.280 x 960.0 μm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum
 10 μm	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.5 mm Magnification x1,000 F.O.V. 128.0 x 96.00 μm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum Map_001
 10 μm	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.5 mm Magnification x1,000 F.O.V. 128.0 x 96.00 μm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum Map_002
 10 μm	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.5 mm Magnification x1,000 F.O.V. 128.0 x 96.00 μm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum Map_003

Härnevi 24, Map_001



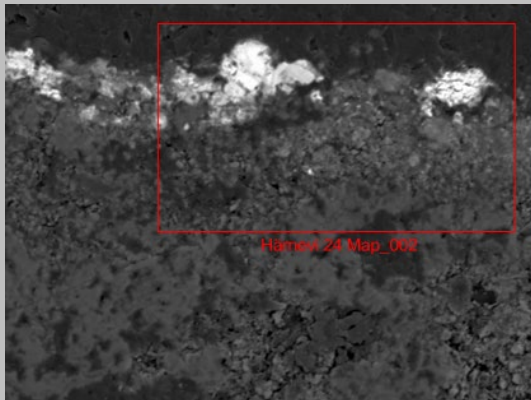
Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	15.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 1000
Process time	T2
Resolution	119 x 111
Dwell time	0.20 ms
Live time scan	ON
Number of frames	15
Measurement detector	First
Live time	158.50 seconds
Real time	171.64 seconds
Dead time	8.00
Count rate	23421.00 CPS

Signal BED-S, Landing Voltage 15.0 kV
WD 10.5 mm, Magnification x1,000
Vacuum Mode HighVacuum



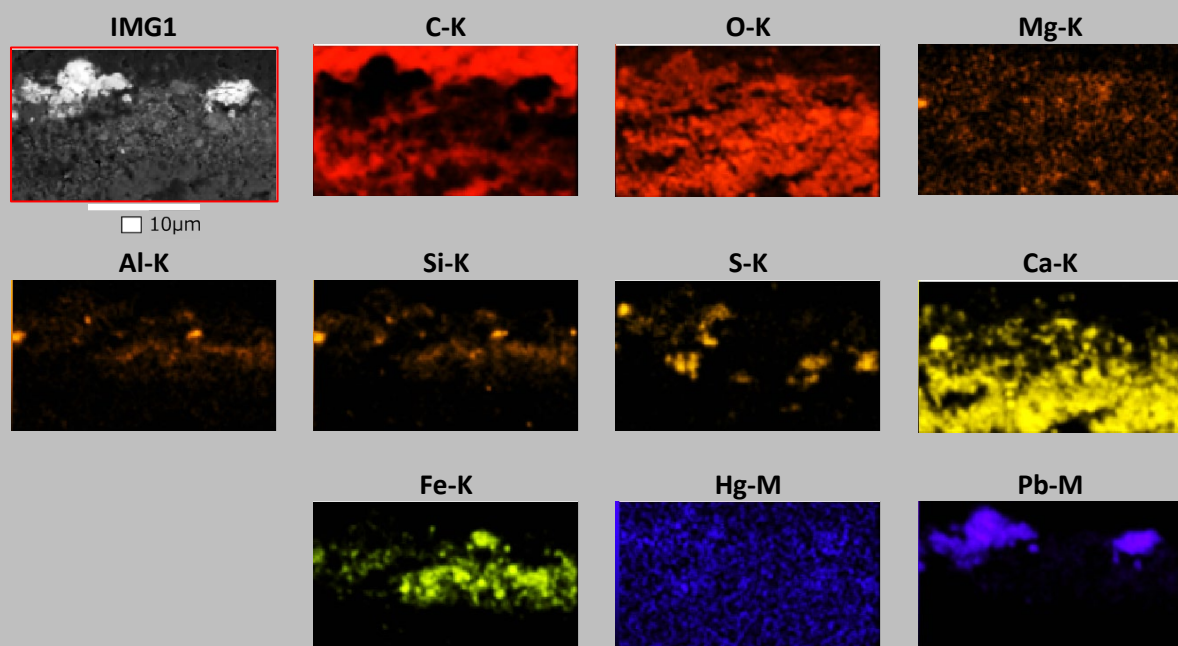
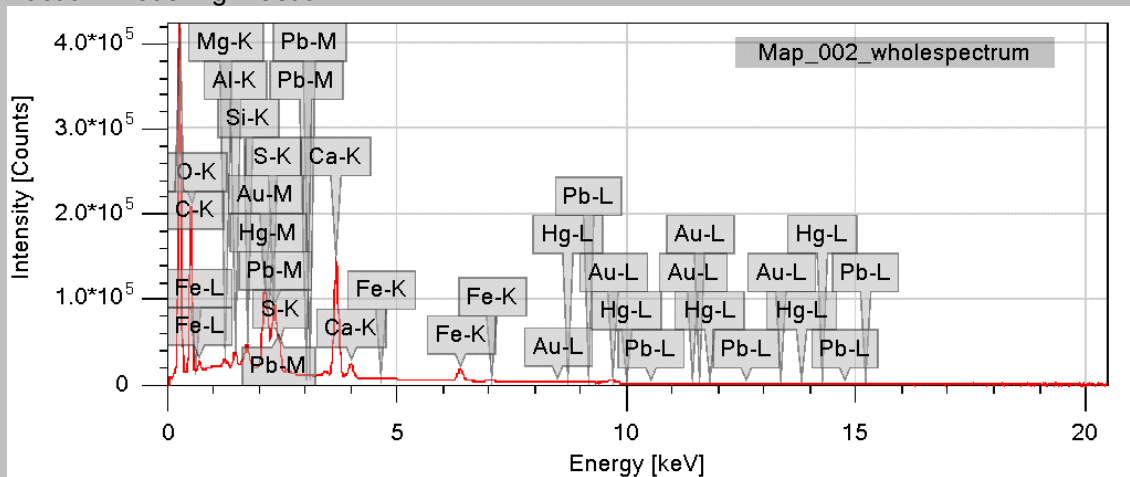
Kommentar: ingen signal i den röda fibern, kisel, aluminium och järn i det orange skiktet, bly överst (rödorange, tyder på blymönja)

Härnevi 24, Map_002



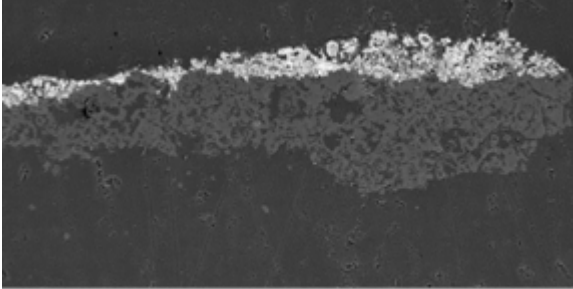
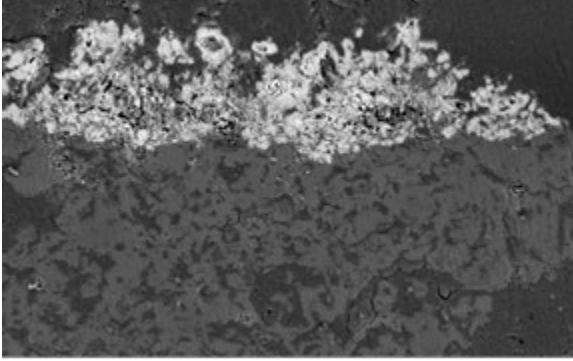
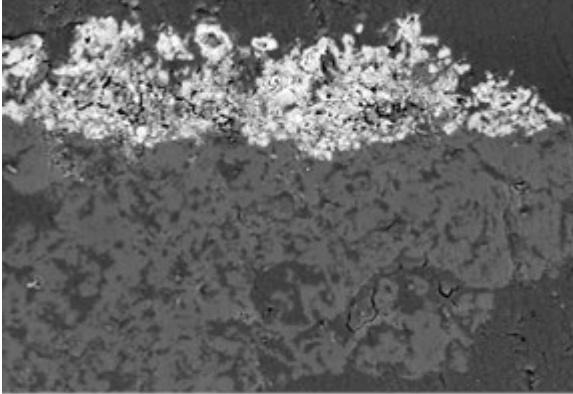
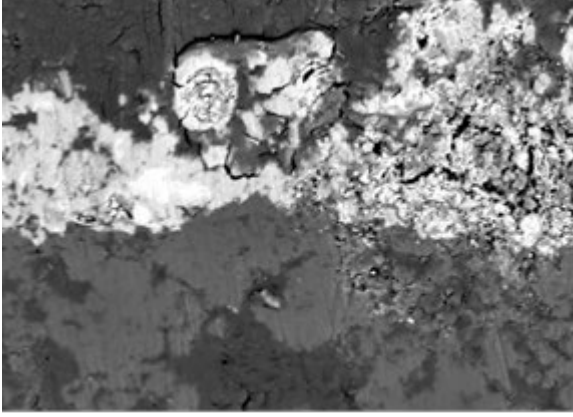
Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	15.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 1000
Process time	T2
Resolution	173 x 100
Dwell time	0.20 ms
Live time scan	ON
Number of frames	54
Measurement detector	First
Live time	751.06 seconds
Real time	819.17 seconds
Dead time	8.00
Count rate	25713.00 CPS

