

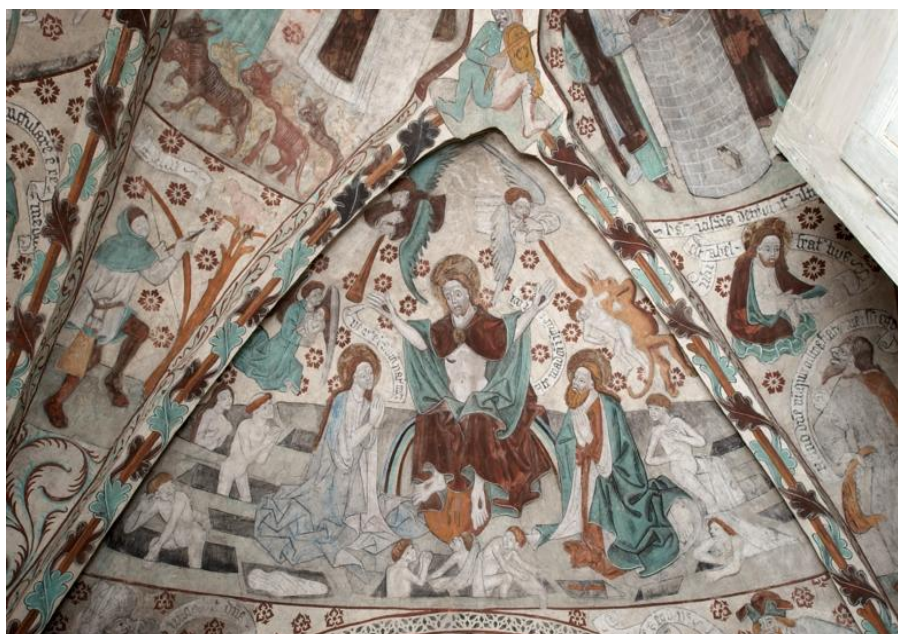
”Ett gåtfullt medeltidspigment”

Slutrapport Januari 2012

Forskningsprojekt finansierat av Torsten Söderbergs Stiftelse (Anslag Ö22/10).

Anders G. Nord, Kate Tronner och Karin Björling Olausson

Nordiska Museet, Stockholm



Projektdeltagare

Anders G. Nord (Docent, f.d. Avd.dir. Riksantikvarieämbetet)

Kate Tronner (Fil. kand., f.d. 1:e Lab.ing. Riksantikvarieämbetet)

Karin Björling Olausson (Chefskonservator, Nordiska Museet)

Bilden på omslagssidan visar en målning från Härkeberga kyrka (Uppland) föreställande Den yttersta domen.

Foto: Bengt A. Lundberg, Riksantikvarieämbetet.

Sammanfattning

Projektgruppen har arbetat med att fastställa kemisk sammansättning och ursprung för ett tidigare okänt gult pigment i svenska, medeltida muralmålningar. Detta gulaktiga ämne har påvisats i fem svenska kyrkor. Samtliga målningar hade utförts på 1400-talet, och de gula fläckarna finns alltid på gröna färgskikt målade med mineralet malakit. Efter provtagning har det gula ämnet undersökts med hjälp av ett flertal analysinstrument: svepelektronmikroskop med tillsats för mikroanalys, transmissionselektronmikroskop, röntgendiffraktion, samt polarisationsmikroskop. Det gula ämnet utgörs av det relativt ovanliga mineralet *volborthit*. Den kemiska formeln för volborthit är $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Vi har funnit att volborthit förekommer tillsammans med malakit i åtminstone sex olika fyndigheter i Centraleuropa, varav fem i Tyskland och en i Tjeckien. Sannolikt har malakit importerats från någon av dessa gruvor till Sverige, varvid volborthit följt med som förorening. Dessutom har vi funnit enstaka korn av ytterligare ett kopparvanadatmineral, nämligen kalk-volborthit (tangeit) med den kemiska sammansättningen $\text{CaCuVO}_4(\text{OH})$.

Abstract

A mysterious yellowish substance has been found in mediaeval wall paintings in five Swedish churches. It was always found on green malachite, and the paintings were all from the 15th century. Thirteen samples were taken and analyzed by means of SEM/EDS, HRTEM, polarization microscopy and X-ray powder diffraction. The results show that the substance is a relatively uncommon yellow/yellowish mineral, volborthite, with the chemical formula $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. We have so far found six locations in central Europe with volborthite and malachite, five in Germany and one in the Czech republic. It seems likely that green malachite has been imported from a mine in central Europe, and that volborthite occurred as an impurity. We have also detected a very low concentration of yellowish grains with another composition, namely $\text{CaCuVO}_4(\text{OH})$. This mineral is calcio-volborthite, also named tangeite.

