



## UvA-DARE (Digital Academic Repository)

### Oude kleuren, nieuwe kennis: microanalyse van Hallstatt textiel

Joosten, C.; van Bommel, M.R.

**Publication date**

2007

**Document Version**

Author accepted manuscript

**Published in**

Archeologisch textiel: Van vondst tot vitrine

[Link to publication](#)

**Citation for published version (APA):**

Joosten, C., & van Bommel, M. R. (2007). Oude kleuren, nieuwe kennis: microanalyse van Hallstatt textiel. In *Archeologisch textiel: Van vondst tot vitrine: Jaarboek 2006* (pp. 178-186). Textielcommissie.nl.

**General rights**

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Disclaimer/Complaints regulations**

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

## Oude kleuren, nieuwe kennis: microanalyse van Hallstatt textiel

Ineke Joosten en Maarten van Bommel

### Inleiding

Dankzij speciale omstandigheden in de prehistorische zoutmijn van Hallstatt, Oostenrijk, is een groot aantal fragmenten archeologisch textiel, daterend van 1400 tot 400 voor Chr., bewaard gebleven. Daar het alleen om fragmenten gaat, is niet te achterhalen wat de oorspronkelijke functie is geweest. Men gaat ervan uit dat het resten zijn na secundair gebruik. Dat houdt in dat de textiel na te zijn gebruikt als kleding een andere toepassing heeft gehad, bijvoorbeeld als zakken die werden gebruikt voor het transport van het zout.

De fragmenten lagen in het zogenaamde Heidengebirge. Dit is een laag die bestaat uit zout, klei, gips, hout, voedselresten en delen van gebroken bronzen werktuigen.<sup>1</sup>

Zowel de textiel zelf als de kleuren zijn in een relatief goede conditie door de impregnering met zout, door het constante klimaat in de mijn en doordat de textiel gedurende meer dan 2000 jaar niet aan licht blootgesteld is geweest. De vezels bestaan uit wol. De meeste fragmenten hebben nog kleur, te weten geel, groen, olijfgroen, bruin, blauw en zwart.

Het is uniek voor Midden-Europa dat prehistorische textiel, daterend uit de bronstijd (na 1400 voor Chr.) en de Hallstatt-periode (800-400 voor Chr.), nog in een dergelijk goede conditie is.

In 2002 is een multidisciplinair onderzoeksproject gestart, *Haltex 1*, naar de gekleurde textiel uit de Hallstatt-mijn. Het project was een samenwerking tussen het Instituut Collectie Nederland (ICN), de prehistorische afdeling van het Naturhistorisches Museum (NHM) en de afdeling Archeometrie van de Universität für Angewandte Kunst, beide in Wenen. Binnen dit multidisciplinaire project zijn verschillende aspecten onderzocht. Zo is onder andere gekeken naar de historische context en zijn de spin- en weeftechnieken bestudeerd. Alle informatie over dit project is inmiddels gepubliceerd.<sup>2</sup> Dit artikel richt zich vooral op de vraag of de wollen fragmenten geverfd zijn en zo ja, welke verftechnieken zijn gebruikt. Daarnaast is de conditie van de vezels bestudeerd. Tevens is onderzocht of er chemische elementen kunnen worden aangetoond, die de kleur van de vezels hebben kunnen beïnvloeden. Het is daarbij van belang of deze elementen als beitsmiddel zijn gebruikt of dat zij na begraving in de mijn in de vezels zijn getrokken.

### Analysemethoden

Elke kleur is bemonsterd. In totaal zijn van zestien textielfragmenten zeventien monsters genomen (afbeelding 1). Daarnaast zijn monsters geanalyseerd van referentiemateriaal dat is geverfd met gebruikmaking van oude recepten. Dit gebeurde met een energie-dispersieve spectrometer (EDS, Vantage van Thermo Noran) in een scanning electronenmicroscop (SEM, JEOL, JSM5910LV). Op deze wijze kon worden bepaald of de hoeveelheid van de chemische elementen in de vezel boven de detectiegrens van de EDS ligt, i.e. 0,1 gew.% .

Allereerst zijn de monsters met een optische microscoop bestudeerd, zowel met opvallend als doorvallend licht (vergroting 20-600 keer). Met deze techniek kon de vezel worden geïdentificeerd. Daarnaast is vastgesteld hoe de conditie van de vezel was en of de kleur in de vezel regelmatig was.