Signal BED-S, Landing Voltage 15.0 kV
WD 10.5 mm, Magnification x1,000
Vacuum Mode HighVacuum

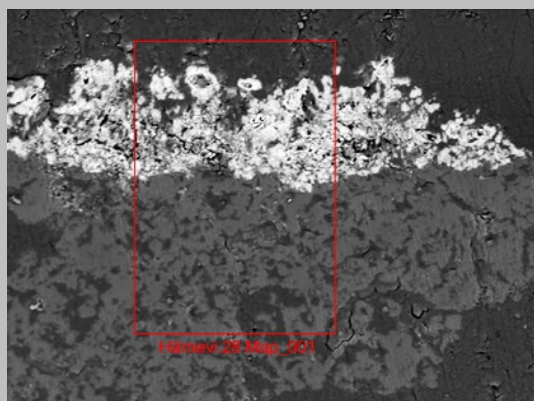


Kommentar: calcium grund, järnhaltig gult skikt(jordpigment troligen ockra?), överst blyhaltigt rödorange (blymönja?)

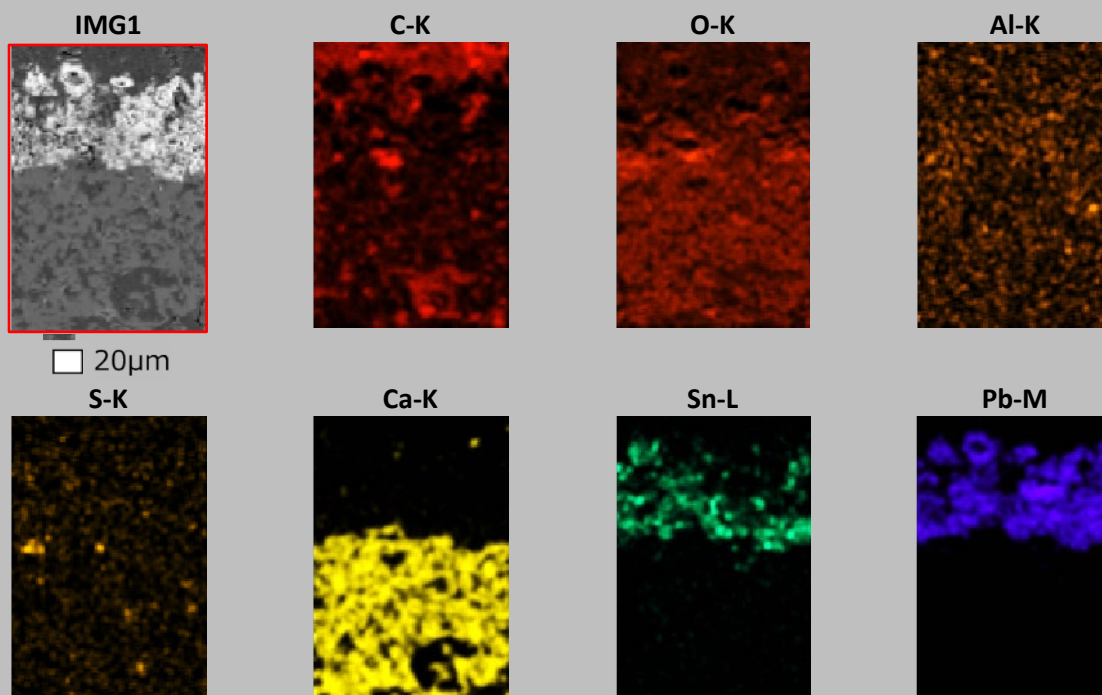
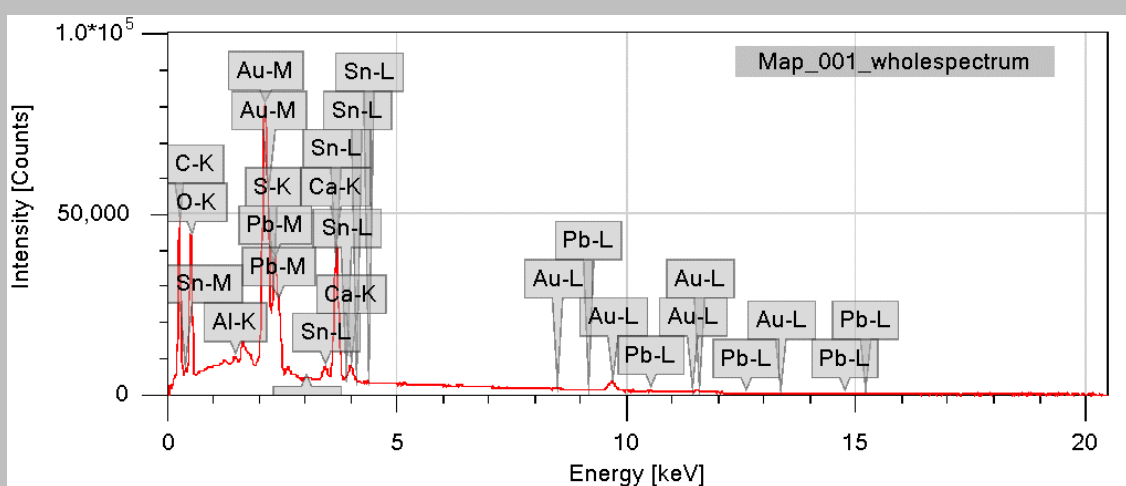
Härnevi 28

	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.7 mm Magnification x200 F.O.V. 640.0 x 480.0 µm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum
	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.7 mm Magnification x500 F.O.V. 256.0 x 192.0 µm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum
	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.1 mm Magnification x500 F.O.V. 256.0 x 192.0 µm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum Map_001
	Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.2 mm Magnification x1,000 F.O.V. 128.0 x 96.00 µm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum Map_002

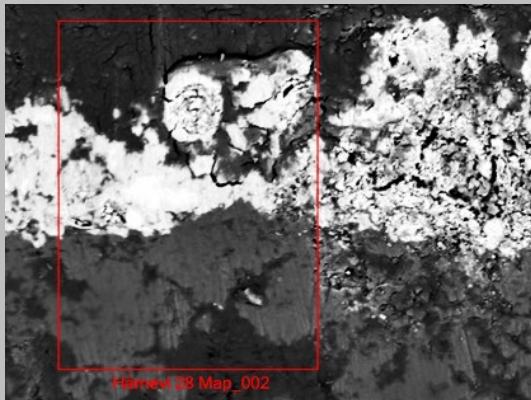
Härnevi 28, Map_001



Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	15.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 500
Process time	T2
Resolution	97 x 141
Dwell time	0.20 ms
Live time scan	ON
Number of frames	27
Measurement detector	First
Live time	297.99 seconds
Real time	323.55 seconds
Dead time	8.00
Count rate	23286.00 CPS