Bakgrund

I projektgruppen har ingått en chefskonservator (Karin Björling Olausson vid Nordiska Museet) samt två kemister (Anders Nord och Kate Tronner) med många års tjänstgöring vid Riksantikvarieämbetet (RAÄ). Gruppen har under två decennier studerat och analyserat färger från olika kulturföremål och målningar från vitt skilda tidsperioder, bland annat från ett trettiotal medeltidskyrkor (Nord et al. 1996, 2000, 2001, 2008, 2011a,b). Dessutom har pigment på runstenar och även nyare färger undersökts (Tronner 1984a; 2002, 2006, 2007, 2010). I samarbete med konsthistorikern Fil. Dr. Åke Nisbeth och konservator Lars Göthberg undersöktes och dokumenterades i mitten av 1990-talet drygt 100 färgprover från fyra medeltidskyrkor (Nord et al. 1996). I tre av kyrkorna påträffades ett gult pigment med en (för oss) okänd sammansättning. I två kyrkor var muralmålningarna utförda av den namnkunnige mästaren Albertus Pictor (Härkeberga och Täby). Den tredje kyrkan (Risinge gamla kyrka, S:t Maria, i Östergötland) hade imponerande väggmålningar av den okände s.k. Risingemästaren. Samtliga målningar är från 1400-talet. Vid analys med RAÄ:s dåvarande (äldre) elektronmikroskop JEOL JSM-840A fann vi till vår förvåning, att det gula pigmentet innehöll koppar och vanadin. Resultaten presenterades på en konferens på Louvren i Paris (Nord & Tronner 2000). Pigmentet var då, och tycks fortfarande vara, okänt utanför Sveriges gränser på medeltida väggmålningar. I de monumentala verken "Pigments of English mediaeval wall painting" (Howard 2003), "Pigment Compendium" (Eastaugh et al. 2004), "Artists pigments" av Berrie (2007) och "Trade in Artist's pigments" (Kirby et al. 2010) hänvisas enbart till vår egen Parispublikation från år 2000.

De senaste åren har ytterligare prover av detta svåranalyserade och gåtfulla pigment påträffats i samband med pågående renoveringsarbeten i Väte kyrka i Roslagen samt Vendels kyrka i Uppland. Vi har nu tacksamt erhållit ett forskningsanslag från Torsten Söderbergs Stiftelse, vilket möjliggjort detaljerade studier av detta intresseväckande pigment. Projektgruppens mål var att finna svar på följande frågor:

- Är det samma kopparvanadatpigment som förekommer i de fem kyrkornas muralmålningar?
- Vilken är den kemiska sammansättningen?
- Är det ett naturligt mineral?
- Vilka tänkbara fyndorter finns i Europa?
- Varför har det bara påträffats på muralmålningar i Sverige?

Då projektet nu är avslutat, kan vi konstatera att vi erhållit fullständiga svar på de fyra första frågorna, och ett möjligt svar på den femte frågeställningen enligt ovan.

Sammanställning av proverna

Som tidigare nämnts, hade vi vid projektets början (januari 2011) tillgång till prover från fem kyrkor (Tabell 1). Proverna var tyvärr mycket små. Efter erhållna tillstånd från respektive kyrkoråd och länsstyrelser, genomfördes en förnyad provtagning där så var möjligt, nämligen i Härkeberga kyrka och Risinge gamla kyrka. I kyrkorna i Täby, Vendel och Vätö är de aktuella målningarna svåråtkomliga högt uppe i taket. Provtagningarna gjordes då via byggnadsställningar inne i kyrkorummet i samband med pågående restaureringar. Flertalet prov har tagits av en konservator. Samtliga målningar är utförda på kalkgrund, sannolikt *al secco*. Följaktligen innehåller alla prover kalk (kalciumkarbonat), som vanligen uppgår till inemot 98-99 viktsprocent av provet.

Tabell 1. Sammanställning av samtliga kopparvanadatprover.

	Härkeberga kyrka	Täby kyrka	Risinge gamla kyrka	Vendels kyrka	Vätö kyrka
Landskap	Uppland	Uppland	Östergötland	Uppland	Uppland (Roslagen)
Prover från mitten av 1990-talet	H-11 (koret) H-25 (orgel-läktaren) H-35 (trapphuset). Gula fläckar på gröna bladslingor (Figur 1)	T-14 gula fläckar på evangelisten Matteus gröna dräkt; uppe i taket) (Figur 2)	R-1 (valv I) (Figur 3) R-11 (högre upp i valv II). Gula fläckar på bladslingor.		
Nyare prover	2011: kompletterande prover H-11A och H-35A.		2011: Kompletterande prover R-11A, R-41, R-42 och R-43	Gula prov V-8 och V-11 tagna högt upp på nordväggen i samband med konservering av kyrkans väggmålningar	Prov uppe i taket, taget av konservator Misa Asp i samband med pågående konserveringsarbete
Färg	gul-gulgrön	gul	gul-gulgrön	gul	gul
Bakgrundsfärg	grön	grön	grön	grön	grön
Datering	1480-talet	1480-talet	ca 1430	ca 1450	1400-talets slut
Målar-mästare	Albertus Pictor	Albertus Pictor	Risingemästaren	Johannes Iwan	Roslagsmästaren

Den mest kände och omskrivne medeltida målaren i Sverige är utan tvekan *Albertus Pictor*. I skriftligt källmaterial tituleras han omväxlande som målare eller pärlstickare. Han föddes i den lilla tyska staden Immenhausen nära Kassel och Göttingen. Han förekommer i svenskt källmaterial fr.o.m. 1465. Albertus Pictor var, efter en tid i Arboga, bosatt i Stockholm från 1473, då han gifte sig med änkan efter Johan Målare, och levde där fram till sin död år 1509. Han har tillsammans med sin verkstad varit verksam i ett trettiotal kyrkor i Mälardalen och

även i Nederluleå kyrka i Norrbotten. I två kyrkor (Sollentuna kyrka och Sala sockenkyrka) har han signerat målningarna med *Albrikt Ymmenhusen*. Många målningar är mycket omfattande och välbevarade, andra fragmentariska och i dåligt skick. Särskilt vackra är kyrkmålningarna i socknarna Härkeberga, Täby och Odensala (samtliga i Uppland). Albertus Pictor skiljer sig från andra samtida målare i Sverige genom en imponerande kombination av kvalitet och kvantitet och med sitt livfulla och rörliga uttryck i målningarna. Framför allt i gestalternas ansikten har han modellerat fram formen hos pannor, hakor och näsor med hjälp av skuggor och dagrar, vilket ger betraktaren en känsla av en tredimensionell effekt. Även lasyrer har använts för att skapa volym, till exempel i klädedräkternas veck.

