

# Karakteristika og identifikation af okker

- samt dets anvendelse som pigment i ældre  
skandinavisk helle- og kalkmaleri



**Ingrid Søgaard**

Uppsats för avläggande av filosofie kandidatexamen i  
Kulturvård, Konservatorprogrammet  
15 hp  
Institutionen för kulturvård  
Göteborgs universitet

2016:08





Karakteristika og identifikation af okker - samt dets  
anvendelse som pigment i ældre skandinavisk helle- og  
kalkmaleri

Ingrid Søgaard

Handledare: Krister Svedhage

Kandidatoppsats, 15 hp  
Konservatorprogram  
Lå 2015/16



UNIVERSITY OF GOTHENBURG  
Department of Conservation  
P.O. Box 130  
SE-405 30 Goteborg, Sweden

[www.conservation.gu.se](http://www.conservation.gu.se)  
Ph +46 31 786 4700

Program in Integrated Conservation of Cultural Property  
Graduating thesis, BA/Sc, 2016

By: Ingrid Søggaard  
Mentor: Krister Svedhage

Characteristics and Identification of Ochre – Together with its Use as a Pigment in  
Early Scandinavian Rock Art and Frescos/Seccos

## ABSTRACT

This thesis focuses on the material referred to as ochre. The aim of the project is to present the composition and formation of ochres and the analytical methods that can be used to identify them. Contextual examples of how it has been used as a pigment are introduced. One of the main purposes of this study is to form the foundation for a later master thesis. The subject was mostly studied through literature surveys. A case study of six presumed ochre samples from Sweden, Australia and a pigment cabinet at the Department of Conservation in Gothenburg was carried out using stereo and polarisation light microscopy, Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) and attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). Ochres are often mixtures of iron containing minerals such as hematite and/or goethite and clay minerals. Hematite and goethite are distinguishable in, among others, colour, crystal form and crystallization. By using X-ray diffraction analysis, the crystallization can be determined. The formation of ochre is a result of the decomposition of rocks through chemical weathering. Hematite and goethite are favoured by specific environmental conditions. Dry and tropical climate supports formation of the former, humid and temperate climate of the latter. Characterization of the six case study samples is based on the literature, the examination and the analysis results. The two Swedish samples seem to contain both goethite and ferrihydrite and the four other samples presumably contain goethite, hematite or a mixture of goethite and hematite. Scandinavian Stone Age rock art motives are usually animals or humans painted in red with animal fat as the binding media. Goethite is yellow in colour but is the one favoured by the Scandinavian climate. Hematite is red and can be obtained by heating goethite higher than 260°C. A processing of the original earth pigment before application on the rock surface would therefore be likely during the Scandinavian Stone Age. When it comes to the Scandinavian frescos/seccos, ochre has been used as the main pigment in fresco painted parts due to its stability in alkaline environments. The binding medium can be calcium oxide and the pigment is applied to both wet and dry surfaces.

Title in original language: Karakteristika og identifikation af okker – samt dets anvendelse som pigment i ældre skandinavisk helle- og kalkmaleri.

Language of text: Danish

Number of pages: 51

Keywords: hematite, goethite, red earth, crystallization, polarization light microscopy, SEM-EDX, ATR-FTIR.

ISSN 1101-3303

ISRN GU/KUV—16/08--SE



## Preface

This project was only possible with the help from some people, whom I would like to acknowledge here. Thanks to Krister Svedhage and Jonny Bjurman for supervision assistance, Rachel S. Popelka-Filcoff for inspiration and interest in a forthcoming project and the paintings conservators at ArtLab Australia for their generosity. Last, thank you to my father Erik, my mother Else and my own fantastic photographer Jesper for support, interest and good ideas!





# INDHOLDSFORTEGNELSE

<b>1. INDLEDNING</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Baggrund</b>	<b>9</b>
1.1.1 Begrundelse for valg af emne	9
<b>1.2 Problemformulering og spørgsmål</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Afgrænsninger</b>	<b>10</b>
<b>1.4 Formål og målsætning</b>	<b>10</b>
<b>1.5 Tidligere forskning</b>	<b>11</b>
<b>1.6 Metode og materiale</b>	<b>12</b>
<b>1.7 Teoretisk afsæt</b>	<b>12</b>
<b>1.8 Kildekritik</b>	<b>12</b>
<b>1.9 Definitioner</b>	<b>13</b>
<b>2. DEFINITIONEN AF OKKER – ET FLERTYDIGT BEGREB</b>	<b>14</b>
<b>3. OKKER – MATERIALET OG PIGMENTET</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Opbygning, bestandsdele og specifikke jernoxider</b>	<b>16</b>
3.1.1 Generelt om jernoxider	16
3.1.2 Generelt om krystalstruktur med udgangspunkt i jernoxidernes opbygning	17
3.1.3 Goethit	21
3.1.4 Hæmatit	22
3.1.5 Ferrihydrit	24
3.1.6 Aluminium og Silicium	24
<b>3.2 Forekomster og dannelse</b>	<b>24</b>
3.2.1 Nedbrydningsprocesser i sten samt jernoxider i jord	24
3.2.2 Malm og jernudfældninger i vandløb	27
3.2.3 Goethit til hæmatit	28
<b>3.3 Andre naturlige jordpigmenter</b>	<b>29</b>
<b>3.4 Bearbejdning til pigment samt artificielle jernpigmenter</b>	<b>30</b>
<b>3.5 Identifikation</b>	<b>30</b>
3.5.1 Eksempler på identifikation- og karakteristikaundersøgelser af okkere	31
<b>3.6 Delkonklusion til kapitel 3</b>	<b>32</b>
<b>4. EKSPERIMENTELT IDENTIFIKATIONS-CASE-STUDIE</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Introduktion af anvendte analysemetoder</b>	<b>33</b>
4.1.1 Stereomikroskopi	33
4.1.2 Polarisationsmikroskopi	34
4.1.3 Scanning Electron Microscopy og Energy-dispersive X-ray spectroscopy	34
4.1.4 Fourier Transform Infrared spectroscopy.	34

<b>4.2 Udførelse</b>	<b>35</b>
4.2.1 Prøverne	35
4.2.2 Præparering	36
4.2.3 Analyse	38
<b>4.3 Præsentation og fortolkning af data</b>	<b>38</b>
<b>4.4 Fejlkilder</b>	<b>42</b>
<b>4.5 Delkonklusion til kapitel 4</b>	<b>43</b>
<b>5. DEN ÆLDRE SKANDINAVISKE BILLEDVERDEN</b>	<b>44</b>
<b>5.1 Hellemaalier</b>	<b>44</b>
5.1.1 Udbredelse og betydning	44
5.1.2 Hellemaalierernes sammensætning og udførelse	45
<b>5.2 Kalkmaalier</b>	<b>46</b>
<b>5.3 Delkonklusion til kapitel 5</b>	<b>47</b>
<b>6. KONKLUSION</b>	<b>48</b>
<b>7. PERSPEKTIVERING</b>	<b>50</b>
7.1 Videre forskning	50
<b>8. SAMMENFATNING</b>	<b>52</b>
<b>LITTERATURLISTE</b>	<b>54</b>
<b>FIGUR- OG TABELFORTEGNELSE</b>	<b>59</b>
<b>BILAGSFORTEGNELSE</b>	<b>61</b>
Bilag 1 - Krystalsystemer	I
Bilag 2 - Polarisationsmikroskopbilleder	II
Bilag 3 - SEM-EDX-udskrift, S1	III
Bilag 4 - SEM-EDX-udskrift, S2	VII
Bilag 5 - SEM-EDX- udskrift, A1G	IX
Bilag 6 - SEM-EDX-udskrift, A1R	XII
Bilag 7 - SEM-EDX-udskrift, R1G	XV
Bilag 8 - SEM-EDX-udskrift, R1R	XVII
Bilag 9 - ATR-FTIR-spektre; S1, S2, A1G, R1G, A1R og R1R	XVIII
Bilag 10 - ATR-FTIR-referensespektre	XXI
Bilag 11 - Stenalderlokalteter med bjergkunst i Skandinavien.	XXII

# 1. INDLEDNING

## 1.1 Baggrund

De ældste bevarede malerier er hule- og hellemalerier. Disse findes i mange kulturer og samfund rundt om i verden. Mange, hvis ikke alle, har det til fælles, at okker har været brugt som et af de primære pigmenter. Samtidig er okker et pigment, som stadig bruges den dag i dag. Derfor kan man sige, at okker er et af de pigmenter, som har været i brug i længst tid gennem historien. Bare dét gør emnet og studiet af okkere interessant – et farvestof med så lang en historie, der forener mennesker fra forskellige tidsaldre. Alle har udtrykt noget ved hjælp af netop dette rødlige pigment, selvom både tid og sted har adskilt dem.