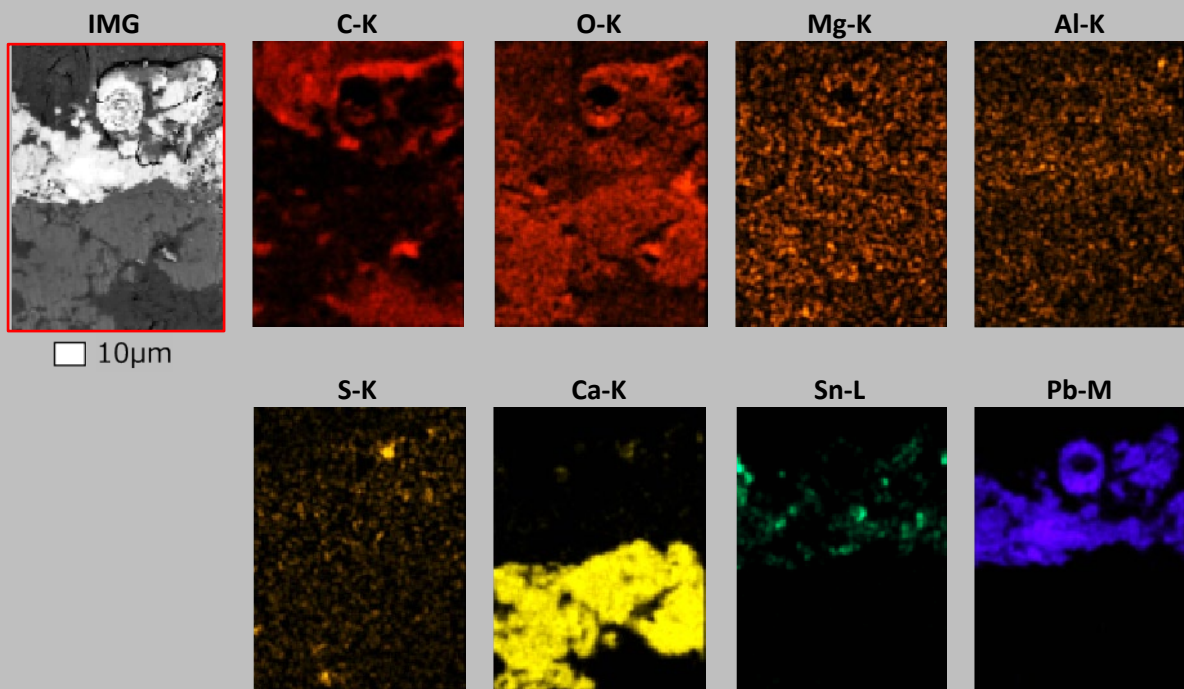
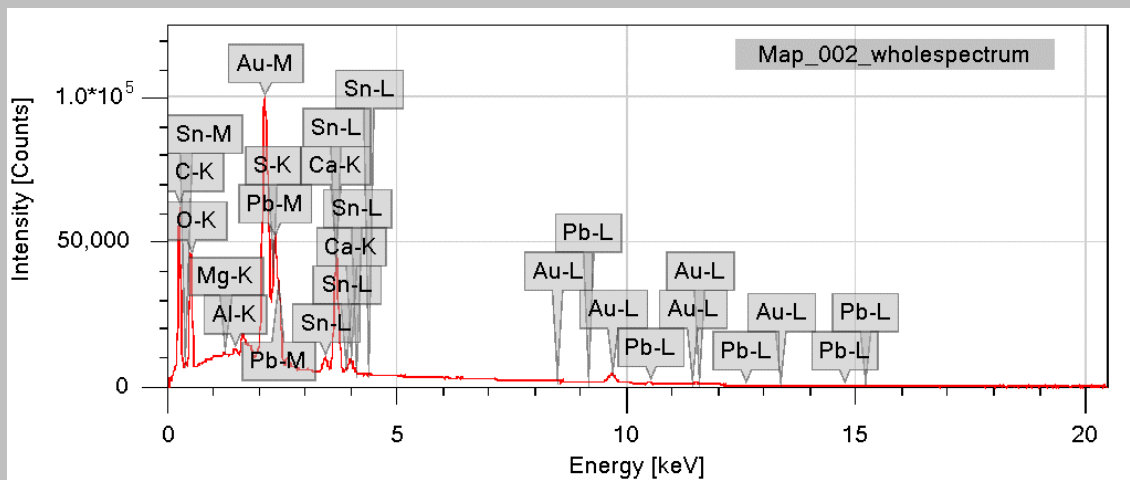


Härnevi 28, Map_002

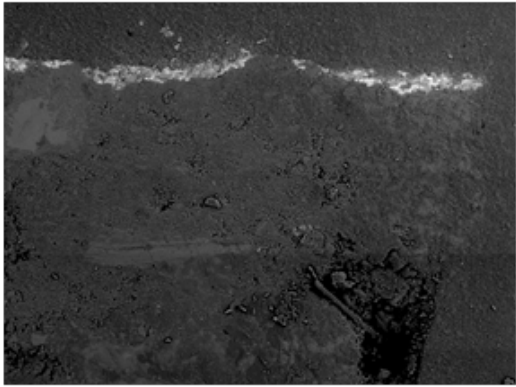
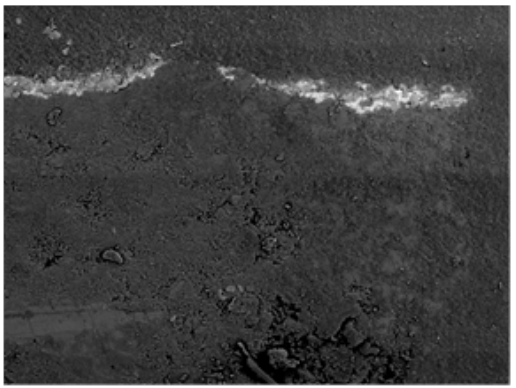
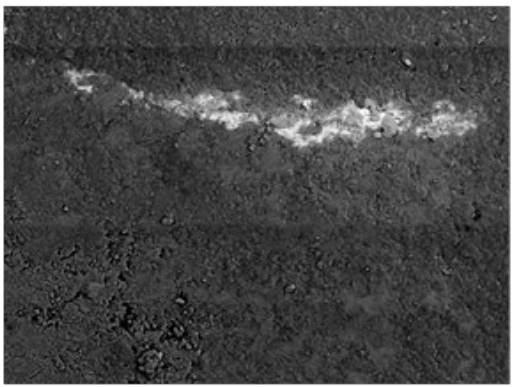
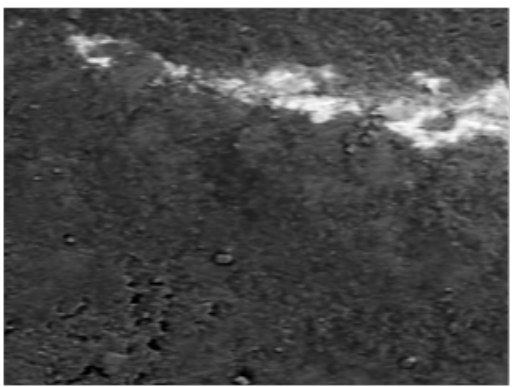


Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	15.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 1000
Process time	T2
Resolution	126 x 169
Dwell time	0.20 ms
Live time scan	ON
Number of frames	21
Measurement detector	First
Live time	358.79 seconds
Real time	390.69 seconds
Dead time	8.00
Count rate	24382.00 CPS

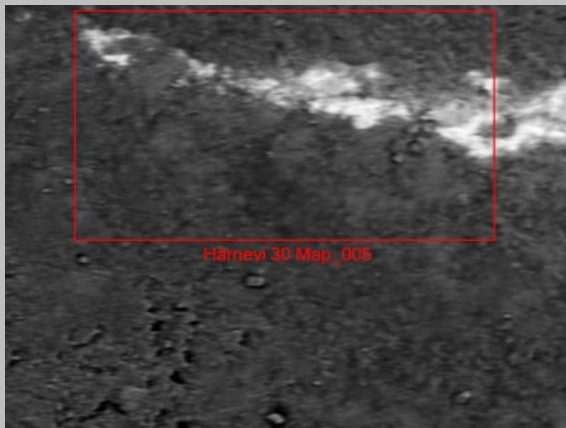
Signal BED-S, Landing Voltage 15.0 kV
WD 10.2 mm, Magnification x1,000
Vacuum Mode HighVacuum



Härnevi 30

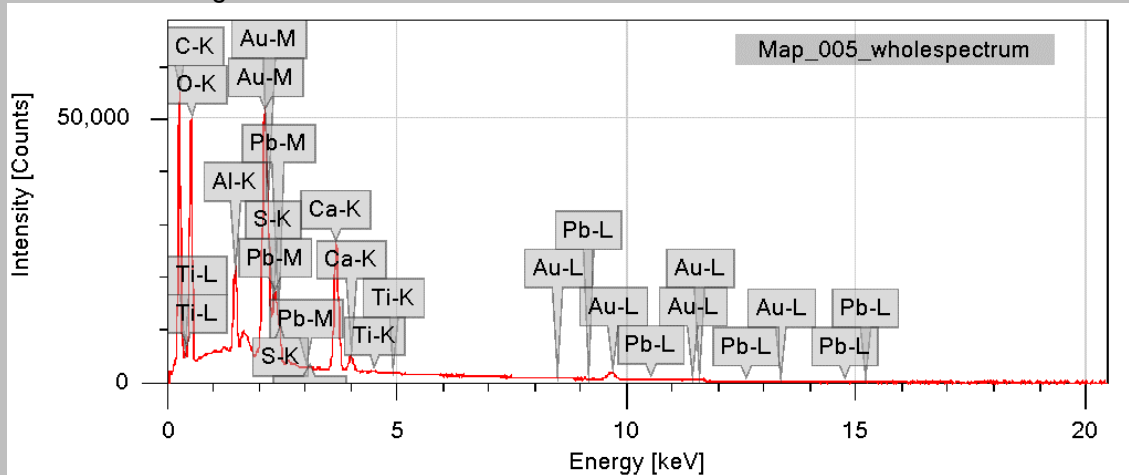
	Härnevi 30 Sem_BED-S_006 Landing Voltage 15.0 kV WD 10.8 mm Magnification x150 F.O.V. 853.3 x 640.0 µm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum
	Härnevi 30 Sem_BED-S_007 Landing Voltage 15.0 kV WD 10.8 mm Magnification x200 F.O.V. 640.0 x 480.0 µm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum
	Härnevi 30 Sem_BED-S_008 Signal BED-S Landing Voltage 15.0 kV WD 10.8 mm Magnification x330 F.O.V. 387.9 x 290.9 µm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum
	Härnevi 30 Sem_BED-S_009 Landing Voltage 15.0 kV WD 10.8 mm Magnification x500 F.O.V. 256.0 x 192.0 µm Probe Current High 50.0 Scan Rotation 0.0° Vacuum Mode HighVacuum Map_009