Risingemästaren kallas den anonyme konstnär som dekorerat valven i Risinge gamla kyrka under 1400-talets första hälft. Sannolikt var det efter en ombyggnad som kyrkan erhöll de rika målningarna, som aldrig överkalkats och nu pryder de fem travéerna. Dekorationerna är så tätt placerade att de täcker större delen av valvkapporna. Mästaren har inneslutit sina figurer och scener i runda medaljonger. Utrymmet mellan dessa är fyllt med en mångfald av band och växtornament. Färgerna har med tiden mattats något, men än lyser målningarna i gult, orange, rött och turkosgrönt.

Johannes Iwan är känd tack vare att han signerat sina målningar, och i Vendel har han lämnat signaturen *Hannes Yuan Malare*. De mycket omfattande och särdeles vackra målningarna i Vendels kyrka är från åren 1451-1452. Johannes Iwans och kyrkoherden Nikolaus Johannis' inskriptioner från 1452 finns bevarade på kyrkans södra valvbåge. Johannes Iwan har även dekorerat tre andra kyrkor i Uppland: Östra Ryds kyrka (1449) med bara delvis bevarade målningar, Lena kyrka (1448-1452), samt Alunda kyrka (ofullbordade) samma år som han avled (1465).

En mycket produktiv målare var den s.k. *Roslagsmästaren*, verksam i Roslagen inom den större Tierpsgruppen av målare. Han har bl.a. utfört muralmålningar i Vätö kyrka samt i kyrkorna Roslags-Bro, Hållnäs och Västeråker. Valvens utsmyckning är ornamental. Den utgörs av bladkedjor eller växtornamentik. Enstaka figurer är vanliga, men sällan mer komplicerade scener. Karakteristiskt för Roslagsmästaren är en ansiktsteckning med ett realistiskt och kraftfullt intryck.



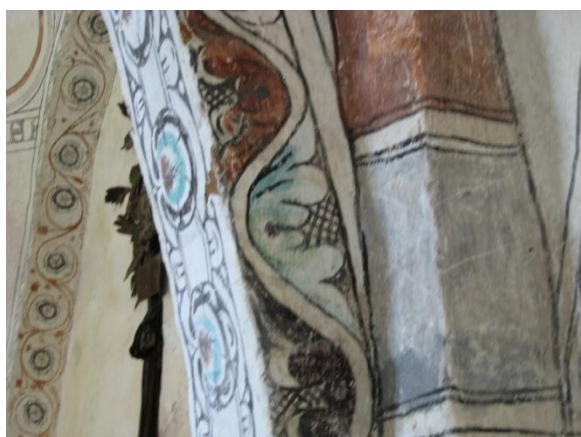
Figur 1. Bladslinga på orgelläktaren i Härkeberga kyrka. Den gula fläcken består av kopparvanadat.

Foto: Anders G. Nord.

Med undantag av Täby kyrka förekommer den gula färgen, så vitt vi sett, vanligen på gröna bladslingar; se t.ex. Figur 1 och 3. Det tycks således som om den gula färgen hamnat där av en slump, genom att den så att säga följt med den gröna färgen. Det kan synas märkligt att man efter målningarnas färdigställande på 1400-talet inte åtgärdat detta genom att måla över de gula fläckarna med ny grön färg. I Täby kyrka förekommer gula fläckar på evangelisten Matteus' gröna dräkt (Figur 2). Fläckarna syns även tydligt på en motsvarande bild i en bok av Christina Sandqvist Öberg (2009). Det är inte heller här troligt att de målats dit avsiktligt.



Figur 2. Evangelisten Matteus på en takmålning i Täby kyrka. Målning av Albertus Pictor. Gula fläckar av kopparvanadat syns på den gröna manteln.
Foto: Kate Tronner.



Figur 3. Gulgrön färg på bladslinga i Risinge gamla kyrka (valv I).
Foto: Anders G. Nord.

Analysen med svepelektronmikroskop

Förnyade analyser utfördes under våren 2011 med RAÄ:s modernare svepelektronmikroskop LEO 1455VP med en tillsats av fabrikat LINK/Oxford för mikroröntgenanalys (SEM/EDX); se Figur 4. Denna analysutrustning har kunnat inköpas tack vare ett generöst anslag från Knut och Alice Wallenbergs Stiftelse. Efter RAÄ:s partiella utlokalisering står nu instrumentet på RAÄ/F:s avdelning i Visby. En del analyser har även genomförts på Stockholms Universitets kemiska sektion (Inst. för Materialkemi) med ett modernt s.k. fältelektronmikroskop (field emission med Schottky-filament) av modell JEOL JSM-7000F (Figur 5). Vi har med dessa avancerade utrustningar genomfört analyser på alla gamla och nya prover av det gula pigmentet. Det ämne som dominerar helt är kalciumkarbonat, d.v.s. kalk från grunderingen. Vi har dessutom funnit, att den gröna bakgrundsfärgen alltid är malakit, ett naturligt förekommande mineral. Detta gröna mineral är ett basiskt kopparkarbonat med den kemiska sammansättningen $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Malakit är i Sverige ett ovanligt mineral, som bara förekommer i små mängder som skorpor på vittrande svavelkis och andra kopparmalmer. Det är däremot relativt vanligt i Centraleuropa och i Ryssland, och har således importerats till Sverige. I några enstaka muralmålningar fann vi i de gröna fälten även spår av atakamit, en basisk kopparklorid som förmodligen har syntetiserats lokalt under medeltiden.