### 1.1.1 Begrundelse for valg af emne

Idéen til dette bachelorprojekt og et senere masterprojekt har været lang tid undervejs. Egentlig startede det hele med et foredrag om proveniensen af elfenbensartefakter fra 1800-tallet i 2012. Siden da har oprindelsesaspektet af objekter eller materialer været oppe og vende (hos undertegnede) nu og da; for hvis det kunne gå an at proveniensbestemme fx glasperler eller elfenbensbestik, hvorfor kan det ikke også gøres af pigmenter? Det viste sig hurtigt, at flere havde studeret netop dét emne. Et forskerteam i Australien havde undersøgt pigmenters – her i blandt okkeres – oprindelse anvendt på aboriginiske artefakter. Det blev hurtigt klart (for undertegnede), at emnet skulle undersøges nærmere - for kunne teknikkerne appliceres i Skandinavien? Hvis aboriginerne havde brugt okker fra andre dele af landet, kunne dette så også være tilfældet i fx skandinaviske hellemalerier? Blev okkeren taget fra en meget lokal kilde eller fragtet over en større afstand inden anvendelse? At undersøge okkere brugt i en skandinavisk kontekst og okkernes proveniens fandtes for stort for en bacheloropgave. Derudover syntes det nødvendigt at vide, hvad okker i bund og grund er inden et masterprojekt med den vinkel. Ved påbegyndelse af projektet her viste det sig, til en overraskelse, at okker er mere komplekst end først tænkt. Derfor virkede det indlysende, at denne bacheloropgaven skulle fungere som et forstudie for et masterprojekt, men også give baggrundviden om emnet i sig selv.

## 1.2 Problemformulering og spørgsmål

De fleste kan blive enige om, at okker er et farvegivende emne, der har mange nuancer. Disse okkere må have noget til fælles men adskille sig på andre punkter. Ordet er ikke ukendt, men gennem forarbejdet for denne opgave, har det vist sig, at få egentlig ved, hvad okker er. De fleste kan blive enige om, at okker får sin farve fra jern – især farven på okkerrige vandløb henleder tankerne på rust. Ligeledes kender mange til okkerpigmenter, som henholdsvis er blevet brugt i bygnings- og kunstmaleri. For det meste har fagfolk mere kundskab og er mere inde i emnet. Det er fagfolk, der har fundet ud af, at netop okker

har været brugt som pigment i malerier. Derfor må der være noget, der gør det identificerbart blandt andre pigmenter.

Viden om materialer og deres brug kan beskrive tidligere tider og kulturer. Det kan give svar på spørgsmål, hvor nedskrevne kilder savnes. I nogle sammenhænge kan det være en vigtig brik for at kunne forstå større kulturmønstre som tro, handel og vidensniveau.

Med den baggrund stilles nedenstående spørgsmål:

- Hvad er okker - hvad består det af og hvordan dannes det?
- Hvordan kan en okker identificeres?
- Hvordan ses okker anvendt i ældre skandinavisk helle- og kalkmaleri?

Grunden til at vælge ældre skandinavisk helle- og kalkmaleri som eksempler er pga. en (for undertegnede) personlig interesse, men også fordi pigmentet er malet på en mineralsk grund, som hovedsageligt har været immobil.

### **1.3 Afgrænsninger**

I begrebet ”okker” findes der en del definitionsproblematikker. En større diskussion af definitionen er derfor uden for denne opgaves omfang. Dog findes under kapitel 2, en redegørelse og en definition, som bruges i opgaven her.

Opgaven berøre kun naturligt forekommende okkerarter, og vil derfor ikke gå i dybden med kunstigt fremstillede jernpigmenter, eftersom disse adskiller sig fra okker i molekylesammensætning. Derudover medtages eksempler fra forskellige forekomster, men opgavens mål er ikke at inddrage og sammenligne okkerarter fra alle kulturer og geografiske områder, hvor okker optræder.

Endvidere er proveniensbestemmelse ikke formålet med dette studie. Selvom metoderne berører hinanden, er spørgsmål og tematikker anderledes, og det ville derfor kræve en opgave for sig at undersøge og beskrive dette til fulde.

Der udføres analyse af to naturligt forekommende okkerprøver fra Sverige, to fra Australien og to fra laboratoriet på Institutionen för kulturvård, Göteborgs universitet, som reference. På institutionen fandtes kun tilgang til et antal analyseinstrumenter, hvilket begrænser udfaldet af resultatet.

### **1.4 Formål og målsætning**

Overordnet set vil opgaven give læseren en forståelse af, hvad okker er og komme med eksempler på kulturhistoriske udtryksformer, hvor dette pigment er brugt. Derudover vil studiet præsentere hvilke karakteristika okker udviser, og hvordan kendskab til disse karakteristika kan hjælpe til med identifikationen af et ukendt pigment.

Som tidligere nævnt, vil studiet også blive en form for forundersøgelse til en senere masteropgave, hvor proveniensaspektet tages op. For at kunne arbejde med et materiales proveniens, skal man først kende til dets komponenter, derefter vide hvilke elementer, som kan egnsbestemmes, og slutteligt i hvilken kontekst en sådan undersøgelse kunne være relevant.

## 1.5 Tidligere forskning

Herunder fremhæves nogle eksempler på bøger og tidligere forskningsartikler. Udvalget er gjort med afsæt i opgaven her, så de forskellige dele i problemformuleringen belyses. Samtidigt forenes det humanistiske felt med det naturvidenskabelige, og litteratur fra begge discipliner præsenteres derfor.

Cornell og Schwertmann (2003) har skrevet en meget omfattende bog: *The Iron Oxides, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Bogens indhold afspejles i titlen, og alle dele beskrives indgående, eksempelvis krystalliseringen er de forskellige jernoxider, hvordan de dekomponerer, og hvorledes de kemisk og strukturmæssigt reagerer med andre stoffer fx i form af oxidation. Det er et meget dybdegående værk, som specifikt retter sig mod netop jernoxider.

En del studier har undersøgt okkere – identifikation og karakteristika af rene pigmenter samt pigmenter fra malerier og lokaliteter i mange lande. Dette er bl.a. blevet gjort ved hjælp af analysemetoderne: *scanning electron microscopy* med *energy-dispersive X-ray* (SEM-EDX), *Fourier transform raman* (FT-Raman), *instrumental neutron activation analysis* (INAA), *X-ray diffraction* (XRD), *X-ray fluorescence* (XRF) magnetiske undersøgelser mfl. (Tsatskin & Gendler 2016; Nyström 2015; Popelka-Filcoff et. al. 2015, 2014, 2011, 2007a og 2007b; Froment et. al. 2008 og Iriate, E. et. al. 2008). Kilderne nævnt i henvisningen her er kun eksempler på studier, et væld af andre findes tilgængelige i diverse tidsskrifter.

En doktorafhandling om skandinavisk bjergkunst skrevet af Gjerde (2010) med titlen: *Rock Art and Landscapes: Studies of Stone Age Rock Art from northern Fennoscandia* beskriver, som titlen lyder, bjergkunst og deres placering i landskabet. Der nævnes dog ikke så meget om okkere, men i teksten præsenteres gode eksempler på lokaliteter. Endvidere tages dokumentationsaspekter med, som kan være nyttige i konservatorfeltet. Selvom afhandlingen ikke er så relevant i forhold til konservering, giver den et godt indblik i nogle af de arkæologiske aspekter og problematikker emnet kan bringe. Derudover findes en dybdegående beskrivelse af den tidligere forskningshistorie omkring bjergkunst i Skandinavien, hvor den svenske arkæolog Hallstöm nævnes. Norsted (2008) har derimod igennem Norsk Institutt for Kulturminnesforskning (NIKU) undersøgt norske hellemaalier ud fra et konserveringsmæssigt perspektiv.

Ulla Haastrup er uddannet konservator og har været hovedredaktør på alle bøgerne i serien ”Danske kalkmalier” (Haastrup & Egevang 1985, 1986 og 1987 og Haastrup 1989 og

1995); selv har hun også skrevet nogle af bøgernes kapitler. Bøgerne er inddelt efter perioder og beskriver materialer og stilarter, som er oppe i perioden. Der nævnes eksempler på kalkmalerier i danske kirker (og kirker som ligger på det der dengang var dansk jord), og bl.a. problematikker omkring de forskellige ”malermestre” tages op. Også dateringen af malerierne bliver beskrevet, og der bliver brugt eksempler til at give et overordnet billede af perioden.

## **1.6 Metode og materiale**

For at kunne svare på problemformuleringen, vil der blive kigget på litteratur allerede skrevet om emnet. Derefter vil en analyse af et antal jernholdige foreninger blive udført med afsæt i litteraturen. Faktiske eksempler – i form af prøver fra Sverige, Australien og konserveringslaboratoriet på Institutionen för kulturvård – vil vise, hvorledes forskellige jernforeningerne kan adskille sig og ligne hinanden. Analyserne vil munde ud et kvalitativt datasæt, og kan betragtes som en slags case-studie, hvor litteraturen anvendes til at bekræfte resultatet – og omvendt (Patel & Davidson 2011, s.12-14 og s.199f.).