Härnevi 30, Map_009

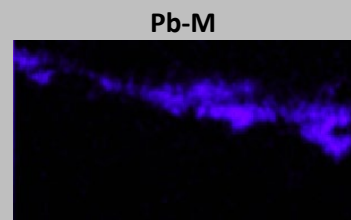
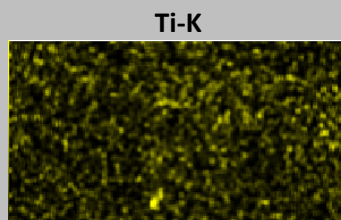
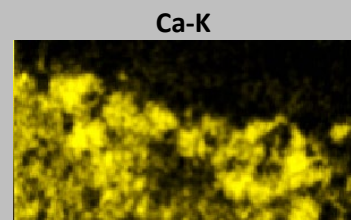
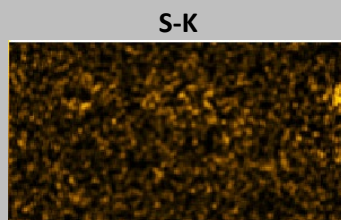
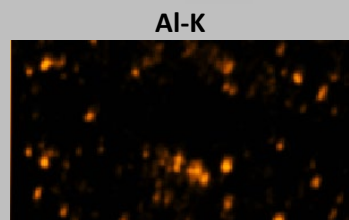
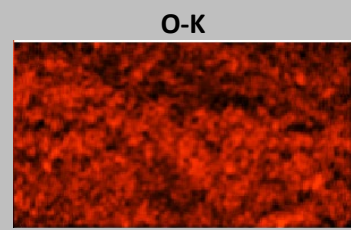
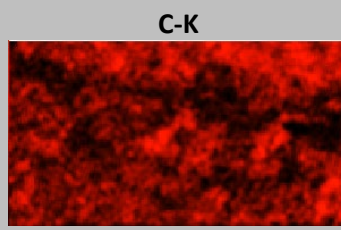


Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	15.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 500
Process time	T2
Resolution	189 x 103
Dwell time	0.20 ms
Live time scan	ON
Number of frames	13
Measurement detector	First
Live time	203.97 seconds
Real time	220.72 seconds
Dead time	8.00
Count rate	22841.00 CPS

Signal BED-S, Landing Voltage 15.0 kV
WD 10.4 mm, Magnification x500
Vacuum Mode HighVacuum



50µm



Stepanka Kuckova, Ph.D.
Associate Professor
Department of Biochemistry and Microbiology University of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5
16628 Prague 6
Czech Republic

Phone: +420220443836

Protein analyses by mass spectrometry

Protein digestion and purification

20–50 μL of 50 mM NH_4HCO_3 containing approximately 10 $\mu\text{g/mL}$ of trypsin was applied to the samples and let react at room temperature for two hours. After the trypsin digestion, the solutions were taken and purified on reverse phase ZipTip. After equilibrating, binding and washing steps, target compounds were desorbed from the stationary phase. The solutions were consequently used for analyses by nano-LC-ESI-Q-TOF.

Mass spectrometry nano-LC-ESI-Q-TOF

Measurement was carried out using UHPLC Dionex Ultimate3000 RSLC nano (Dionex, Germany) connected with mass spectrometer ESI-Q-TOF Maxis Impact (Bruker, Germany). 10 μL of peptide solution were previously dried and then dissolved in 97:3:0.1% mixture of water:acetonitrile:formic acid. Consequently they were loaded on trap column Acclaim PepMap 100 C18 (100 μm x 2 cm, size of reverse phase particles 5 μm , Dionex, Germany) with flow rate of mobile phase A 5 $\mu\text{L/min}$ for 5 min. The peptides were eluted from trap column to analytical column Acclaim PepMap RSLC C18 (75 μm x 250 mm, size of reverse phase particles 2 μm) using following gradient: 0 min 3 % B, 5 min 3 % B, 85 min 50 % B, 86 min 90 % B, 95 min 90 % B, 96 min 3 % B, 110 min 3 % B. Mobile phase A was 0,1% formic acid in water and mobile phase B was 0,1% formic acid in acetonitrile. The flow rate during gradient separation was set to 0.3 $\mu\text{L/min}$. Peptides were eluted directly to the ESI source – Captive spray (Bruker Daltonics, Germany). Measurement was carried out in positive ion mode with precursor selection in the range of 400-2200 Da; from each MS spectrum up to ten precursors were selected for fragmentation.

Peak lists were extracted from raw data by Data Analysis (Bruker Daltonics, Germany). Proteins were identified using Mascot version 2.2.04 (Matrix Science, UK) by searching protein database Uniprot version 20110-12. Parameters for database search were set as follows: Oxidation of methionine and hydroxylation of proline as variable modifications, tolerance 50 ppm in MS mode and 0.05 Da in MS/MS mode.

Analysed samples:

a2, a10a, a10b, a12, e3, h6, h9, h13, h14, h24, h26, h31, j1, j8, j14, j17, m3, m4

Results

Sample: a2

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	3
TRYP_PIG	Trypsin	2

Plant proteins

Accession	Protein	#Peptides
ATPAM_OENBI	ATP synthase subunit alpha, mitochondrial	2
GLT0_WHEAT	Glutenin, high molecular weight subunit	2
ATPAM_OENBI	ATP synthase subunit alpha, mitochondrial	2
GDB2_WHEAT	Gamma-gliadin	1
IAA2_WHEAT	Alpha-amylase inhibitor 0.28	1

Sample: a10a

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	8
K1M1_SHEEP	Keratin, type I microfibrillar 48 kDa, component 8C-1	5
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	4
TRYP_PIG	Trypsin	2

Sample: a10b

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	33
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	26
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	25
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	22
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	19
K2C5_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 5	16
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	15
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	13
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	11
K1C14_MOUSE	Keratin, type I cytoskeletal 14	11
K1C17_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 17	10
K1H1_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha1	8
K2C1B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1b	9
K1C15_SHEEP	Keratin, type I cytoskeletal 15	9
K2C75_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 75	5

Sample: a12

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	15
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	10
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	7
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	6
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	6
K2C1_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 1	5
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	4
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	4
TRYP_PIG	Trypsin	2

Sample: e3

Accession	Protein	#Peptides
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	34
CO1A1_CANFA	Collagen alpha-1(I) chain	28
CO1A2_BOVIN	Collagen alpha-2(I) chain	26
CO1A1_CHICK	Collagen alpha-1(I) chain	8
CO3A1_BOVIN	Collagen alpha-1(III) chain	5
CO2A1_RAT	Collagen alpha-1(II) chain	4
CASA2_BOVIN	Alpha-S2-casein	3
CO1A2_MOUSE	Collagen alpha-2(I) chain	2
CO3A1_HUMAN	Collagen alpha-1(III) chain	2
MFGM_BOVIN	Lactadherin	2
CASA1_BOVIN	Alpha-S1-casein	2
BT1A1_BOVIN	Butyrophilin subfamily 1 member A1	2
CASB_BOVIN	Beta-casein	1

Sample: h6

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	18
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	18
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	11
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	9
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	6
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	6
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	3
K2C75_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 75	3
TRYP_PIG	Trypsin	2

Sample: h9

Accession	Protein	#Peptides
TRYP_PIG	Trypsin	2
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	1