Vervolgens zijn de monsters geanalyseerd met SEM/EDS. SEM werd gebruikt om het verval en vervuiling van de vezels te bestuderen en EDS voor het analyseren van elementen. Omdat de monsters worden gescand met elektronen moet het oppervlak geleidend zijn zodat de elektronen kunnen worden afgevoerd. Omdat de vezels niet geleidend zijn werd er een laagje koolstof op gedampt. De analyses zijn uitgevoerd met een versnelspanning van 15 en 20 kV. Tenslotte zijn de kleurstoffen geanalyseerd met hoge prestatie vloeistofchromatografie (HPLC) met een photodiode-array detector (PDA) daaraan gekoppeld. Hierbij dienen de kleurstoffen eerst in oplossing te worden gebracht door een zoutzuurextractie, de techniek is dus destructief. Normaliter is voor een analyse 0,5 tot 1 cm woldraad nodig. De kleurstoffen worden vervolgens van elkaar gescheiden met HPLC, waarna van elke kleurstof een UV/VIS absorptiespectrum wordt opgenomen met behulp van de PDA detector. Door deze spectra te vergelijken met spectra van bekende materialen (referenties), kunnen de kleurstoffen uiteindelijk worden geïdentificeerd. De techniek is uitgebreid beschreven in het Jaarboek van de Stichting Textielcommissie Nederland 2003.<sup>3</sup> Ook de resultaten van de kleurstofanalyse zijn gepubliceerd.<sup>4</sup>

## Resultaten en discussie

### Vezelanalyse

SEM analyse van de vezels laat zien dat bij de meeste monsters de voor wol karakteristieke schubben zijn gedegradeerd (afbeelding 2 en 3). Ook is het oppervlak van bijna alle monsters vervuild met anorganische deeltjes uit de mijn (afbeelding 4). De monsters met vezels waarvan de schubben zijn gedegradeerd, bevatten ook vezels die zijn gescheurd en gebroken (afbeelding 5). De degradatie van de vezels kan op verschillende tijdstippen hebben plaatsgevonden, tijdens het primaire gebruik van de textiel als kleding, bij het secundaire gebruik in de mijn, toen de textiel in de mijn begraven lag en ten slotte nadat het is opgegraven. Er is een poging gedaan om de schade aan de vezels te relateren aan slijtage door gebruik en/of degradatie door het verblijf in de mijn.<sup>5</sup>

Een van de textiel monsters laat een borstelige breuk zien (afbeelding 6). De vezels zijn uiteen gevallen in hun structurele eenheden, macrofibrillen of fibrillen.<sup>6</sup> Dit wordt veroorzaakt door overbelasting van de vezels, bijvoorbeeld door extreem buigen en stretchen. Mogelijk is deze schade ontstaan tijdens het secundaire gebruik van de textiel in de mijn.

De degradatie van de schubben lijkt samen te hangen met de koperconcentratie in de vezels en de aanwezigheid van zowel ijzer als tannine. Degradatie door de combinatie van een ijzerverbinding met een tannine is uitgebreid bestudeerd in het geval van inktvraat op papier.<sup>7</sup> De degradatie wordt veroorzaakt door hydrolyse van het organische materiaal door zure componenten en de oxidatie wordt gekatalyseerd door vrije  $Fe^{2+}$ -ionen. Er zijn echter belangrijke verschillen tussen het effect van ijzergallusinkt op papier en op textiel.<sup>8</sup> Zo wordt textiel intensief gewassen na het verven, waarbij het zuur wordt weggespoeld. De degradatie van zwarte textiel wordt daarom waarschijnlijk voornamelijk veroorzaakt door oxidatie, geïnitieerd door de vrije  $Fe^{2+}$ -ionen. Helaas is de aanwezigheid van  $Fe^{2+}$ -ionen in de vezels niet getest, maar ook koperionen staan erom bekend de oxidatieve degradatie van organisch materiaal te katalyseren.<sup>9</sup> Het proces van veroudering door oxidatie, hydrolyse en lucht kan leiden tot het ontstaan van brosse breuken (afbeelding 6). De degradatie van de schubben en het scheuren van de vezels kan zijn veroorzaakt door het gebruik van ijzergallus zwart om de

textiel te verven in combinatie met de aanwezigheid van koperionen uit de mijn. Het is niet mogelijk om vast te stellen of de scheuren en breuken in de vezels tijdens het gebruik en verblijf van de textiel in de mijn zijn gevormd of pas na de opgraving zijn ontstaan.