Stereomikroskopi, polarisationsmikroskopi, SEM-EDX og ATR-FTIR er brugt som analysemetoder i case-studiet, for at forsøge at identificere jernholdige foreninger.

## **1.7 Teoretisk afsæt**

Opgaven har et naturvidenskabeligt grundsyn, hvilket især bygger på faktiske observationer. Arbejdet udføres hovedsageligt med et deduktivt udgangspunkt i fortolkningsdelen af dataene opnået i analysen (Patel & Davidson 2011, s.23 og s.26-28.).

I dette projekt arbejdes der ikke med prøver fra genstande med kulturhistorisk værdi, og derfor behøver der ikke tages hensyn det ”mindst mulige indgreb”. Både Muñoz Viñas (2009) og internationale konventioner taler om, at minimere indgreb på kulturhistoriske objekter (ICOMOS 2003). Havde der i den eksperimentelle del af dette bachelorprojekt derimod været tale om arkæologisk fundmateriale eller et maleri, ville det ikke have været muligt at tage prøver på en så destruktivt måde. Til gengæld giver ”værdiløse” prøver mulighed for flere prøvetagninger, som kan opbygge en teoretisk baggrundsviden, så mindre prøver eller ikke-destruktive undersøgelser kan være tilstrækkelig ved undersøgelser af kulturhistorisk værdifulde objekter.

## **1.8 Kildekritik**

Litteraturen er valgt på den måde, at forfatterne har haft relevant uddannelse i forhold til emnet. Derudover har udgivelsesår også spillet ind, dog med det i mente, at noget materiale forbliver kernemateriale, hvorimod andet bygger på løbende udvikling. Der er blevet kigget på, om litteraturen er blevet refereret til i andre akademiske artikler som behandler samme emne, hvilket har vist sig at være tilfældet for noget af det anvendte materiale. Nogle af forfatterne har arbejdet med emnet under en længere periode, hvilket er tegn på stor ekspertise. Materiale, som er udgivet fra universitetsinstitutioner, samt litteratur på pensumlister fra konservatorprogrammet ved Göteborgs universitet, anses for pålidelige.

Eksperimenternes fejlkilder vil ikke blive kommenteret her. For en præsentation af disse fejlkilder henvises der i stedet til afsnit 4.4.

## 1.9 Definitioner

Visse begreber, som bruges i opgaven, kræver en kort præsentation. Dette gøres for at opnå en entydighed af disse.

Okker: En definition af okker er fremlagt i kapitel 2.

Pigment: Et pigment er et farvegivende emne, som giver farve til fx maling. Pigmenter deles ind i organiske og uorganiske pigmenter, alt efter om de henholdsvis er kulstofforeninger udvundet af fx plante- eller dyredele, eller er naturlige mineraler, syntetisk fremstillede metalforeninger eller lignende (Fridell & Wannfors 1997, s.267).

Mineral: Mineraler er faste, kemiske forbindelse, som optræder naturligt. Mere sjældent kan det være rene grundstoffer. Ét har mineralerne tilfælles, nemlig at de danner et krystallint, homogent, fast materiale (Nesse 2012, s.3 og Hansen & Nyrén 1991, s.9).

Bjergart: En bjergart er et aggregat af et eller flere mineraler, der skabes gennem naturlige processer i litosfæren (Hansen & Nyrén 1991, s.9).

Jordarter: Jordarter er en blanding af mineral- og bjergartspartikler, eventuelt findes også organisk materiale, fremkommet gennem naturlige nedbrydningsprocesser af de enkelte delelementer (Adrielsso [u.å.]).

Ler: Ler er et forvittringsprodukt af forskellige bjergarter, der for det meste består af en heterogen blanding af diverse lermineraler (bl.a. kaolonit). Det er en finkornet jordart, hvor partiklerne per definition har en diameter på mindre end 0,002mm. Den lille størrelse på partiklerne samt pladeformede krystaller danner forudsætning for den karakteristiske plasticitet ler opnår ved tilstedeværelse af vand (Hansen & Nyrén 1991, s.10, s.62 og Adrielsso & Axelsson [u.å.]).

Bjergkunst: Bruges i opgaven har som synonym for det engelske ordet ”rock art”.

## 2. DEFINITIONEN AF OKKER – ET FLERTYDIGT BEGREB

De fleste har en forforståelse af, hvad okker er, men dette betyder ikke at definitionen er let og er derfor blevet misforstået. Tidligere har man udelukkende brugt begrebet om jordarter blandet op med jernforbindelser. Senere er ordet også blevet brugt om de rene mineraler, som eksempelvis goethit, der kan være en af de farvegivende jernforbindelser. I nyere tid er begrebet ”okker” blevet brugt om kunstigt fremstillede jernpigmenter og blandingsfarver (Hansen & Nyrén 1991, s.62). ”Okker” kan også bruges som en teknisk betegnelse for det produkt man får, ved slæmning og maling af *ochrous sand/soil* (Delamare & Guineau 2000, s.17f og Hradil et. al. 2003, s.227).

Okkere består hovedsageligt af lermineraler, hvorimod jernet deri svarer til ca. 10-20 %. Der er dog set okkere med et indhold af jern på 60%, hvilket er meget sjældent. Jernet giver okkeren farve, men jernprocenten har ikke indvirkning på farvestyrken af okkeren (Hansen & Nyrén 1991, s.62).

Mange kan sikkert også nikke genkende til, at de har brugt ordet til at beskrive en nuance eller farve, fx en okkerfarvet kjole eller et møbel. Her refereres der formodentlig ikke til det egentlige farveemne brugt ved indfarvningen af stoffet. Derimod sætter ordet ”okker” associationer i gang hos den der lytter, og gør den beskrevne farve mere håndgribelig.

Okker findes i et væld af nuancer beige, gul, brun, rød osv. Ordet ”okker” er formodentlig udledt af det græske ord *ochros*, der betyder ”gusten eller ”bleggul”. Betegnelsen ”okker” stemmer derfor betydningsmæssigt mest overens med de gul-brune okkertype, men bruges nu også om de røde okkerfarver (Hansen & Nyrén 1991, s.62 og Riksantikvarieämbetet 2013, s.1f.). I pigmentterminologi bruges ”okker” som synonym for gulokker, hvorimod de røde i stedet omtales som rødjorde (Hradil et. al. 2003, s.227 og s.230). Hæmatit bruges ofte også som synonym til rød okker (Cornell & Schwertmann 2003, s.6).

Nogle ord listes her, hvor mange som sagt bruges som synonyme for hinanden: Okker, rød okker, brændt okker, rødjorde, hæmatit, gulokker, rå okker, goethit, limonit, myremalm, brun hæmatit, jernokker.

Stednavne på hvor okkeren er fra, giver på en måde også nye synonyme, og selv på engelsk kan forskellig stavemåde medføre forvirring (fx *ochre*, *ocher*, *oker* og *oacker*) (Eastaugh 2008, s.285f.). Det er vigtigt at være opmærksom på, hvilke ord som bruges i litteraturen, for at kunne forstå, hvad der henvises til. Jo flere ord, der beskriver samme emne, jo sværere er det at komme med præcise formuleringer, hvilket gør det endnu vigtigere at præcisere og definere ordet inden det bruges.



Slutteligt skal nævnes okkerforureninger ud fra danske forhold. Dette indebærer jernudfældninger i vandløb, som er tilkommet på grund af dræninger af engområder og brunkulsudgravninger. I denne sammenhæng beskrives der, at opløst jern og okkerudfældninger påvirker fisk og smådyrene i de påvirkede vandløb, hvilken kan forårsage dødelighed blandt dyrene ('Okker'. [u.å.]. *Den Store Danske*).

Som det fremgår af ovenstående, er en definition af okker ikke enkel. Definitionerne både udelukker og inddrager hinanden, og derfor kan det være meget svært at finde rundt i begreberne. Dertil bør tillægges, at ordet bruges af mennesker, med forskellige (faglige) baggrunde, derfor forstås begrebet ikke ens. Samtidigt findes ordet brugt i flere sprog. Mellem disse sprog kan definitionen ligeledes adskille sig, og der kan bruges forskellige ord alt efter om det er dansk, engelsk, italiensk osv. Som nævnt tidligere under opgavens afgrænsninger, vil en større diskussion af definitionerne ikke være formålet med denne opgave. For at kunne svare på spørgsmålene i problemformuleringen, er det dog nødvendigt at opstille visse kriterier. Derfor vil "okker" i opgaven her blive brugt og defineret, som jordarter hvis farve skyldes jernholdige mineraler, samt de rene jernholdige mineraler. Et overordnet kriterium vil dog være, at alle delelementerne er fremkommet "naturligt". Med "naturligt" menes der, at grundmaterialet er blevet dannet uden bevidst indblanding af mennesket. Derudover vil senere bearbejdning af de naturlige okkere eller naturlige jordfarver (Hansen & Nyrén 1991, s.62), som de også kan kaldes, stadig blive betragtet som "okkere".