Sample: h13

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	20
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	16
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	15
K2C6C_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6C	14
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	14
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	13
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	13
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	13
K2C5_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 5	11
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	11
K1C17_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 17	9
CO1A2_BOVIN	Collagen alpha-2(I) chain	9
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	8
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	7
K2C5_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 5	6
K2C7_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 7	5
K1C19_BOVIN	Keratin, type I cytoskeletal 19	4
CASA2_BOVIN	Alpha-S2-casein	4
CO3A1_BOVIN	Collagen alpha-1(III) chain	3
KRT81_BOVIN	Keratin, type II cuticular Hb1	4
LACB_OVIMU	Beta-lactoglobulin	2
CASA1_BOVIN	Alpha-S1-casein	2
TRYP_PIG	Trypsin	2
CASB_PIG	Beta-casein	1
CASK_BOVIN	Kappa-casein	1

Sample: h14

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	13
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	11
K1H1_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha1	8
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	8
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	7
K2C6A_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 6A	3
K1M1_SHEEP	Keratin, type I microfibrillar 48 kDa, component 8C-1	7
KRT81_BOVIN	Keratin, type II cuticular Hb1	6
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	6
KT33B_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha3-II	5
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	5
K2C6A_MOUSE	Keratin, type II cytoskeletal 6A	3
K2C75_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 75	3
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	3
TRYP_PIG	Trypsin	2

Sample: h24

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	20
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	20
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	14
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	14
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	10
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	9
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	9
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	7
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	6
K1C17_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 17	6
K2C1_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 1	6
KRT81_BOVIN	Keratin, type II cuticular Hb1	5
K2C6A_MOUSE	Keratin, type II cytoskeletal 6A	4
K1C4_XENLA	Keratin, type I cytoskeletal 47 kDa	3
K2C75_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 75	3
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	3
TRYP_PIG	Trypsin	2

Sample: h26

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	33
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	30
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	25
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	25
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	21
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	19
K2C6C_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6C	18
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	18
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	17
K2C5_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 5	16
K1C14_MOUSE	Keratin, type I cytoskeletal 14	13
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	12
K2C6A_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 6A	10
K1C15_SHEEP	Keratin, type I cytoskeletal 15	7
TRYP_PIG	Trypsin	2

Plant proteins

Accession	Protein	#Peptides
GLT0_WHEAT	Glutenin, high molecular weight subunit DY10	2
ATPAM_OENBI	ATP synthase subunit alpha, mitochondrial	2
IAC16_WHEAT	Alpha-amylase/trypsin inhibitor CM16	2
AMYB_HORVS	Beta-amylase	2

IAA2_WHEAT	Alpha-amylase inhibitor 0.28	2
GDB2_WHEAT	Gamma-gliadin	1
GDB2_WHEAT	Gamma-gliadin OS=Triticum aestivum PE=3 SV=1	1

Sample: h31

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	22
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	21
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	16
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	15
K1M1_SHEEP	Keratin, type I microfibrillar 48 kDa, component	10
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	9
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	6
K2C75_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 75	4
K2C6A_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 6A	4
TRYP_PIG	Trypsin	2

Plant proteins

Accession	Protein	#Peptides
SPZ1A_WHEAT	Serpin-Z1A	5
GLT0_WHEAT	Glutenin, high molecular weight subunit DY10	4
EF1A_MAIZE	Elongation factor 1-alpha	4
G3PC2_ORYSJ	Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase 2, cytosolic	4
ATPAM_OENBI	ATP synthase subunit alpha, mitochondrial	3
ATPAM_BETVU	ATP synthase subunit alpha, mitochondrial	3
AMYB_HORVS	Beta-amylase	2
IAA2_WHEAT	Alpha-amylase inhibitor 0.28	2
IAAC3_WHEAT	Alpha-amylase/trypsin inhibitor CM3	2
IAC16_WHEAT	Alpha-amylase/trypsin inhibitor CM16	2
HSP70_CHLRE	Heat shock 70 kDa protein	2
AVLBA_WHEAT	Avenin-like b10	2
GLT4_WHEAT	Glutenin, high molecular weight subunit PW212	2

Sample: j1

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	34
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	30
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	28
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	28
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	25
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	25
K2C6C_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6C	22
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	22
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	21

K2C5_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 5	21
K1C14_MOUSE	Keratin, type I cytoskeletal 14	15
K1C17_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 17	12
K1M1_SHEEP	Keratin, type I microfibrillar 48 kDa, component 8C-1	11
HBB_HUMAN	Hemoglobin subunit beta	11
KT33B_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha3-II	10
HBA_HUMAN	Hemoglobin subunit alpha	10
K1C15_SHEEP	Keratin, type I cytoskeletal 15	9
K1H1_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha1	9
K1C13_MOUSE	Keratin, type I cytoskeletal 13	8
K1C15_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 15	8
HBA3_PANTR	Hemoglobin subunit alpha-3	6
HBB_SUNMU	Hemoglobin subunit beta	5
KRT35_MOUSE	Keratin, type I cuticular Ha5	5
ALBU_HUMAN	Serum albumin	5
TRYP_PIG	Trypsin	3

Sample: j8

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	21
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	20
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	17
KRT81_BOVIN	Keratin, type II cuticular Hb1	15
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	14
K2C6C_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6C	13
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	12
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	12
K1C13_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 13	11
K1M1_SHEEP	Keratin, type I microfibrillar 48 kDa, component 8C-1	11
K2C5_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 5	11
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	10
K1H1_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha1	10
K2M3_SHEEP	Keratin, type II microfibrillar, component 5	10
K1M2_SHEEP	Keratin, type I microfibrillar, 47.6 kDa	8
KT33B_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha3-II	8
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	7
K2C75_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 75	7
K2C5_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 5	6
KRT34_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha4	6
K2C4_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 4	6
K2C8_XENLA	Keratin, type II cytoskeletal 8	5
ACTM_HELER	Actin, cytoskeletal	5
ATPB_BOVIN	ATP synthase subunit beta, mitochondrial	4
TRYP_PIG	Trypsin	3
HBA_ATEGE	Hemoglobin subunit alpha	3

Plant proteins

Accession	Protein	#Peptides
HSP7E_ARATH	Heat shock 70 kDa protein 5	5
SPZ1A_WHEAT	Serpin-Z1A	4
GLT0_WHEAT	Glutenin, high molecular weight subunit DY10	4
ADT_CHLRE	ADP,ATP carrier protein	4
H4_ARATH	Histone H4	4
ACT_MESVI	Actin	4
SSG1_WHEAT	Granule-bound starch synthase 1, chloroplastic/amyloplastic	3
ATPAM_OENBI	ATP synthase subunit alpha, mitochondrial	3
ADT1_ARATH	ADP,ATP carrier protein 1, mitochondrial	3
G3PC2_ARATH	Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase GAPC2, cytosolic	3
G3PC2_ORYSJ	Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase 2, cytosolic	3
G3PC1_HORVU	Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase 1, cytosolic	3
ACT3_PEA	Actin-3	3
G3PC_CHLRE	Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase, cytosolic	3
AMYB_HORVS	Beta-amylase	2
IAA2_WHEAT	Alpha-amylase inhibitor 0.28	2
ATPBM_CHLRE	ATP synthase subunit beta, mitochondrial	2
LE19A_HORVU	Late embryogenesis abundant protein B19.1A	2
IAAC3_WHEAT	Alpha-amylase/trypsin inhibitor CM3	2

Sample: j14

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	34
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	28
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	24
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	23
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	22
K2C6C_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6C	21
K2C6A_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6A	21
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	20
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	19
TRYP_PIG	Trypsin	2
DCD_HUMAN	Dermcidin	2
HBA_ATEGE	Hemoglobin subunit alpha	2
LEG7_HUMAN	Galectin-7	2
HBB_AILFU	Hemoglobin subunit beta	2
TRYP_PIG	Trypsin	2
DCD_HUMAN	Dermcidin	2

Sample: j17

Accession	Protein	#Peptides
K1M1_SHEEP	Keratin, type I microfibillar 48 kDa, component 8C-1	11
HBB_GORGO	Hemoglobin subunit beta	8
ACTB_BOVIN	Actin, cytoplasmic 1	7

VIME_CHLAE	Vimentin	6
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	6
ALBU_HUMAN	Serum albumin	5
HBA_HUMAN	Hemoglobin subunit alpha	5
KT33B_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha3-II	5
K2M1_SHEEP	Keratin, type II microfibrillar (Fragment)	4
ANXA2_BOVIN	Annexin A2	3
K1C13_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 13	3
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	3
H4_ACRAS	Histone H4	3
COEA1_HUMAN	Collagen alpha-1(XIV) chain	3

Sample: m3

Accession	Protein	#Peptides
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	11
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	10
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	10
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	5
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	4
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	3
TRYP_PIG	Trypsin	2