Figur 4. Svepelektronmikroskop LEO 1455VP med en tillsats från LINK/Oxford för mikroröntgenanalys (SEM/EDX). Instrumentet står nu på RAÄ/F i Visby.

Foto: Kate Tronner.



Figur 5. Fältelektronmikroskop (field emission) av modell JEOL JSM-7000F på Stockholms Universitets kemiska sektion.

Foto: Anders G. Nord.

Vi har analyserat ett hundratal korn av det gula pigmentet. Det är helt klart att det gula ämnet alltid innehåller koppar, vanadin och syre, möjligen även väte (vilket ej kan påvisas med ett SEM/EDX-elektronmikroskop). Däremot finns ingen annan metall i ämnet, utom i enstaka korn där även kalcium påvisades; en viktig omständighet när det gäller att leta efter sannolika ämnen. Vi har även med s.k. punktanalys bestämt atomförhållandet Cu:V för att inte bara få en kvalitativ utan även en kvantitativ uppfattning om den kemiska sammansättningen (Tabell 2).

Tabell 2. Atomförhållandet Cu:V för olika prover av det gula pigmentet.

Kyrka	Prover	Cu:V atomförhållande	Anm.
Härkeberga kyrka	H-11, 25, 35 H-11	1.0, 1.5 – 2.1 1.5 – 2.1	LTH-analys ^a
Täby kyrka	T-14	ca. 2	osäkert värde
Risinge gamla kyrka	R-1, R-11, R-11A, R-41, R-42, R- 43	ca 2 1.0 samt 1.5- 2.0	osäkra värden SU-analys ^b
Vendels kyrka	V-8 V-11	1.7 – 2.2 ca 2	
Vätö kyrka	(onumrerat)	1.6	

^aAnalys utförd vid Lunds Tekniska Högskola.

^bAnalys vid Stockholms Universitet (SU). Det lägre värdet (1.0) kommer från ytterligare ett kopparvanadatmineral; se nedan.

Vid analyserna uppstod problem eftersom de gula kornen alltid omges av malakit. Även om punktanalys används, finns risken att kopparhalten blir felaktig och förhöjd, då ”vanadin-fri” malakit finns med i bakgrunden. Vid bedömning av de redovisade resultaten bör således de lägre värdena i intervallen betraktas som mest sannolika. Det skall påpekas att kornen är mycket små, vanligen med en diameter mindre än 0.001 mm (1 μ m). En röntgen-diffraktionsanalys (XRD) av provet H-11 från Härkeberga gjordes med hjälp av fotografisk Guinier-teknik. (Metoden är användbar på fasta, kristallina material). Med denna äldre teknik påvisades dock endast förekomst av huvudbeståndsdelen kalk (från grunderingen) och malakit. Därefter har noggrannare XRD-analyser genomförts med en modern pulverdiffraktometer (se nedan). Vi anser det ovedersägligt, att kopparvanadatet i muralmålningarna måste vara ett naturligt förekommande mineral. Grundämnet vanadin upptäcktes först år 1831 av svensken Sefström, och det är således icke tänkbart att några alkemister experimenterade med vanadinföreningar på 1400-talet. Det är också troligt att det rör sig om samma mineral i de fem kyrkornas målningar. Detta styrks av den liknande färgen, och det faktum att atomförhållandet för Cu:V är tämligen lika för de olika kyrkornas prover. Men det fanns även korn med ett Cu:V-förhållande runt 1:1, sannolikt från ett annat kopparvanadatmineral (se nedan).

Sammanfattningsvis kunde vi efter ett halvårs studier konstatera följande resultat:

- Det gula ämnet är ett naturligt förekommande mineral.
- Mineralen innehåller koppar, vanadin och syre, och möjligen även något lättare ämne, t.ex. väte (bundet i hydroxid eller kristallvatten).
- Detta gula (gulgröna) mineral förekommer i målningarna alltid tillsammans med det gröna mineralet malakit.
- Atomförhållandet Cu:V är 1.5 eller nära detta värde. Men i kyrkorna i Härkeberga och Risinge har vi även funnit gulaktiga korn med ett Cu:V-förhållande omkring 1. Vi förmodar, att det rör sig om ett annat, besläktat, mineral som även detta innehåller koppar och vanadin. Detta andra mineral innehåller även kalcium.

En grundlig litteraturgenomgång av tänkbara vanadinmineral gjordes på Stockholms Universitets geologiska institution. Framför allt utnyttjades de mineralogiska tabellerna enligt Strunz & Nickel (2001). Det finns närmare 100 mineral som innehåller vanadin. Men endast ett fåtal uppfyller de kemiska kraven, d.v.s. att de skall innehålla koppar, vanadin och syre. Dessa mineral är listade i Tabell 3. Mineralkornen som även innehöll kalcium (Ca) är med största sannolikhet kalk-volborthit, även kallat tangeit, med ett Cu:V-förhållande på 1:1. Förekomst av detta mineral på väggmålningarna diskuteras längre fram i rapporten.

Tabell 3. Tänkbara mineral innehållande koppar, vanadin och syre.