## 3. OKKER – MATERIALET OG PIGMENTET

Kapitlet vil gå i dybden med de forskellige jernoxider, som kan forekomme i okkere. Grunden til dette er, at jernoxiderne er en ”enkel” måde at differentiere mellem forskellige okkere. Lerminerallerne, grus og fx organisk materiale kan findes i mange afskygninger.

### 3.1 Opbygning, bestandsdele og specifikke jernoxider

I definitionen kan det ses, at okker både betegnes som de rene jernmineraller eller der hvor mineralerne findes blandet med fx ler. Hovedkomponenterne af okker er derfor jern og lermineraller. Mange kan måske tro, at jern findes meget få steder på jorden. Dette kan skyldes, at jern ofte tænkes på, når det er i sin rene form. Dog er det omkring 5 % (vægtprocent) af jordens tilgængelige skorpe, lithosfæren, som består af jern, hvor en mindre del er rene jernårer. For det meste findes jernet i kemiske forbindelser (Hansen & Nyrén 1991, s.60). Et eksempel som mange kan relatere til, er hæmoglobin i vores blod. Her optræder jernet i en forbindelse og ikke som frit jern (’Hæmoglobin’. [u.å.]. *Den Store Danske*). Dette viser en del af de mange former, jern indgår i, og viser at jernet ikke kun findes som det rene, smedbare og magnetiske materiale, mennesket længe har forarbejdet.

#### 3.1.1 Generelt om jernoxider

Der findes 16 jernoxider, nogle er oxider andre hydroxider eller oxid-hydroxider. Alle går dog under betegnelsen jernoxider og har det til fælles, at de består af ét eller flere jernatomer (Fe) sammen med oxygen-atomer (O) og/eller hydroxider (OH). Jernet kan være til stede som enten bivalent eller trivalent (et oxidationstal på henholdsvis 2 eller 3,  $\text{Fe}^{2+}$  eller  $\text{Fe}^{3+}$ ) (Cornell & Schwertmann 2003, s.2f). Fe og O eller OH bindes sammen ved hjælp af ionbindinger (Nesse 2012, s.69). En oxid som skal præsenteres er hæmatit. Den kemiske formel for hæmatit er  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hvor Fe optræder som trivalent. Det samme gælder for goethit,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , der i stedet er en oxidhydroxid. Overfladisk kan  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  nævnes som en jernhydroxid (Cornell & Schwertmann 2003, s.2f). Et eksempel på en jernoxid – eller ferroferrioxid, som det i dette tilfælde også kan kaldes – som både indeholder  $\text{Fe}^{2+}$  og  $\text{Fe}^{3+}$  er magnetit:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Hansen & Nyrén 1991, s.60). Som det fremgår af formlen, er magnetit ingen ion, og har heller ikke nogen ladning. For at oxidationstallene skal gå op, og molekylets totale ladning skal gå i nul, skal begge former jernioner være til stede. Efter formlen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kan man derfor skrive:  $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4)$ . På den måde vises forholdet mellem de forskellige ioner (Cornell & Schwertmann 2003, s.2f).

Substitution af kationer (positivt ladede ioner) inddrages kort i afsnit 3.2.1.

Ligesom jernet findes i mange forbindelser i naturen, findes det også i flere forbindelser i okkere. Det farvegivende jernholdige mineral(er), som findes i okkeren, bestemmer nemlig okkerens farve. Forskellen mellem en rød okker og en gul okker er ikke koncentrationen af jern, men er derimod hvilken type af mineral, der er tilstede. En gul okker indeholder fx

goethit eller limonit, hvorimod en rød okker hovedsageligt indeholder hæmatit (Hansen & Nyrén 1991, s.62).

### 3.1.2 Generelt om krystalstruktur med udgangspunkt i jernoxidernes opbygning

Eftersom jernet i okkeren er tilstede som mineral, har det også en krystallin struktur. For at kunne beskrive de enkelte mineralers krystalline karaktertræk, bør en generel forklaring af krystalstrukturer først fremlægges. Dette gøres i afsnittet her.

At noget har en krystallin struktur betyder, at atomerne og/eller ionerne deri har en gentagende orden og er repeterende pakket og bundet til hinanden på samme måde. Mineraler, som er krystalline, faste emner, har altså den samme gennemgående struktur, som i teorien kan gentage sig i uendeligheden (Nesse 2012, s.3). Selvom der kan ske defekter i krystallen på den ene eller anden måde, er den grundlæggende struktur altid den samme. ”Fejl” i krystalstrukturen påvirker mineralets egenskaber alt efter fejlen(e)s natur (Nesse 2012, ss.99-106).

Alt i alt er en krystalstruktur en repeterende symmetri i tre dimensioner ad akserne a, b og c. Den mindst mulige del, og den form som gentages, er krystallens enhedscelle. Atomernes binding og pakning bestemmer enhedscellens dimensioner – længderne og vinklerne mellem enhedscellens sider/flader. Atomerne behøver ikke følge enhedscellens sider, men fordeler sig i det rum der skabes af enhedscellens akser. Enhedscellens hjørner markeres med knudepunkter. Der findes i alt 14 måder, hvorpå en sådan enhedscelle kan se ud. Se Bilag 1. Én krystal har én type af enhedscelle. Igennem forskellige spejlinger og rotationer kan enhedsceller eller gitter af enhedsceller i alt skabe former fordelt i 32 krystalklasser, der indgår i seks(syv) krystalsystemer. Herefter kan måden hvorpå polyederne (se herunder) repeteres på i forhold til hinanden – *glide symmetry* (forskudte refleksioner) og *scew axis* – videre dele de 32 krystalklasser ind i 230 *space groups* (Nesse 2012, ss.11-25). *Glide symmetry* kommer til udtryk i goethit, se afsnit 3.1.3.

Krystallens flader, som kommer til udtryk ved et større gitterrum af enhedsceller, løber oftest parallelt med enhedscellens sider/flader. Det er også på de flader, densiteten af knudepunkter er størst. Der skabes dog også andre flader, disse fremkommer som diagonaler af enhedscellerne. De flader som udvikles mest i størst omfang, er flader hvor densiteten af knudepunkter er størst. Eksempelvis udvikles en flade med diagonalen a:c =1:1 i enhedscellen oftere en a:c =2:1. For at navngive fladerne, benytter man sig af et Millerindex. Millerindexet beskriver hvornår fladen skærer enhedscellens akser, og skrives: (skæring med a-aksen; skæring med b-aksen; skæring med c-aksen). Det udregnes ved division, hvor 1 sættes i tælleren og skæringspunktet i nævneren. En flade som løber fra knudepunktet på c-aksen parallelt med arealet som a-aksen og b-aksen skaber får indexet (001), da det kun er c-aksen som skæres i fladen (Nesse 2012, ss.25-27). Se udregningen nedenfor.

$$\left( \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{1} \right) = (001)$$

Skærer fladen c-aksen halvvejs oppe ad denne og i a- og b-aksens knudepunkter gives indexet (112) (Nesse 2012, ss.25-27). Se udregningen nedenfor.

$$\left( \frac{111}{111} \right) = (112)$$

Fladerne på en hypotetisk/ubestemt krystal kan ses i Fig.1.