Sample: m4

Accession	Protein	#Peptides
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	22
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	19
K2C1_CANFA	Keratin, type II cytoskeletal 1	16
K1C10_BOVIN	Keratin, type I cytoskeletal 10	15
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	14
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	13
K1C14_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 14	12
K2C1_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 1	10
K2C5_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 5	10
K1M1_SHEEP	Keratin, type I microfibrillar 48 kDa, component 8C-1	10
K1C16_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 16	9
KRT81_BOVIN	Keratin, type II cuticular Hb1	9
K1C17_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 17	8
K2C5_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 5	8
K2C6B_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 6B	8
K1C15_SHEEP	Keratin, type I cytoskeletal 15	7
K2C5_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 5	7
K2C1B_RAT	Keratin, type II cytoskeletal 1b	7
K2C1B_MOUSE	Keratin, type II cytoskeletal 1b	6
K2C75_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 75	6
KT33B_MOUSE	Keratin, type I cuticular Ha3-II	6
K2C71_BOVIN	Keratin, type II cytoskeletal 71	5

K2M3_SHEEP	Keratin, type II microfibrillar, component 5	5
KT33B_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha3-II	4
KRT36_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha6	3
K1CO_XENLA	Keratin-3, type I cytoskeletal 51 kDa	3
TRYP_PIG	Trypsin	2

Conclusions:

All samples contain common contamination by proteins from skin – keratins. Below is the list of identified materials in individual samples:

Sample **a2** contains plant proteins (probably from wheat) and no relevant animal proteins.

Sample **a10a** does not contain any proteins.

Sample **a10b** does not contain any proteins.

Sample **a12** does not contain any proteins.

Sample **e3** contains collagens (animal glue/gelatine) and milk proteins.

Sample **h6** does not contain any proteins.

Sample **h9** does not contain any proteins.

Sample **h13** contains collagens (animal glue/gelatine) and milk proteins.

Sample **h14** does not contain any proteins.

Sample **h24** may contain collagens (animal glue/gelatine)

Sample **h26** contains plant proteins (probably from wheat) and no relevant animal proteins.

Sample **h31** contains plant proteins (probably from wheat).

Sample **j1** contains blood proteins.

Sample **j8** contains plant proteins (probably from wheat) and may contain probably sheep wool and traces of blood (cannot be excluded).

Sample **j14** may contain blood proteins. No plant proteins were found.

Sample **j17** contains blood proteins and probably sheep wool. It may contain collagens (animal glue). No plant proteins were found.

Sample **m3** does not contain any proteins.

Sample **m4** may contain probably sheep wool. No plant proteins were found.



Scientific Report:

GC/MS analysis of 4 samples from the Polychromy Project
at the Ny Carlsberg Glyptotek in Copenhagen

Analytical procedure

The samples have been subjected to the analytical procedure for the GC-MS determination of glycerolipids, resins and waxes reported in Figure 1.

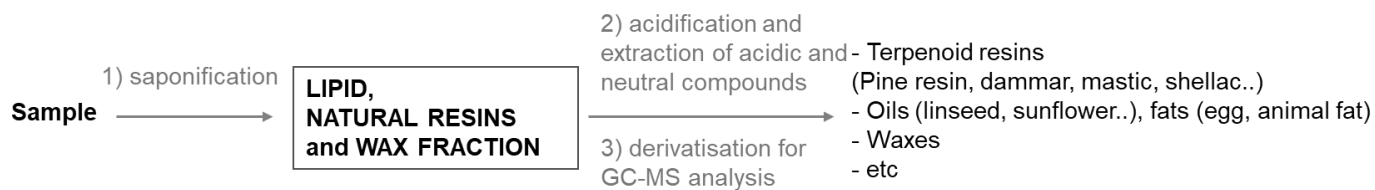


Figura 1. Scheme of the GC/MS analytical procedure¹.

¹ A. Lluveras, I. Bonaduce, A. Andreotti, M.P. Colombini, "GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipids, Natural Waxes, Terpenoid Resins, Proteinaceous and Polysaccharide Materials in the Same Paint Microsample Avoiding Interferences from Inorganic Media", *Analytical Chemistry* 82,1 (2010) 376–386.

Samples

Figure 2 shows the photos of seven of the eight samples under the microscope. The picture of sample 3 was not taken because it was too little and there was the risk of losing it.

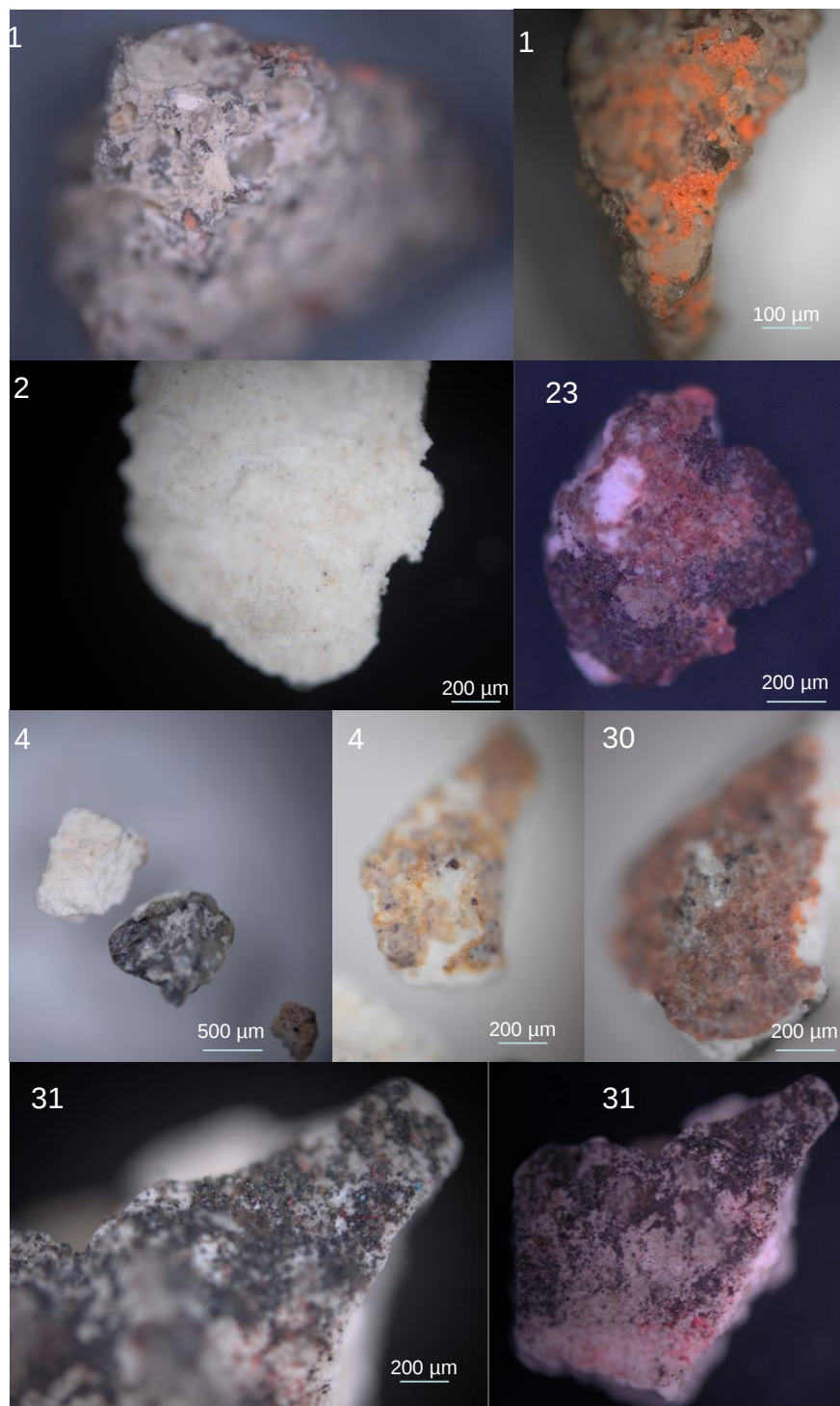


Figura 2. Microscope images of the samples analysed.

Results

Lipid-resinous fraction

The analysis of samples 1 Almunge, 2 Marka, 4 Jumkil, 28 Härnevi, 30 Härnevi did not show the presence of lipids, resins and waxes, as signals detected were below the limit of detection/quantitation (LOD/LOQ) of the analytical procedure ² :

Figure 3 reports the chromatograms in TIC (Total Ion Chromatogram) of samples 1, 2, 4, and 30.