Mineralnamn	Kemisk formel	Atomförhållande Cu:V	Kristallsymmetri och rymdgrupp
McBirneyit	$\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$	1.5	Triklin, $\text{P}\bar{1}$
Stoiberit	$\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2$	2.5	Monoklin, $\text{P}2_1/\text{a}$
Fingerit	$\text{Cu}_{11}(\text{VO}_4)_6\text{O}_2$	1.8	Triklin, $\text{P}\bar{1}$
Blossit	$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1.0	Ortorombisk, $\text{Fdd}2$
Ziesit	$\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1.0	Monoklin, $\text{C}2/\text{c}$
Averievite	$\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2\cdot\text{CuCl}_2$	2.5	Trigonal $\text{P}\bar{3}$
Volborthit	$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.5	Monoklin, $\text{C}2/\text{m}$
Turanit	$\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$	2.5	Triklin, $\text{P}\bar{1}$
Kalk-volborthit	$\text{CaCuVO}_4(\text{OH})$	1.0	Ortorombisk, $\text{P}222$

Fortsatta kemiska analyser

För att fastställa de korrekta mineralen genomfördes under hösten och vintern 2011 följande kompletterande undersökningar:

- Undersökning av ytterligare några kyrkor med 1400-talsmålningar i Uppland.
- Analys av ett utvalt prov med ett transmissionselektronmikroskop (HRTEM) vid Lunds Tekniska Högskola.
- Ytterligare studier med optiskt mikroskop.
- Undersökning av mineralkornens morfologi (utseende, form).
- Mineralogiska färgundersökningar (enligt Tabell 3). Vilka mineral kan ha gul färg? (Färgen varierar för många mineral).
- Röntgendiffraktionsanalys av några prover med en modern automatisk pulverdiffraktometer.
- Kompletterande undersökningar med ett polarisationsmikroskop.
- Information rörande tänkbara fyndorter i (företädesvis) Centraleuropa med såväl kopparvanadinmineral som malakit.
- Sammanställning av resultaten i föreliggande rapport (på svenska) samt i en kortare vetenskaplig uppsats på engelska för den ansedda tidskriften *Studies in Conservation* (nyligen insänd). Genom spridning av resultaten är det sannolikt att detta gula ämne kommer att uppmärksammas även i andra länder.

Undersökning av ytterligare kyrkliga 1400-talsmålningar

Ytterligare ett antal kyrkor med målningar utförda av Albertus Pictor har undersökts, med syftet att försöka finna fler exempel på det gula mineralet. Det gäller uppländska kyrkor i följande socknar: Odensala, Litslena, Övergran, Odensala, Almunge, Danmark, samt Heliga Trefaldighetskyrkan i Uppsala. Endast i Odensala fann vi potentiella färgfläckar, varifrån två små prover togs för analys. Dock är det tveksamt om de innehöll både koppar och vanadin.

Undersökning med ett transmissionselektronmikroskop

Prov nummer H-11 från Härkeberga kyrka har undersökts med ett transmissions-elektronmikroskop av fabrikatet JEOL JEM-2000FX HRTEM på Lunds Tekniska Högskola. Undersökningen gjordes främst med en förhoppning om att få ett användbart s.k. elektrondiffraktionsmönster, vilket i så fall skulle kunna ge vägledning om mineralets kristallsymmetri. Något sådant mönster erhöles tyvärr inte, eftersom kristallkornen i den energirika elektronstrålen snabbt bröts ned. Detta pekar emellertid på att mineralet innehåller kristallvatten, en intressant upplysning (se nedan).

Ytterligare mikroskopiska undersökningar.

Nya undersökningar på Stockholms Universitets kemiska sektion med fältelektronmikroskopet JEOL JSM-7000F gjordes på prov RIS-41 från Risinge gamla kyrka. Kristallen har en form som påminner om fiskfjäll.

Vilka kopparvanadatmineral kan ha gul eller gulgrön färg?

Efter studier i den mineralogiska litteraturen visade det sig, att endast volborthit och turanit kan ha dessa färger, liksom även kalk-volborthit. Enligt formlerna i Tabell 3 torde det huvudsakliga mineralet vara volborthit, med ett Cu/V-förhållande på 1.5, d.v.s. i överensstämmelse med de resultat som sammanställdes i Tabell 2. Den slutliga bekräftelsen på att så är fallet erhöles genom röntgendiffraktionsanalys.

Röntgendiffraktionsanalys

De två prover som innehöll mest material, nämligen RIS-11A och RIS-41 från Risinge gamla kyrka, undersöktes med hjälp av röntgendiffraktion (XRD). Analyserna utfördes med en automatisk pulverdiffraktometer av fabrikatet PAN Analytical X-Pert Pro, med monokromatisk röntgenstrålning ($\text{CuK}\alpha_1$) och elektroniskt detektorsystem (Figur 6). Analyserna visade, som väntat, att inemot 98% av prover bestod av kalk (kalciumkarbonat) från grunderingen. Dessutom fanns gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) och calciumoxalatmonohydrat (whewellit). Detta senare ämne, med formeln $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, utsöndras av vissa lavar som lever på kalkväggen. Det kan ofta påvisas i äldre kalkmålningar. Vi kunde även verifiera närvaron av malakit genom följande d -värden (Å) enligt Braggs formel $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$: 5.06, 3.69, 2.86, 2.82, och 2.78 (Å). Inga diffraktionsreflexer från tangeit kunde påvisas, däremot från volborthit (se nedan).



Figur 6. Stockholms Universitets automatiska pulverdiffraktometer PAN Analytical X'Pert PRO (Institutionen för materialkemi).

Foto: Anders G. Nord.