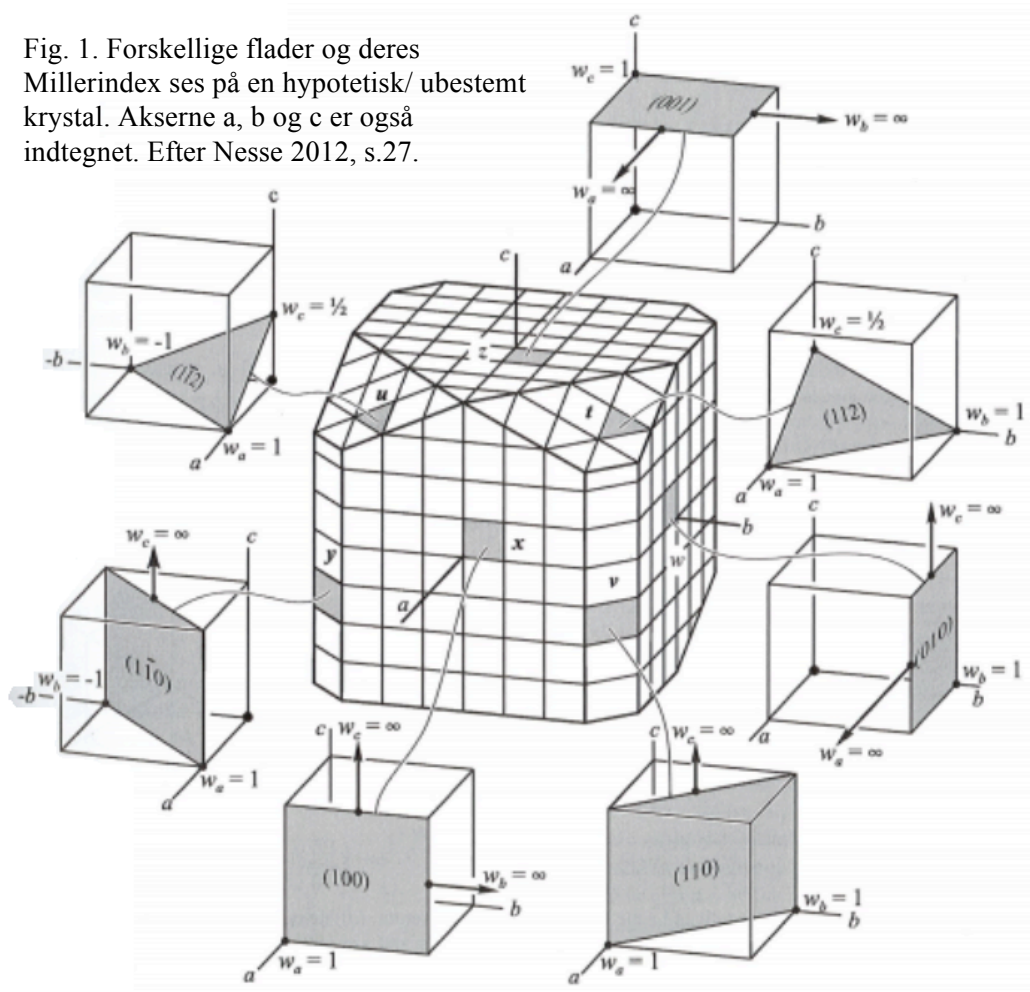


Fig. 1. Forskellige flader og deres Millerindex ses på en hypotetisk/ ubestemt krystal. Akserne a, b og c er også indtegnet. Efter Nesse 2012, s.27.

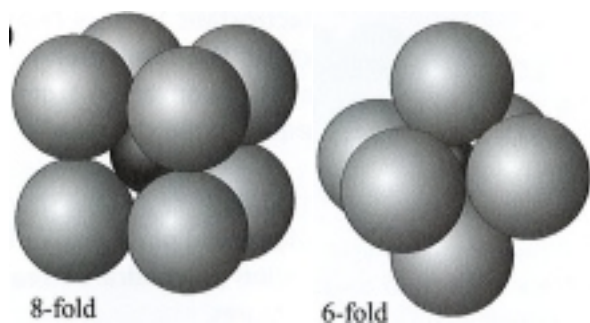
Der henvises til Nesse (2012) for en mere uddybende beskrivelse af krystallers opbygning.

Alle jernoxider (her under hydroxider og oxid-hydroxider) har en krystallin struktur, foruden ferrihydrit og et mineral kaldet schwertmannit. Disse to er kun delvist krystalline,

eftersom kationerne, de positive Fe ioner, i det førstnævnte tilfælde, er tilfældigt fordelt i strukturen (Cornell & Schwertmann 2003, s.9 og s.24).

Den krystalline struktur hos de resterende oxider består af enhedsceller med Fe og  $O^{2-}$  og/eller  $OH^-$ . Atomerne i enhedscellen og gitterrummet som enhedscellerne skaber ved repetition, bestemmes som sagt på grund af bindingerne og pakningen af atomerne. Anioner, de negativt ladede ioner, er større i radius end kationerne, derfor bestemmes den fundamentale struktur ud fra forholdet mellem an- og kationernes størrelse (Cornell & Schwertmann 2003, s.9). Da an- og kationer bindes sammen af ionbindinger, behøver bindingsvinklerne ikke stemme overens med retningen af atomernes orbitaler. Ved kovalente bindinger, er der tale om overlappning af orbitaler, hvilket giver specifikke vinkler mellem atomerne alt efter typen af orbitaler i brug. En kovalent binding ville altså fikserer en struktur på baggrund af disse bindingsvinkler. Ved ionbindinger er det altså kun atomernes størrelse, der har indflydelse på måden hvorpå atomerne pakkes (Nesse 2012, ss.49-59 og s.68f.).

Når der er tale om ionbindinger, vil kationerne i en krystallin struktur forsøge at være i direkte kontakt med så mange anioner som muligt. Radiusforholdet mellem Fe og O gør, at  $Fe^{2+}$  kan have direkte kontakt med seks eller otte  $O^{2-}$ , hvorimod  $Fe^{3+}$  kun kan have direkte kontakt med seks  $O^{2-}$ . Direkte kontakt med otte  $O^{2-}$ , skaber kubiske polyeder, med  $Fe^{2+}$  i midten. Se Fig. 2. I stedet skaber direkte kontakt med 6  $O^{2-}$  oktaedriske polyeder med enten  $Fe^{2+}$  eller  $Fe^{3+}$  i midten. Se Fig. 3. Førstnævnte kubiske polyed gives koordinationsstallet 8, sidstnævnte oktaedriske polyed gives koordinationsstallet 6 (Nesse 2012, ss.70-72).



(t.h.)

Fig. 2. Kubisk polyed med koordinationsstallet 8. Efter Nesse 2012, s.70.

(t.v.)

Fig. 3. Oktaedrisk polyed med koordinationsstallet 6. Efter Nesse 2012, s.70.

Sfærene i centrum er Fe, de omkringliggende er O.

I den faste struktur skal ladningerne gå i nul, ellers er der ubalance og ionbindingen mislykkes (Nesse 2012, s.58). For at opveje ubalancen, kan polyederne dele O-atomer med hinanden, og på den måde slutteligt hænge sammen i et netværk. Der findes tre forskellige måder, hvorpå polyederne kan dele O-atomer. Enten sker dette i hjørnerne hvor ét O-atom deles, i kanten hvor to atomer deles, eller mellem fladerne hvor tre eller fire atomer deles (alt efter polyedens form). Se Fig. 4. På grund af kationernes positive ladning, vil de forsøge at frastøde hinanden så meget som muligt. Kationerne kommer længst væk fra hinanden ved hjørnedeling, derefter kantdeling og til sidst fladedeling. Delingen sker, så afstanden mellem kationerne bliver længst, samtidig med at ladningsbalancen bliver opfyldt. Ét O-atom kan deles mellem flere kationer, og på den måde også på forskellige delingsmåder (Nesse 2012, s.74). En oktaedrisk polyed med  $Fe^{3+}$  som kation, har en total

ladning på -9. Det betyder at ni O-atomer skal deles mellem dem. For at opfylde laddningsbalancen, må delingen ske ved kombination af forskellige delingsmåder (hjørne, kant, flade); der er kun seks O-atomer, og ni skal deles. Hæmatit er et godt eksempel på dette (jf. afsnit 3.1.4).

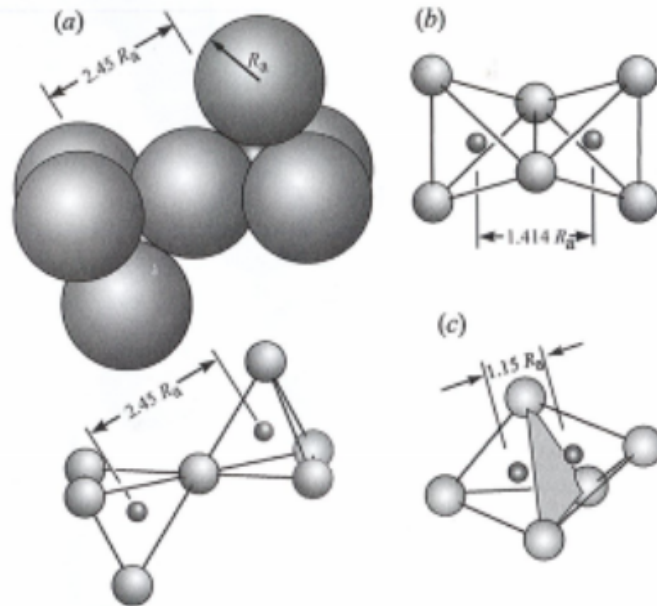


Fig. 4. Tetrahedraliske delingsmåder af kationer: a) Hjørnedeling, b) Kantdeling og c) Fladedeling. Efter Nesse 2012, s.74.

Da anionerne er størst, er det som sagt dem, der bestemmer, både koordinationen og pakningen af anionerne i forhold til hinanden. Pakningen har også noget at gøre med, på hvilken måde lagene i materialet repeteres på. Lagene kan repeteres ABAB..., hvor A er en position i rummet – ligeledes B. Atomet gives positionen A, når det efter repetition igen befinder sig på denne position. Denne måde at pakke atomerne på kaldes for *hexagonal close packing*. Se Fig. 5. En repetition med positionerne ABCABC... kaldes *cubic close packing*. Se Fig. 6. Her skal der efter første lag lægges to lag på, før atomerne i det fjerde lag igen har samme positioner som i første lag. Den sidste måde at pakke atomerne kaldes *body-centered cubic packing*. Her udgår pakningen fra enhedscellens midte, og et atom sidder i hvert af enhedscellens knudepunkter. Sidstnævnte måde at pakke atomer er den mindst tætpakkende; der skabes større hulrum end i *hexagonal close packing* og *cubic close packing* (Nesse 2012, ss.67-69 og s.75).