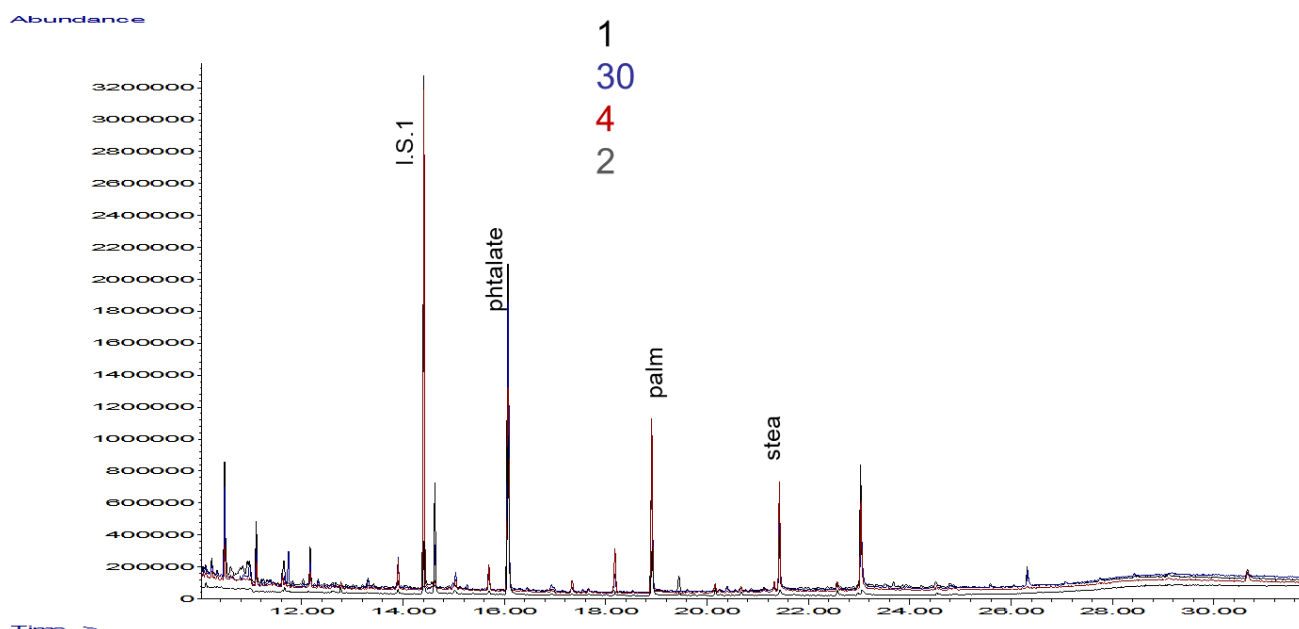


Figure 3. Chromatograms in TIC (Total Ion Chromatogram) corresponding to the lipid resinous fraction of the samples 1, 2, 4, and 30³.

The chromatograms of samples 3 Erikebe, 23 Härnevi, and 31 Härnevi showed signals which were above the limit of quantitation of the analytical procedure:

² LOD and LOQ 0,8 e 1,5 µg, respectively.

³ I.S.1= tridecanoic acid (derivatisation reference standard), Phthalate= 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester (pollutant), palm= palmitic acid, stea= stearic acid.

Figures 4 and 5 report the chromatograms in TIC (Total Ion Chromatogram) of samples 31 and 3, respectively.

Sample 31 (chromatogram in Figure 4) shows the presence of palmitic, azelaic and stearic acids above the detection limit. The relative content of azelaic over palmitic acid is around 0.3%. In the chromatogram several other compounds are clearly detected. In particular the detection of butanedioic acid, 2-butenedioic acid, phthalic acid, phloretic acid, terephthalic acid, 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester, hexanedioic acid, and diisooctyl adipate, together with the presence of a lipid material indicate the use of an alkyd resin as paint binder.

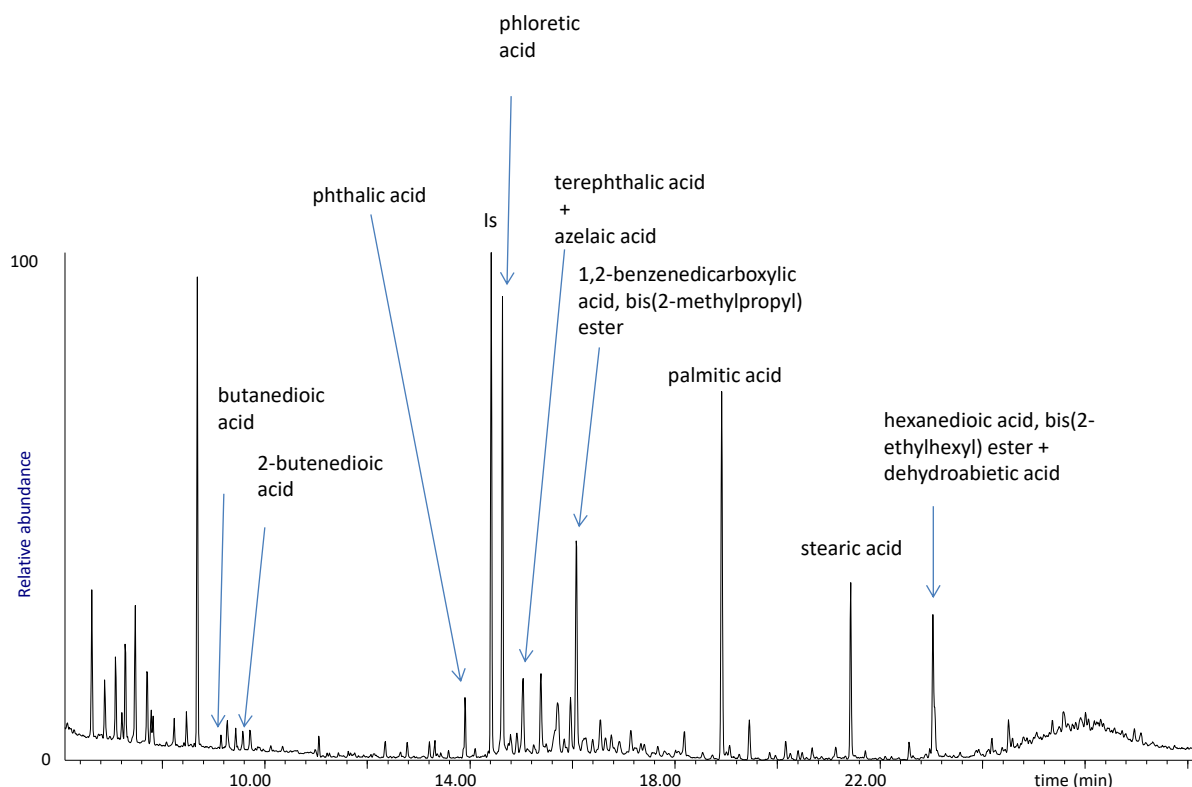


Figure 4. Chromatogram in TIC (Total Ion Chromatogram) relative to sample 31. All acidic and alcoholic moieties are derivatized with TMS. IS: internal standard

Sample 3 (Figure 5) shows the presence of a lipid material which is not oxidized: small amounts of dicarboxylic acids are found – products of oxidation of unsaturated fatty acids, and high amounts of the monounsaturated oleic acid and doubly unsaturated linoleic acid are detected in the chromatogram in addition to palmitic and stearic acid. These point to the presence of an oil of plant origin which is not oxidized as expected from a cured oil paint. The additional presence of phthalic acid, phloretic, acid, terephthalic acid, 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester, and diisooctyl adipate as found in sample 31, suggest the use of an alkyd resin also in this sample. Sample 3 shows though and oil component in the alkyd resin significantly less oxidized than in sample 31.