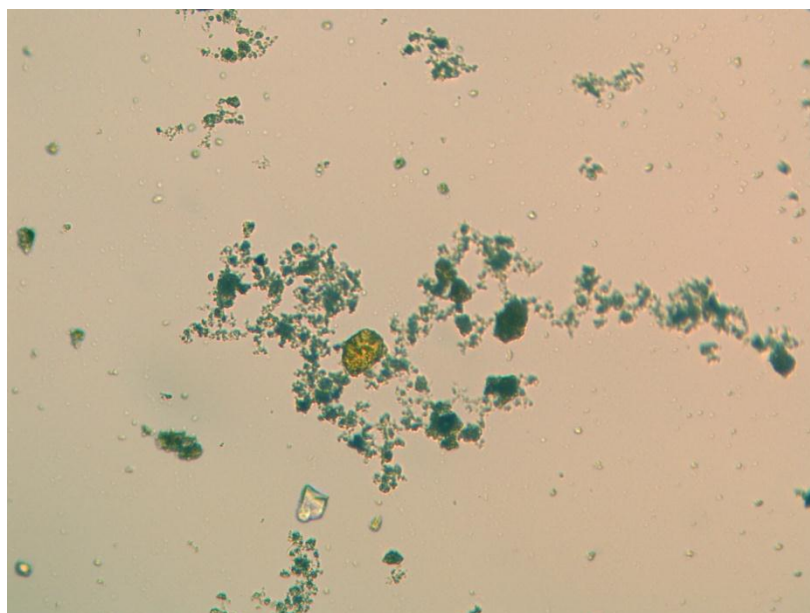
Volborthit

Mineralet *volborthit* är uppkallat efter den ryska paleontologen och vetenskapsmannen Aleksandr Fedorovitch von Volborth (1800-1876), som först noterade detta mineral. I Ryssland kallas mineralet även *uzbekit*. Den kemiska formeln för volborthit angavs tidigare som $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (McDonald 1988). Strukturkemiska undersökningar med hjälp av röntgenkristallografi visar emellertid, att det är ett divanadat med den kemiska formeln $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LaFontaine et al. 1990). Mineralet kristalliserar i den centrosymmetriska monoklina rymdgruppen C2/m. Pulverdiffraktionsdata har publicerats i JCPDS-registret (se referenser under www eller [http](http://www) i litteraturförteckningen). Den starkaste reflexen har d -värdet 7.19 Å med en angiven relativ intensitet $I = 100$. Denna reflex syns tydligt bland våra registrerade XRD-värden. Mineralet har inga andra riktigt starka reflexer, men fyra reflexer inom intensitetsintervallet 15-20, med d -värdena 3.01, 2.89, 2.57 och 2.39 Å. Även dessa syns i våra diffraktionsspektra, dock mycket svagt. Däremot syns ingen reflex med intensitetsvärde $I < 14$, vilket inte överraskar eftersom halten volborthit var mycket liten i de använda proverna (uppskattad halt $< 0.2\%$).

Det torde således vara helt klart att det gula ämnet i huvudsak består av mineralet volborthit. Dessutom finns i provet (sannolikt) även extremt låga halter av mineralet tangeit (kalkvolborthit) med ett atomförhållande $\text{Cu}:\text{V} = 1:1$.

Undersökningar med polarisationsmikroskop

Noggranna undersökningar med det optiska mikroskopet (NIKON Alphapot-2 POL) med polarisationsoptik och såväl transmittent som reflekterat ljus har genomförts vid Göteborgs Universitet. Provet RIS-11 från Risinge gamla kyrka har undersökts. De ljust gulgröna kornen visade sig härröra från två olika kopparvanadatmineral, med största sannolikhet volborthit och tangeit (i klart mindre antal). Kornens ljusbrytning var mycket hög (Jfr 1.79-1.82 för volborthit och 2.01-2.09 för tangeit enligt litteraturen). Tangeiten har en extremt hög dubbelbrytning ($\delta = 0.080$). Volborthiten uppträdde i aggregat med rundade former. De data som citeras i detta avsnitt har hämtats från litteratur på Internet (se referenser på www i litteraturförteckningen). Med allra största sannolikhet är det sekundära mineralet tangeit (kalk-volborthit), även om kornen var för få och för små för en exakt identifiering med röntgendiffraktion. Ett mikroskopfoto visas i Figur 7.



Figur 7. Mikroskopfoto av en volborthit-kristall, med malakitkorn intill.

Foto: Ole Ingolf Nyrén.

Tänkbara fyndorter varifrån mineralen härstammar.

Volborthit är ett relativt ovanligt mineral. De flesta fynden har rapporterats från USA, Uralbergen och Europa. Mineralet tycks inte finnas i Sverige, men ett tiotal fyndigheter finns i Centraleuropa, främst i Tyskland och Tjeckien (enl. *mindat* 2009). Det är ofta associerat med andra kopparhaltiga mineral såsom brochantit, malakit, atakamit, tangeit, chrysocolla, samt även med gips och baryt. Eftersom vi i muralmålningarna alltid funnit volborthit tillsammans med malakit, har vi sökt efter centraleuropeiska fyndigheter som innehåller både volborthit och malakit. Malakit är mycket vanligare än volborthit, men det bör påpekas att det i Sverige

är ett mycket ovanligt mineral. Här förekommer det bara sparsamt som gröna skorpor på vittrande kopparkis och andra kopparhaltiga mineral (Lundegårdh 1960).