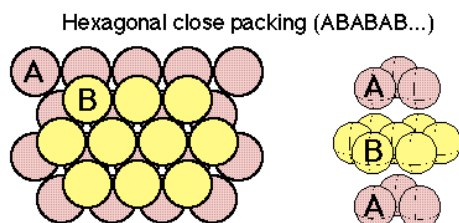


Fig. 5. Hexagonal close packing. Efter Peen Engineering [u.å.].

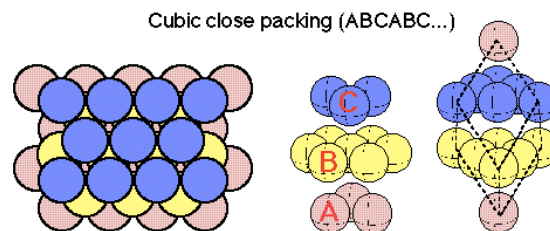


Fig. 6. Cubic close packing. Efter Peen Engineering [u.å.].

### 3.1.3 Goethit

Som tidligere nævnt er den kemiske formel for goethit  $\alpha$ -FeOOH. Dette er grundbyggestenene i goethit. Her sættes krystallen sammen af oktaedriske polyeder, og den strukturelle enhed bliver i stedet  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ . Strukturenhederne skaber par af to – en tokomponentskæde (Cornell & Schwertmann 2003, ss.14-18). Se Fig. 7. Enhedscellen i goethit er orthorhombisk med dimensionerne  $a=0,9956$  nm,  $b=0,30215$  nm og  $c=0,4608$  nm (Cornell & Schwertmann 2003, s.14). Se Bilag 1. Dimensionerne ændres dog ved kationsubstitution. I enhedscellen indgår én to-polyed-kæde og nogle atomer fra de andre enheders polyeder, der tilsammen giver fire formelenheder i en enhedscelle. De oktaedriske polyeder i tokomponentskæden sidder sammen ved kantdeling, og kobles til de omkringliggende ved hjørnedeling. En sådan deling kan lade sig gøre pga. *glide symmetry*, hvor polyedkæden spejles. Også hydrogenbindinger hjælper til med at holde gitteret sammen. H-atomerne sidder på det O-atom, som deles ved kantdeling mellem de to polyeder i to-polyed-kæden. Hydrogenbindingerne strækker sig derfor over rummet mellem polyedkæderne. I goethits tilfælde kaldes strukturen diaspor (da goethit og mineralet diaspor er isostrukturelle – har samme struktur), og er bygget på *hexagonal close packing* af anionerne. Lagene pakkes ud langs med (010)-fladen. (Cornell & Schwertmann 2003, ss.14-18).

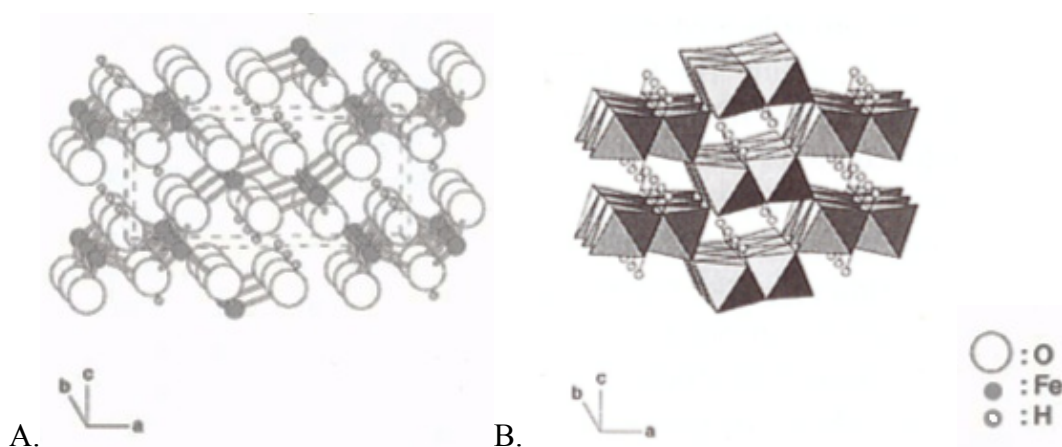


Fig. 7. Goethit i krystalstruktur. A. Pindemodell, der viser alle atomer, den stiplede linje markerer enhedscellen. B. Geometrisk model, der viser oktaedriske polyeder, hvor to sidder sammen med kantdeling, og deler hjørner med de næste to par. Efter Cornell & Schwertmann 2003, s.17.

Mikro- og makrokrytallerne kan have flere forskellige størrelser og former (se Fig. 8), dog har goethit en acikulær hovedsagelig (*principal*) *habit*. Krytallerne kan i mikroskop fremstå som nåleformede, med en overflade, som synes at være flad (er dog ikke tilfældet, når overfladen måles bl.a. ved hjælp af optiske interferensmetoder). Andre, men mindre udbredte, *habits* goethit kan forekomme i er stjerner (*twins*), heksagoner, bi-pyramider og kuber (Cornell & Schwertmann 2003, ss.64-69 og s.453f.). I goethit-rige jorde kan samme krytaller ses, dog dannes goethit oftest under forhold, som ikke favoriserer krytaldannelse, og derfor kan goethit ikke altid udskilles på baggrund af krytallernes morfologi (Cornell & Schwertmann 2003, s.453f.).

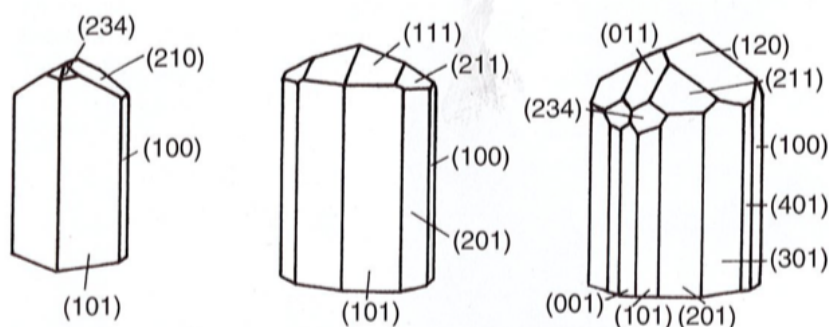


Fig. 8. Eksempler på krystalformer goethit kan forekomme i. Fladernes Millerindex er afmærket. Efter Cornell & Schwertmann 2003, s.65.

Under standardbetingelser er goethit en af de mest termodynamisk stabile jernoxider (Cornell & Schwertmann 2003, s.3). Det betyder at temperaturen, eller en anden variabel, skal ændres meget, før en reaktion med goethit som reaktant kan ske (Beckmann, Tansjö & Åquist [u.å.]). Stabiliteten betyder, at goethit ofte er en af de første oxider der dannes i reaktioner, eller er delprodukt i en reaktionskæde (Cornell & Schwertmann 2003, s.3). Derfor er goethit en meget udbredt oxid-hydroxid i jordens tilgængelige resurser.

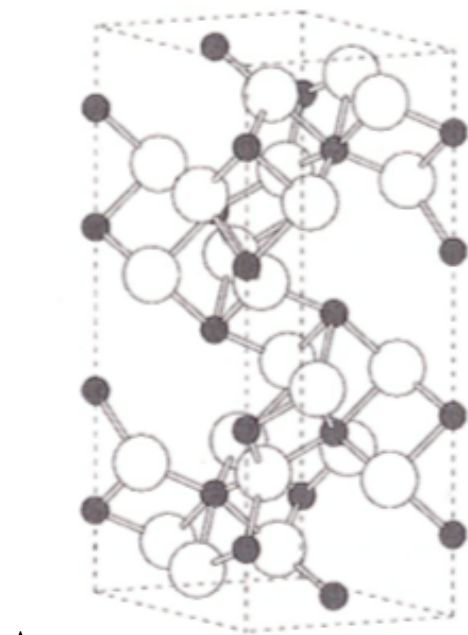
I store krystalaggregater fremstår goethit som brun-sort, når det knuses derimod, bliver pulveret gult. Det er her, i gul tilstand, goethit giver farve til sten, jorde og okkerforekomster (Cornell & Schwertmann 2003, s.3). Nuancen påvirkes af krystalliseringen og renheden af emnet (Hradil et. al. 2003, s.229). Mineralen goethit er altså det farvegivende mineral i gule okkere (Eastaugh 2008, s.285).

$\alpha$  i  $\alpha$ -FeOOH beskriver strukturen; dens modsætning er lepidokrit  $\beta$ -FeOOH (Anderson & Grandin 2007, s.2).