In addition 9-octadecenamide, (Z)-, ocatadecaneamide and hexadecanamide were clearly detected in the chromatogram of sample 3. These are compounds which are used as additives of synthetic plastics to improve their flexibility and plasticity. These could be additives of the alkyd resin (although quite unusual), or could have been used as additives for the pigment, or as additives of an additional synthetic resin which cannot be detected by the analytical procedure adopted in this study

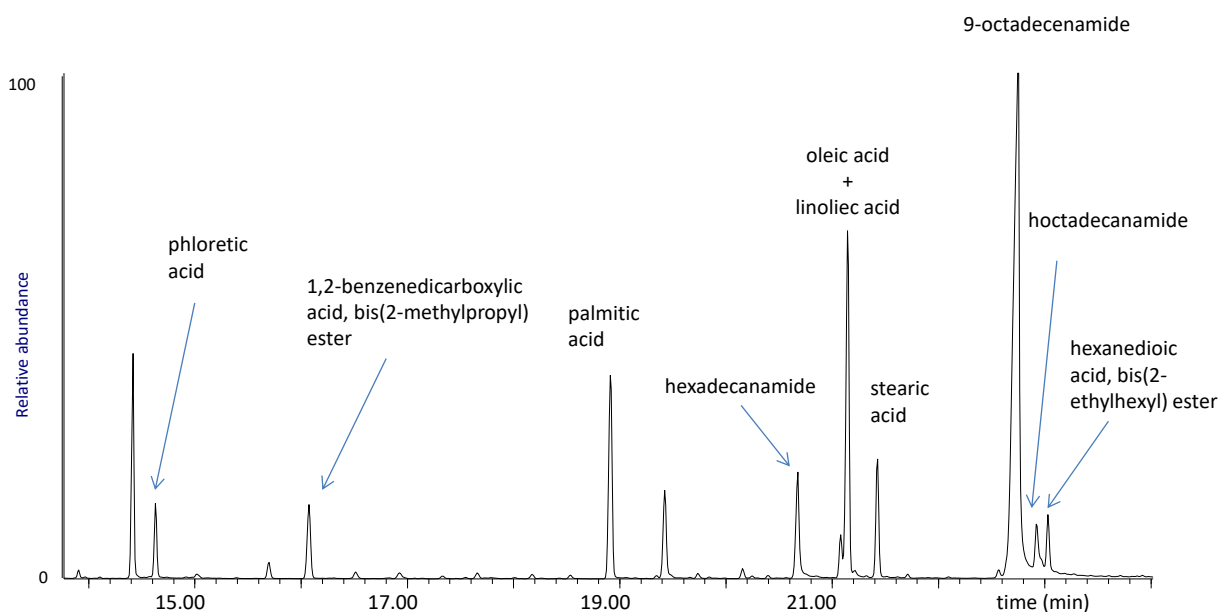


Figure 5. Chromatogram in TIC (Total Ion Chromatogram) relative to sample 3. All acidic and alcoholic moieties are derivatized with TMS. IS: internal standard



Samples 23 and 31 are very similar but sample number 23 presents a minor relative content of lipids. In addition sample 23 contains also 2,5-Dibromobenzene-1,4-dicarboxylic acid, bis(trimethylsilyl) ester, which could possibly be ascribed to the presence of an organic dye/pigment.

Conclusions

The data show the presence of synthetic materials. In particular, samples 3 Erikebe, 23 Härnevi, and 31 Härnevi contain an alkyd resin. In addition to an alkyd resin, we cannot exclude the use of other synthetic resins, which require analytical pyrolysis for their detection. Further analyses are thus necessary to address this issue. The same can be said for the possible organic dye/pigment: HPLC or analytical pyrolysis are necessary for its detection/identification. Samples 1 Almunge, 2 Marka, 4 Jumkil, 28 Härnevi, 30 Härnevi did not show the presence of lipids, resins and waxes. This could be because their components were below the detection limit of the procedure employed, or because they do not contain an organic binder, or because the organic binder is of synthetic origin. Further analyses are necessary to address this issue.



Analysis performed at SCIBEC group of Department of Chemistry and Industrial Chemistry
University of Pisa

Analysis and data interpretation were performed by Dr. Alessia Andreotti and Dr. Ilaria Bonaduce.
email: alessia.andreotti@unipi.it, ilaria.bonaduce@unipi.it

Karbonatiseringsgräns och måleriets underlag, grund.

Materialteknisk undersökning av medeltida muralt måleri

Sammanställt av Elin Lundmark, Camera Picta konservering och Misa Asp Konservator
Misa Asp AB

I den analys av snitt som gjorts inom projektet nämns ofta fenomenet ”karbonatiseringsgräns”. Det är ett fenomen som först uppmärksammades av en forskargrupp från Universitetet i Padova¹. Denna forskargrupp noterade att objektiva metoder för att skilja mellan de två vanligaste muralmåleriteknikerna secco och fresco aldrig på ett systematiskt sätt verifierats via replikor. Forskargruppen målade därför replikor i de båda teknikerna från vilka sedan tvärsnitt tillverkades och studerades i optiskt mikroskop och svepelektronmikroskop. Resultatet av detta experiment var att tydliga stratigrafiska skillnader i snitten kunde ses mellan de båda teknikerna. Dessa skillnader kan användas för att på ett objektivt sätt skilja mellan dem. Forskargruppen verifierade även resultaten genom att jämföra snitt från replikor med prov från faktiska muralmålningar.

Fresco och al secco

För att kunna beskriva vad en karbonatiseringsgräns innebär behöver teknikernas grundläggande utförande klarläggas. För att förbereda en muryta för målning behöver en relativt ljus och slät yta skapas.

I en fresk uppnås detta genom att ett underlag av kalkbruk byggs upp i flera lager där lagret närmast väggen är relativt grovt och lagret längst ut betydligt finare vad gäller kornstorlek. Vid målning av en fresk målas pigment lösta i vatten direkt på underlaget medan det fortfarande är färskt och okarboniserat. Pigmenten binds till underliggande material när den karbonatiserar och blir på så sätt en integrerad del av ytan.

I secco finns ett putsskikt vilket kan vara helt karbonatiserat/torrt, på detta stryks ett eller flera skikt av vad som kan beskrivas som slamning. Detta skikt som kan bestå av flera lager kommer hädanefter i denna text kallas för grund. Vid målning al secco målas på denna grund. För att detta ska fungera behöver pigmenten vara bundna i någon typ av bindemedel. Det är bindemedlet i färgen som fixerar pigmenten vid ytan. Möjligt att en relativt nyligen pålagd grund kan bidra med viss kalk/karbonisering i processen. När tvärsnitt av secco-målningar studeras kan därför ofta minst tre olika typer av lager studeras. Dessa lager utgörs av puts, grund och pigment varav vart och ett också kan innehålla flera lager av samma typ av material.

Snittstudier utförda av forskargruppen

Den mest tydliga skillnaden mellan snitt från fresker och snitt från målningar som utförts i secco teknik som forskargruppen upptäckte är den så kallade karbonatiseringsgränsen. Den utgörs av ett kompakt lager kalciumkarbonat som bildats mellan pigmentskiktet och putsen (någon grundering gjordes inte i de replikor som tillverkats) i proven utförda i secco. På

¹ Piovesan R, Mazzoli C, Maritan L, Cornale P. “Fresco and Lime Paint: An Experimental Study and Objective Criteria for Distinguishing Between These Painting Techniques.” *Archaeometry* 54 4 2012, 723-736

proverna i freskteknik kunde forskarna istället se ett lager av kalciumkarbonat ovanpå pigmentskiktet. Dessa lager har tolkats som en effekt av karbonatiseringsprocessen. Under karbonatiseringen så dras en del av kalken ut mot ytan tillsammans med det vatten som avdunstar. Processen gör att ytan som är i kontakt med luften blir något mer kompakt än underliggande lager. Detta innebär att när en kompakt rand av kalciumkarbonat är närvarande har den yta som är under randen varit exponerad när den karbonatiserat. Fenomenet kallas för karbonatiseringsgräns. När den är närvarande går det att se om pigment eller andra lager/grund har påförts en karbonatiserad eller okarbonatiserad yta.

Konsekvenser för nu genomföra undersökning

För den undersökning som redovisas denna rapport har karbonatiseringsgränser företrädevis påträffats mellan puts och grund. Inte mellan grund och pigmentskikt. Pigmentskiktet är påfört i direkt samband med grunden vilket gör att den inte hinner karbonatisera så pass så att en gräns bildas mellan densamma och pigmentskiktet. Med det följer att pigment och bindemedel i måleriskiktet måste tåla den nivå av basisk miljö de utsatts för. I de undersökta målningarna inom projektet finns organiska komponenter i både bindemedel och pigment samt oorganiska pigment vilka är dokumenterat känsliga för basiska miljöer. En okarbonatiserad kalk är basisk. Dessa material borde vara känsliga och inte så hållbara med en relativt okarbonatiserad grund. I det perspektivet är en grund baserad på krita (kalciumkarbonat) och någon typ av bindemedel ett bättre val.

En hypotes, som projektet fortfarande inte har bevisat, föreslår att grundskikten i det undersökta måleriet inte utgörs helt av kalciumhydroxid som bindemedel. En svårighet i att bevisa om grunden består av kalk eller krita består i att materialet är detsamma rent kemiskt oavsett om det består av ett lager kalciumhydroxid som karbonatiserat eller krita som redan är karbonat. Ett sätt är att leta efter fossila skalrester av mikroskopiska havslevande organismer, coccoliter som finns i krita. I de studerade proverna har ett antal coccoliter och liknande formationer påträffats men mer undersökningar är nödvändiga för att hypotesen om krita i grunder skall kunna övergå till en teori.