#### Element- en kleurstofanalyse

HPLC-analyses laten zien dat alle textiel is geverfd met verfstoffen gemaakt van planten en insecten (tabel 1). Identificatie is soms lastig, daar de concentratie kleurstof erg laag is. Bovendien blijkt de wol de analyse enigszins te verstoren daar de wol in fragmenten uiteen valt die eveneens absorberen, met als gevolg dat de spectra soms niet duidelijk zijn. Vaak wordt een combinatie van de kleurstoffen luteoline en apigenine aangetroffen, dit wijst op het gebruik van wou (*Reseda luteola* L.) hoewel deze kleurstoffen ook in andere planten voorkomen. Wou, ook wel bekend als ververswou is echter de meest gebruikte gele verfplant door de eeuwen heen. Daarnaast wordt quercetin gevonden in een blauw fragment. Dit is een gele kleurstof, de biologische bron is echter moeilijk te duiden doordat er geen andere kleurstoffen worden aangetoond die specifiek zijn. De rode kleurstoffen karmijnzuur en kermeszuur wijzen op het gebruik van een schildluissoort. Ze kunnen afkomstig zijn van Poolse cochenille (*Porphyrophora polonica* L.) of een mengsel Armeense cochenille (*Porphyrophora hameli* Brandt) en Kermes (*Kermes vermilio* Planchon). Precieze identificatie is niet mogelijk daar de verhouding tussen karmijnzuur en kermeszuur afwijkt van wat normaal in referenties wordt gevonden. Dit kan zijn veroorzaakt door degradatie van de kleurstoffen, maar het is ook mogelijk dat een mengsel van verschillende insectensoorten is gebruikt.

De bovenstaande verfstoffen kunnen alleen worden gebruikt in combinatie met een beits. Dit is een metaalzout dat zorg draagt voor de verbinding tussen de textielvezel en de kleurstof. De identificatie van de gebruikte beitsmiddelen bleek niet zo eenvoudig. In figuur 1 is te zien dat het mogelijk is om met EDS de aanwezigheid van aluminium en ijzer op een heel klein oppervlak, ongeveer 30 bij 30  $\mu\text{m}$ , van een vezel van geverfd referentiemateriaal aan te tonen. De pieken zijn echter nogal klein, omdat de hoeveelheid metaalzouten in de vezel waarschijnlijk rond de detectielimiet van de EDS zit.<sup>9</sup> Het was nodig om een klein oppervlak te analyseren omdat veel vezels van de Hallstatt-textiel vervuild zijn met verschillende soorten deeltjes (afbeelding 4). Alleen schone gedeelten van vezels konden met EDS worden geanalyseerd op de aanwezigheid van beitselementen. Ter vergelijking zijn ook de deeltjes afzonderlijk geanalyseerd. De deeltjes bestaan uit aluminiumsilicaten en zouten en zijn afkomstig uit de mijn.

Met SEM/EDS konden verschillende elementen worden gedetecteerd. Koolstof, zuurstof en zwavel waren altijd in grote hoeveelheden aanwezig. Dit is logisch omdat zij deel uitmaken van de wolproteïne. De aanwezigheid van de elementen aluminium, ijzer en koper kon worden aangetoond in de ongecontamineerde delen van de vezels van een aantal monsters van Hallstatt-textiel (tabel 1). Aluminium, ijzer en koper hoeven niet alleen van een beitsmiddel afkomstig te zijn. De textiel heeft immers langdurig in een mijn begraven gelegen in een laag die aluminium en ijzermaneralen en soms resten van bronzen werktuigen bevat. Sommige textiel was bedekt met kopercorrosie. Echter, omdat de verfstoffen die zijn geïdentificeerd beitsverfstoffen zijn, kunnen we aannemen dat er beitsmiddelen moeten zijn gebruikt. Het is helaas niet mogelijk om onderscheid te maken tussen bewust beitsen en een onbedoeld nabeits effect in een oplossing van aluminium-, ijzer- en koperzouten die in de mijn aanwezig was.

Aluminiumzouten veranderen de kleur van geverfd textiel niet enorm, maar ijzer- en koperzouten veroorzaken een verdonkering van de rode en gele beitsverfstoffen en tannineverfstoffen. Daarnaast wordt ook ongeverfde wol gekleurd. Het is dus ook de vraag of de kleuren die we vandaag waarnemen op de Hallstatt-textiel, de werkelijke kleuren zijn of dat ze een effect zijn van nabeitsen.