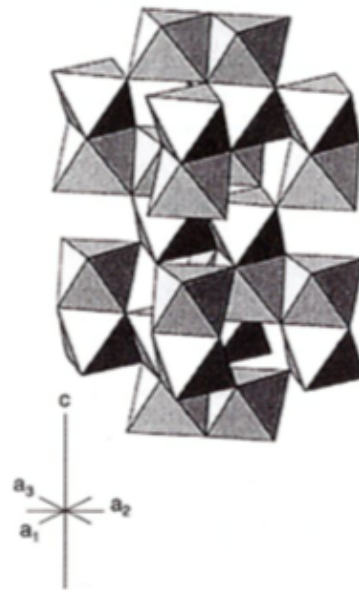
### 3.1.4 Hæmatit

Den kemiske formel for hæmatit er  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, og indeholder mere jern per vægtenhed end goethit (Cornell & Schwertmann 2003, s.416). Enhedscellen for hæmatit er heksagonal med dimensionerne  $a=0,5034\text{nm}$  og  $c=1,375\text{nm}$  (Cornell & Schwertmann 2003, s.29) og hver enhedscelle består af seks formelenheder. Strukturen bliver Fe(O)<sub>6</sub>, koordinationsstallet 6 og derved skabes oktaedriske polyeder. Se Fig. 9. Strukturen skaber to par af oktaedriske polyeder, der deler O-atomer ved fladedeling mellem (001)-planerne. Hver polyed har kantdeling med tre nabopolyeder i samme plan. Ferrioxidens krystalline struktur kaldes corundum (efter mineralet corundum), som også hos hæmatit bygger på *hexagonal close packing*. Modsat goethit pakkes anionerne ud langs med (001)-fladen (Cornell & Schwertmann 2003, s.29f).

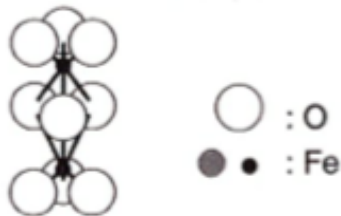




A.



B.



C.

Fig. 9. Hæmatit i krystalstruktur. A. Pindemodell, der viser alle atomer, den stiplede linje markerer enhedscellen. B. Geometrisk model, der viser oktaedriske polyeder, hvor to sidder sammen med fladedeling, hvilket giver én strukturenhed. C. Hæmatits strukturenhed. Efter Cornell & Schwertmann 2003, s.30.

Som hos goethit, kan hæmatit også tage flere former. Den primære *habit* er rhomboedrisk eller heksagonalt pladeformede. Se Fig. 10. Det kan også findes i kubiske former, sfærer, ellipsoider, bi-pyramider mfl. Formerne afhænger meget af bl.a. kation-substitutioner, og fra hvilket materiale, det har udgået fra – fx fra ferrihydrit (Cornell & Schwertmann 2003, s.64, ss.81-87). Ved heksagonale pladeformede korn, dannes der glimmeragtige aggregater (Nesse 2012, s.399). Det gælder også for hæmatit, at der under dannelse i jorde ikke udvikles særlig tydelige krystaller. De kan have en kornet struktur, men på mange måder have samme udseende som goethit, når disse observeres i mikroskop eller SEM (Cornell & Schwertmann 2003, s.454.). Undersøgelser af australske hæmatit- og goethitjorde har dog vist en forskel i *mean coherence length* målt i nm langs krystalplanerne (Cornell & Schwertmann 2003, s.456).

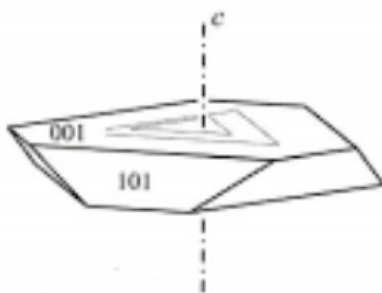


Fig. 10. Pladeformet *habit* for hæmatit. Efter Nesse 2012, s.399.

Hæmatit er i lighed med goethit termodynamisk stabil, og ses derfor ofte i forbindelse med andre oxiders reaktioner. Ved hæmatit er der også tale om to forskellige farveudtryk, sort eller glimtende grå ved større aggregater og rød i malet form (Cornell & Schwertmann 2003, s.6).

Ordet hæmatit kommer fra det græske *heima*, som betyder blod, og er den jernoxid som har været navngivet længst tid (Cornell & Schwertmann 2003, s.6). Mineralen hæmatit er det farvegivende mineral i røde okkere (Eastaugh 2008, s.285).

Ligeledes har  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en modsætning, nemlig maghemit:  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Forskellen er bl.a. at alphaformen ikke er magnetisk modsat betaformen (Anderson & Grandin 2007, s.2).

### 3.1.5 Ferrihydrit

Ferrihydrit kan, modsat goethit og hæmatit, kun optræde som nanokrystaller, og kan altså ikke danne store aggregater. Den findes i mange overfladiske miljøer. Den kemiske formel kan skrives: Fe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>H • H<sub>2</sub>O, men forholdene af H<sub>2</sub>O og OH kan variere. Ferrihydrit er ustabil, og omdannes med tiden til mere stabile jernoxider som goethit og hæmatit. Ferrihydrit har en brunrød farve (Cornell & Schwertmann 2003, s.6).

### 3.1.6 Aluminium og Silicium

Som tidligere nævnt findes jern i jordskorpen og udgør ca. 5%. Jern er kun overgået af oxygen, silicium (Si) og aluminium (Al), der udgør henholdsvis ca. 47%, 28% og 8% i vægtprocent. Det betyder at Si findes i størsteparten af de mest udbredte bjergarter. Sammensat med oxygen danner Si silikater, der i kombination danner forskellige mineraler, der sammen aggregere i bjergarter (Hansen & Nyrén 1991, s.9f.). Silikater vil være til stede i okkere som jord eller ler såfremt okkeren ikke er et rent jernholdigt mineral. Jern, aluminium og silicium er derfor de hovedsagelige metaller i opblandede okkere.

## 3.2 Forekomster og dannelse

I afsnit 3.1 blev den grundlæggende opbygning af især jernoxiderne i okkere beskrevet. Da okker, ifølge den fremstillede definition i kapitel 2, er et naturligt fremkommet materiale, vil afsnittet herunder behandle de processer, hvor okker bliver til.

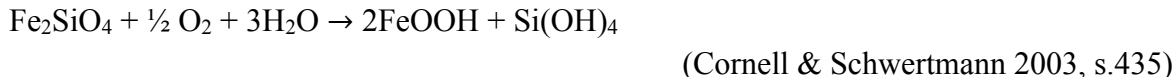
### 3.2.1 Nedbrydningsprocesser i sten samt jernoxider i jord

Sten og bjerggrund formes dybt under jordens overflade, og danner grundlag for jordens skal. Mange bjergarter er opbyggede af silikater, og endnu flere består af jernholdige mineraler. Dette gælder såvel magmatiske, metamorfe som sedimentære. Pga. mange forskellige årsager, vil stengrunden over tid nærme sig det yderste jordlag, pedosfæren. I pedosfæren bliver bjergarterne eksponeret for bl.a. atmosfærens gasser. Forholdet dér er

helt anderledes end hvor bjergarterne først blev dannet, og i det nye miljø er de ikke længere helt så stabile. Når sten og bjergarter eksponeres begynder forvitringen (Cornell & Schwertmann 2003, s.409 og s.433). Der findes flere nedbrydningsprocesser, fx biologisk og fysisk nedbrydning (begge går under betegnelsen mekanisk nedbrydning), men her vil der blive lagt væk på kemisk nedbrydning. De mest almindelige kemiske nedbrydningsprocesser sker gennem oxidation, hydrolyse og carbonisering. Nogle mineraler er lettere nedbrydelige end andre; mineralerne olivin, biotit kan nævnes. Disse findes i magmatiske bjergarter. Olivin er mindst modstandsdygtig, derefter biotit. Mineralet kvarts er en af det sværest nedbrydelige mineraler, og findes derfor ofte tilbage som mindre partikler (Harris 1992, s.234f).

Bjergarten granit indeholder store mængder feldspat. Her ses Si i kombination med Al samt Ca, K eller Na. Silikaterne, som er byggestenene i feldspatterne, nedbrydes til bl.a. kaolinit –  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  eller  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – som er et lermineral. Alt efter hvilken bjergart der forvitrer, opnås forskellige lermineraler som produkt af nedbrydningsprocessen. Det er i de store mængder af lermineraler, jernoxiderne befinder sig, og sammen går under betegnelsen okker. (Hansen & Nyrén 1991, s.14, s.17).

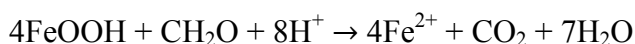
Silikater som indeholder jern, er de mindst stabile (Cornell & Schwertmann 2003, s.435). En reaktion for oxidation og hydrolyse af fayalit (olivin-slægten) ses nedenfor. En sådan reaktion kan ske, når ilt og vand er til stede.