Sökandet efter fyndigheter i Centraleuropa innehållande både volborthit och malakit gav följande sex resultat:

- Wolkenhügelgruvan i Bad Lauterberg, Harz (Wittern 2001; Gröbner 2007).
- Clara-gruvan i Schwarzwald (Kolitsch & Götzinger 2000).
- Kahlenberg, Oberstadtfeld, Rheinland-Pfalz (Blass & Graf 1996).
- Rothenberg, Rheinland-Pfalz (Hentschel 1987).
- Glücksstern-gruvan, Thüringen (Wittern 2001).
- Alexandergruvan i Vrančice, Příbram, Böhmen (Kohout & Blüml 1995).

Flera av dessa fyndorter innehåller även mineralet kalk-volborthit (tangeit) med den kemiska formeln $\text{CaCuVO}_4(\text{OH})$. Det är naturligtvis inte lätt att bevisa, att några av dessa gruvor verkligen var i drift på 1400-talet. En sökning i litteratur rörande gruvdrift och bergshantering genomfördes på Chalmers Tekniska Högskolas bibliotek (e.g. Shepherd 1993; Wilsdorf 1987). Det framkom då, att redan under medeltiden bearbetades koppargruvor i Harz, Thüringen och Schwarzwald. Eifel-området i Rheinland-Pfalz bearbetades ännu tidigare av kelter och romare. En intressant detalj är att Albertus Pictor härstammade från den lilla tyska staden Immenhausen inte så långt från Harz och Thüringen. Det är således tänkbart att de gröna malakitpigment som han köpte kom från dessa trakter. Volborthiten har då följt med som en förorening.

Dessa resultat har i komprimerad form skrivits (på engelska) och sänts till den internationella tidsskriften *Studies in Conservation*. Det är då troligt, att målerikonservatorer i Europa också börjar leta efter spår av volborthit och andra ovanliga mineral i medeltida muralmålningar.

Tillkännagivanden

Projektdeltagarna vill uttrycka sin stora tacksamhet till Torsten Söderbergs Stiftelse, vars generösa forskningsanslag möjliggjort denna intressanta undersökning. Vi vill även framföra vårt varmaste tack till Riksantikvarieämbetet i Visby (Gunilla Lagnesjö) och till Stockholms Universitets Kemiska sektion (Kjell Jansson) för lån av elektronmikroskop. Även stort tack till Lars Göthe vid kemiska institutionen för XRD-analyser, till Ole Ingolf Jensen Nyrén för undersökningar med polarisationsmikroskop vid Göteborgs Universitet, samt till konservator Misa Asp för värdefull hjälp med provtagning.

Litteraturförteckning

- Anderman, T.: *Danmarks kyrka*. I serien Upplands kyrkor, vol. 99A. Uppsala Stift 1992.
- Berrie, B. H. (Ed.): *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 1, University Press, New York, Oxford Vol. IV, 2007.
- Blass, G. & Graf, H. W.: Neue mineralogische Erkenntnisse und neue Funde aus Eifel. Mineralien-Welt 1996:2.
- Cornell, H. & Wallin, S.: *Albertus Pictor* – Sten Stures och Jacob Ulfssons målare: hans ställning i den europeiska konsten och hans betydelse i det konstnärliga och religiösa livet i Sverige. Bonniers, Stockholm 1972.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. & Siddall, R.: *The pigment compendium*. A dictionary of historical pigments. Elsevier, Amsterdam 2004.
- FitzHugh, E.W. (Ed): *Artists' Pigments, Handbook of their History and Characteristics*, vol. 3. National Gallery of Art, Washington & Oxford University Press, 1997
- Gettens R., J., and Stout, G, L.: *Painting materials, A Short Encyclopaedia*, Dover Publications, New York, 1942
- Gettens, R. J. & Stout, G. L.: *Painting materials*. Dover Publ., New York (1966).
- Gröbner, J.: Neufunde aus den Bergbaurevieren St. Andreasberg, Bad Lauterberg und von Oberschulenberg in Harz. Mineralien-Welt 18 (2007) 43-51.
- Harlin, T. & Norström, B. Z.: *Vendels kyrka*. Z-Produktion, Vendels församling (2007).
- Hentschel, G.: Die Mineralien der Eifelvulkane. Weise Verlag, München 1987.
- Howard, H.: *Pigments of English mediaeval wall painting*. Archetype Publ. Inc., London 2003.
- <http://ruff.geo>
- <http://opticalmineralogy.com>
- <http://webmineral.com/data>
- van't Hul-Ehrnreich, E. H.: Infrared microspectroscopy for the analysis of old painting materials. *Studies in Conservation* 15 (1970) 175-182.
- JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) 2010, File PDF 46:1443.
- Kilström, B. I.: Härkeberga kyrka. Volym Nr 123 av *Sveriges kyrkor*. Almqvist & Wiksell, Stockholm 1968.
- Kilström, B. I. & Samuelsson, B.: Övergrans kyrka. Östhammars Bild & Tryck AB, 2004.
- Kirby, J. O., Nash, S. & Cannon, J.: *Trade in Artist's pigments*. Archetype Publ., London 2010.
- Kohout, K. & Blüml, A.: Vrančice bei Příbram, Böhmen. *Lapis* 20 (1995).
- Kolitsch, U. & Götzinger, M.: Einige Neufunde aus der Grube Clara in mittleren Schwarzwald. *Erzgräber* 14 (2000) 33-47.
- Kühn, H., Roosen-Runge, H., Staub, R. E. & Koller, M.: *Reclams Handbuch der kunstlerischen Techniken*, Band I. Farbmittel, Buchmalerie, Tafel – und Leinwandmalerie. P. Reclam Junior, Stuttgart 1988.
- LaFontaine, M.A., LeBail, A. & Ferey, G.: Copper-containing minerals part I: The synthetic homolog of $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. of Solid State Chem.* 85 (1990) 220-227.
- Landström, K. & Modin, L.: *Albertus Pictor*. Tuva Förlag, Kristianstad 2009.