HPLC-analyses van vezels van zwarte textiel laten zien dat wou en tannine zijn gebruikt. De laatste wordt geïdentificeerd door middel van ellaguszuur. Daarnaast bevatte dit monster ook indigotin, indirubin en isatin. Deze kleurstoffen wijzen op het gebruik van het blauwe indigo (*Indigofera tinctoria* L.) of wede (*Isatis tinctoria* L.). Chemisch gezien kan er geen onderscheid worden gemaakt tussen beide verfplanten. Indigo is echter afkomstig uit Azië terwijl wede van nature voorkomt in Europa. Het lijkt dan ook waarschijnlijk dat wede is gebruikt om te verven. Wede is een kuipkleurstof. Dat houdt in dat de kleurstof in de plant eerst in oplossing moet worden gebracht in een kuip door fermentatie (reductie). Vervolgens wordt de textiel geverfd en aan de lucht gedroogd. Door dit drogen oxideren de kuipkleurstoffen en kleuren tot blauw. Daarnaast is er nog een onbekende rode kleurstof gevonden. Dit is opvallend, daar de meeste rode kleurstoffen wel zijn te identificeren. Het zou kunnen dat een verfstof werd gebruikt waarvan de toepassing later verloren is gegaan of dat de kleurstof is afgebroken tot een nog niet te identificeren degradatieproduct.

De zwarte monsters bevatten ijzer, maar geen koper (figuur 2a). In principe kan het ijzer van de mijn afkomstig zijn, maar het is meer waarschijnlijk dat een beits is gebruikt die ijzer bevat samen met tannine om een ijzergallus zwart te vormen.

In het geval van de olijfgroene en de groene textielfragmenten blijft het onduidelijk of een beits is gebruikt of niet. HPLC-analyse laat zien dat voor de groene kleur wede is gebruikt en een gele beitsverfstof. Waarschijnlijk is dit wou, mogelijk in combinatie met koper als beitsstof. Het gebruik van koper als beitsstof kon niet worden vastgesteld, omdat het koper in de meeste groene en olijfgroene vezels uit de mijn voorkomt. Dat kan worden afgeleid uit het feit dat op de vezels ook aluminium en silicium zijn gedetecteerd en, in het geval van de groene vezels, ijzer, aluminium en silicium (figuur 2b). De combinatie van ijzer en koper met silicium wijst op de aanwezigheid van mineralen uit de mijn op de vezels (figuur 3). Mogelijk was het geanalyseerde oppervlak van de vezel toch niet helemaal vrij van deeltjes.

HPLC-analyses van de bruine en roodbruine textiel wijzen op het gebruik van wede, waarschijnlijk wou en mogelijk orchil (*Rocella tinctoria* L.). Orchil (ook wel archil) is een plant, waarmee kleurstoffen kunnen worden geëxtraheerd waarmee paars en rood kan worden geverfd. De lichtechtheid hiervan is slecht. Het is dus opvallend dat het hier wordt aangetroffen. Mogelijk zijn de omstandigheden in de mijn hiervan de oorzaak. Vanwege de aanwezigheid van aluminium en silicium naast ijzer en koper, was het niet mogelijk om vast te stellen of de elementen die zijn gemeten op de vezels, van een beits afkomstig zijn of van de mijn. De kleur zou veroorzaakt kunnen zijn door de aanwezigheid van ijzer of koper.

## Conclusies

De conditie van de vezels is een gevolg van zowel primair gebruik als kleding in de prehistorie, als secundair gebruik van de textiel in de mijn en degradatie door veroudering tijdens het

verblijf in de mijn en na de opgraving. De degradatie van de schubben en het scheuren van de vezels lijkt gerelateerd te zijn aan de koperconcentratie in de vezels en de combinatie van ijzer en tannine.

De textiel is geleverd met gecompliceerde verftechnieken, zoals door gebruik van de kuipkleurstof wede en van beitsverven met verschillende gele en rode verfstoffen. Doordat de monsters ernstig vervuild waren met mineralen uit de mijn was het niet mogelijk om de beitsstoffen met zekerheid te identificeren. De zwarte textiel is waarschijnlijk geleverd met ijzergallus zwart in combinatie met wou, rode en gele verfstoffen. In het geval van de bruine, roodbruine, groene en olijfgroene textiel was het niet mogelijk om vast te stellen of de elementen ijzer en koper afkomstig zijn van een beitsmiddel of uit de mijn. Omdat de aanwezigheid van ijzer- en koperionen van invloed is op de kleur van het textielfragment is in deze gevallen de oorspronkelijke kleur niet met zekerheid vast te stellen.

## Noten

1. H. Reschreiter, 'The prehistoric Salt-mines at Hallstatt and its Textile remains' in: P. Bichler, K. Grömer, R. Hofmann-de Keijzer, A. Kern, H. Reschreiter (red.), *Hallstatt Textiles. Technical Analysis, Scientific Investigation and Experiment on Iron Age Textiles*, Oxford 2005, p. 11-16.
2. Reschreiter, op. cit. noot 1.
3. M.R. van Bommel, 'Kleurrijk onderzoek, de analyse van natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten in kunstvoorwerpen' in: *Jaarboek Stichting Textielcommissie Nederland 2003*, p. 42-50.
4. R. Hofmann-de Keijzer, M.R. van Bommel, I. Joosten, 'Dyestuff and element analysis on Textiles from the prehistoric Salt-mines of Hallstatt' in: P. Bichler, K. Grömer, R. Hofmann-de Keijzer, A. Kern, H. Reschreiter (red.), *Hallstatt Textiles. Technical Analysis, Scientific Investigation and Experiment on Iron Age Textiles*, Oxford 2005, p. 55-72.
5. D. Lehmann, 'Faseratlas: das Erkennen der textilen Faserstoffe' in *Verlag Detlef Lehmann*, Esens (Duitsland) 1997, p. 1-58.
6. B. Cooke, B. Lomas, 'The evidence of wear and damage in ancient textiles' in: P. Walton, J-P. Wild (Eds), *Textiles in Northern Archaeology. NESAT III*, Textile Symposium, York 6-9 May 1987, York, p. 215-226.
7. G. Banik, H. Stachelberger, K. Messner, 'Untersuchung der destruktiven Wirkung von Tinten aus Schrifträgermaterialien', in: *Restaurio* 94 (1988), p. 302-308.
8. J.H. Hofenk de Graaff, *The Colourful Past. Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*, Wilma G. Th. Roelofs en Maarten R. van Bommel, Londen, 2004, p. 285-293.

9. S. Selih, M. Strlic, J. Kolar, 'Catalytic Activity of Transition Metals During Oxidative Degradation of Cellulose' in: *Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper*, Sept. 17-19, Bratislava, 2003, p. 460-461.

10. R. J. Koestler, R. Sheryll, N. Indicator, 'Identification of dyeing mordants and related substances on textile fibers: A preliminary study using energy dispersive X-ray spectrometry', in: *Studies in Conservation* 30, 1985, p. 58-62.

## Onderschriften

Afbeelding 1. Groenblauw textielfragment uit de zoutmijn van Hallstatt © NHM Wenen

Afbeelding 2. Hallstatt-textiel, vezelanalyse, secundair elektronenbeeld (SE-beeld) van vezels in een goede staat, de voor wol karakteristieke schubben zijn zichtbaar, groen monster 89725

Afbeelding 3 SE-beeld van vezels waarvan de schubben zijn gedegradieerd, blauw fragment 79442a

Afbeelding 4. Hallstatt-textiel, vezelanalyse, SE-beeld van met anorganische deeltjes vervuilde vezels, groen monster 75813.

Afbeelding 5. Hallstatt-textiel, vezelanalyse, SE-beeld van vezels met scheuren en breuken en zonder schubben, roodbruin monster 89835.

Afbeelding 6. Hallstatt-textiel, vezelanalyse, SE-beeld van een vezel met een borstelige breuk, bruin monster 78851.

Figuur 1. Energie dispersief röntgenspectrum (EDX spectrum, 15 keV) van een referentie monster geverfd met de bast van eikenhout en ijzervitriool. De aluminium en ijzer pieken, elementen die aangeven dat er een beitsmiddel is gebruikt, zijn erg klein.

Figuur 2. Hallstatt-textiel, (a) EDX spectrum (20 keV) van een zwart textiel fragment mogelijk geverfd met ijzergallus zwart, zwart monster 88892; (b) EDX-spectrum van groene vezels, koper is afkomstig van een beitsmiddel of uit de mijn, groen monster 89725.

Figuur 3. Hallstatt-textiel, EDX-spectrum (15 keV) van deeltjes afkomstig van de mijn op de vezels.

Tabel 1. Hallstatt textiel, resultaten van de HPLC en SEM/EDS analyse \* -: geen schubben of schubben nauwelijks zichtbaar, o: schubben zichtbaar, oo: schubben duidelijk zichtbaar.

Ineke Joosten, onderzoeker, afdeling onderzoek, Instituut Collectie Nederland (ICN)

Maarten van Bommel, onderzoeker, afdeling onderzoek, Instituut Collectie Nederland (ICN)