- Leonardsen, E. S. & Petersen, O. V.: The unit cell of volborthite. *Amer. Mineral.* 59 (1974) 372-373.
- Lundegårdh, P. H.: *Stenar i färg*. Almqvist & Wiksell, Stockholm 1960.
- McDonald: *Encyclopedia of rocks and minerals*. McDonald & Co. Publ., London 1988.
- Melin, P.: *Fåfångans förgänglighet. Allegorin som livs- och lärospegel hos Albertus Pictor*. Stockholmia Förlag, Stockholm 2006.
- mindat (2009): <http://www.mindat.org/min-4200.html>
- Nisbeth, Å.: *Bildernas predikan*. Gidlunds förlag, Värnamo. Stockholm 1985.
- Nisbeth, Å.: *Härkeberga kyrka*. I serien Upplands kyrkor Nr 81, 9:e Uppl. Ågerups Förlag, Eskilstuna 1997.
- Nord, A. G., Tronner, K., Nisbeth, Å. & Göthberg, L.: Färgundersökningar av senmedeltida kalkmåleri - Härkeberga, Täby, Härnevi och Risinge kyrkor, *Konsveringstekniska Studier* vol. 12 (1996) 1-96.
- Nord, A. G. & Tronner, K.: Chemical analysis of mediaeval mural paintings in Sweden. *Art et Chimie la couleur (CNRS Paris)*, p. 97-101 (2000).
- Nord, A. G. & Tronner, K.: Chemical analysis of mediaeval mural paintings. *Conservation of mural paintings* (Ed. U. Lindborg), National Heritage Board of Sweden (2001) 19-24.
- Nord, A. G., Tronner, K., Nilsson, B., Björling Olausson, K., Jonsson, K., Meister, A. & Larsson, C.: *Vad hade de på paletten?* Forskningsprojekt finansierat av Torsten och Ragnar Söderbergs Stiftelser, RAÄ Rapport (2008) 1-51. Rapporten finns även på Riksantikvarieämbetets externa hemsida (www.raa.se).
- Nord, A. G. & Tronner, K.: "Några färgarkeologiska undersökningar." *Populär Arkeologi* vol. 2011:3, pp. 9-11. Stockholm (2011a).
- Nord, A. G. & Tronner, K.: Analys av några medeltidskyrkors muralmålningar. *Fornvännen* 106 (2011b) 334-341.
- Palache, C., Berman, H. & Frondel, C.: Dana's System of Mineralogy (7th Edition) vol. II, 818-819.
- Pegelow, I.: *Gammaltestamentliga bilder berättade i ord och bild*. Carlssons Förlag, Stockholm 2009.
- Redelius, G.: *Sala sockenkyrka*. Västerås Stift 1988.
- Sandquist Öberg, C.: *Kalkmålningar av Albertus Pictor i Täby kyrka*. Motiv och språkband på originalspråket latin och med svensk översättning. Täby församling, 2009.
- Schramm, H. P. & Hering, B.: *Historische Malmaterialien und Möglichkeiten ihrer identifizierung*. Hochschule für bindende Kunste, Dresden (1980).
- Shepherd, R.: *Ancient Mining*. Elsevier, Essex 1993.
- Struntz, H.: *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler. Leipzig 1941.
- Struntz, H. & Nickel, E. H.: *Mineralogical Tables*, 9th Edition. Stuttgart 2001.
- Thompson, D. V.: *The materials and techniques of mediaeval painting*. Dover Inc. Publ., New York 1994.
- Tronner, K.: Barlingbofunten och dess färgfragment. Uppsats vid Inst. för Konstvetenskap, Stockholms Universitet (1984a).
- Tronner, K.: Färgsiktsundersökningar i samband med målerikonservering. *Konsveringstekniska Studier* vol. T2, Riksantikvarieämbetet, Stockholm (1984b), p. 5-7.

- Tronner, K., Nord, A. G. & Gustavson, H.:stenarna dessa, röda av runor. Undersökning av färgrester på bemålad sten från vikingatiden”. *Om Runstenar* (Ed. J. Agertz, L. Varenius), pp. 197-210 (2002).
- Tronner, K., Nord, A. G., von Arronet, D., Mattsson, E. & Brandi, A.: Slutrapport för FoU-projektet ”Undersökning av en unik färgprovssamling på Kungl. Konsthögskolan – dokumentation och analys.” Rapport från Riksantikvarieämbetet Nr 2006:1, pp. 1-100.
- Tronner, K. & Nord, A. G.: En unik färgprovssamling – dokumentation och analys. *Realia* 2007, 22-24.
- Tronner, K., Nord, A. G., Björling Olausson, K. m.fl.: Medeltidsmästarnas Färgval. Forskningsprojekt finansierat av Kungl. Vitterhets, Historie- och Antikvitetsakademin. Rapport från RAÄ, Visby 2010 (pp. 1-64). Även under Riksantikvarieämbetets externa hemsida (www.raa.se).
- Täby församling: *Täby kyrka*. (Ed.: Täby kyrka. Ekelund Information). Stockholm 1994.
- www.mineralatlas.com
- Wilcke-Lindqvist, I.: *Almunge kyrka*. I serien Upplands kyrkor vol. 69. Uppsala Stift 1969.
- Wilsdorf, H.: *Kulturgeschichte des Bergbaus*. Verlag Glückauf, Essen 1987.
- Wittern, A.: *Mineralfundorte in Deutschland*. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (2001).