En lignende reaktion for pyrit:



Som det ses i reaktionerne, vil produktet af oxidation og hydrolyse af fayalit og pyrit være goethit samt et siliciumholdigt eller svovlholdigt emne. I reaktionerne findes mellemregningerne ikke med, men for at goethit kan dannes, skal  $\text{Fe}^{2+}$  oxideres til  $\text{Fe}^{3+}$ . Oxidationen sker hurtigere, jo højere pH der er i miljøet (Cornell & Schwertmann 2003 s.435). Jernoxiderne kan enten forblive, hvor nedbrydningen fandt sted, mekanisk migrere andet steds eller opløses i vand og derved transporteres væk fra dannelsesstedet. For at kunne opløses, må jernet reduceres til frie  $\text{Fe}^{2+}$ -ioner. En sådan reduktion kan kun finde sted under anaerobe forhold gennem mikrobiel metabolisk aktivitet. Reaktionen sker hurtigere ved lav pH (Cornell & Schwertmann 2003, s.435). En reaktion kan for goethit se ud således:



$\text{Fe}^{2+}$ -ionerne vil migrere til de igen udsættes for ilt – her oxideres de til en stabil jernoxid (Cornell & Schwertmann 2003, s.435). Ved en gen-oxidation, vil  $\text{Fe}^{2+}$ -ionerne først oxideres til ferrihydrit. Oxidation til ferrihydrit sker, hvis miljøet ikke understøtter krystaldannelse – som beskrevet består ferrihydrit kun af nanokrystaller. Med tiden omdannes ferrihydrit til goethit (denne reaktion kan også ske under aerobe forhold) (Cornell & Schwertmann 2003, s.441f.). Jernoxiderne, som dannes i sådanne miljøer, vil være mindre krystalline end under andre forhold, og derfor ikke egne sig til større pigmentproduktion. En god maling bør indeholde velkrystalliserede pigmentkorn, for at fungere optimalt (Hradil et. al. 2003, s.229). Goethit ses ofte i sammenhæng med ferrihydrit i fugtige, kolde og tempererede klimaer. Derimod vil hæmatit findes i tilknytning til goethit i subtropiske og tropiske klimaområder. Hæmatit dannes udelukkende under aerobe forhold. Jorde som indeholder både goethit og hæmatit vil alene fremstå røde, da goethits gule farve oversløres af hæmatits stærke røde farve (Cornell & Schwertmann 2003, s.441f.). Pga. mikrobiel aktivitet i de øverste jordlag, vil dannelsen af goethit favoriseret frem for hæmatit. Ligeledes vil basiske bjergarter med lavt jernindhold (i sure miljøer) begunstige goethitdannelse, sure bjergarter med højt jernindhold (i basiske miljøer) fremmer hæmatitdannelse (alt sammen i subtropiske og tropiske klimazoner, når det gælder hæmatitdannelse) (Hradil et. al. 2003, s.231 og Cornell & Schwertmann 2003, ss.442-446).

Omdannelse af ferrihydrit til hæmatit vil forekomme, hvor hæmatitdannelse favoriseres frem for goethit (Cornell & Schwertmann 2003, ss.442-446). Dog er hæmatit sammen med ferrihydrit kun set i eksperimenter, ikke i virkeligheden. Hæmatitdannelse i jord menes til gengæld at være helt beroende af omdannelse fra ferrihydrit til hæmatit (Cornell & Schwertmann 2003, s.446 og s.449).

En anden teori, der beskriver større mængder af goethit i øvre jordlag, bygger på, at reduktion gennem mikrobiel aktivitet sker hurtigere for hæmatit end goethit. En højere aluminiumsubstitution i goethit gør ligeledes reduktionen langsommere (Cornell & Schwertmann 2003, s.446f.).

Både goethit og hæmatit kan under dannelse til en vis del undergå substitution af andre kationer end jern, dog mest af aluminium. Dette er muligt pga. kationernes næsten identiske størrelse, de kan altså indgå på lige fod i krystalgitteret (Cornell & Schwertmann 2003, s.47, s.54 og s.456). På baggrund af eksperimenter har det vist sig, at substitution i goethit kan være langt større end for hæmatit ( $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Al})=0,33$  og  $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Al})=0,16$  - respektive.) (Cornell & Schwertmann 2003, s.456). Substitution er en meget vigtig faktor, og kan især sige noget om forholdene – bl.a. aluminiumtilgangen i form af aluminiumrige bjergarter – der hvor mineralerne blev dannet (Cornell & Schwertmann 2003, ss.456-458). Aluminium- og magnesiumsubstitution kan derfor give viden og information omkring proveniensen af jernoxiderne. Tilstedeværelsen og forholdet mellem andre grundstoffer

giver ligeledes specifikke ”fingeraftryk” til okkerne. Okkerne kan adskille sig fra hinanden fra lokalitet til lokalitet, men gradforskelle i kompositionen af okkere taget forskellige steder i én okkerlokalitet kan også medføre interne variationer (Popelka-Filcoff et. al. 2015, s.7363f.).

De lerminerale som findes simultant med goethit i okkere adskiller sig også fra sted til sted. Fx er franske okkere blandinger af goethit og velordnet kaolinit og illit, hvorimod toskanske okkere snarere indeholder store mængder gips. For at undersøge okkeres proveniens, kan man altså kigge på deres indholdsstoffers mineralske sammensætning, krystallernes størrelse og krystalliseringen (Hradil et. al. 2003, ss.227-229). Alle faktorer påvirkes af oprindelsesstedet og dets betingelser. Er miljøet sådan, at der kan dannes fine krystaller? Hvilke bjergminerale har undergået nedbrydning? Hvordan har klimaet været ved nedbrydningstidspunktet, og har mineralerne migreret andetsteds hen? Dette er bare nogle af de faktorer, som herover er blevet beskrevet, og som har betydning for okkernes herkomst.

### 3.2.2 Malm og jernudfældninger i vandløb

Malme indeholder en tilpas stor del jern, til at det kan udvindes med et ”industrielt” mål. Hæmatit kan være tilstede som rent mineral i magmetiske og metamorfe bjergarter, samt ligge som båndformationer i sedimentære bjergarter (Cornell & Schwertmann 2003, ss.409-416). Når hæmatit findes som store rene formationer, er det oftest sket gennem oxiderende udfældning af  $Fe^{2+}$  fra opløsning, og derfor kan lerminerale være fraværende (Hradil et. al. 2003, s.231). Goethit kan også findes som bånd i sedimentære bjergarter (Cornell & Schwertmann 2003, ss.409-416), men ses sjældent i ren form eller som et massivt mineral i naturen. Derimod vil kemisk nedbrydning af lateriske profiler give velkrystalliseret goethit, ikke massivt ej heller uden tilstedeværelse af andre lerminerale (Hradil et. al. 2003, s.229).

Limonit er et jernholdigt mineral, der tidligere er blevet bestemt til at bestå af ferrioxhydroxid, med den kemiske formel:  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Nu mere tænkes det at bestå af kryptokrystallinsk goethit med krystalvand med den kemiske formel  $FeOOH \cdot nH_2O$  (Eastaugh 2008, s.246). Myramalm, sømalm og brunjernsten er alle ord for det samme, og indeholder limonit. Forskellen mellem ren limonit og myremalm er indholdet af krystalvand. Mængden af krystalvand er med til at bestemme farven, og den kan synes fra gul til rød (Hansen & Nyrén 1991, s.64). Ud over ferrioxhydroxider indeholder limonit også store mængder af goethit (’Limonit’ [u.å.]. *Den Store Danske*) og kan gå under betegnelsen jernokker (Hansen & Nyrén 1991, s.60). På den anden side har limonit også været betegnelsen for ”uidentificerede” jernoxider, som er blevet dannet i overflader. Jernoxidkrystallerne i jorde er meget små, og kan uden god analyseudrustning fremstå amorfe (Cornell & Schwertmann 2003, s.439). Ordet betegner på den måde noget, der ikke har været fuld forståelse omkring, og bruges nok alt mere som en term i felten frem for en korrekt faglig, teoretisk term (Eastaugh 2008, s.176).

Myremalm kan dannes i overgangene mellem grundvand og jordoverflade. Først gennem reduktion af jernoxider i det grundvandholdige jord. Derefter sker en migration af de opløste jernoxider op gennem jordlagene, når grundvandsniveauet stiger. Slutteligt sker en oxidation i det aerobe miljø ved grundvandsoverfladen. På den måde skabes et sediment af stabile jernoxider, der kan graves op for jernudvinding (i Sverige helt frem til midten af 1900-tallet). Det kan også ses som en tynd skorpe på overfladen af kalkfattige myrer/søer (Cornell & Schwertmann 2003, s.440, s.422 og 'Myrmalm' [u.å.]. *Nationalencyklopedin*). I dette tilfælde er der ikke lerminerale tilstede i oxidaggregatet, og goethitten tilstede er kun svagt krystallin (Hradil et. al 2003, s.229).

Lignende udfældninger kan ske ved både naturlig og menneskelig dræning af våde områder (Cornell & Schwertmann 2003, s.440 og 'Okker'. [u.å.]. *Den Store Danske*). Også i vandløb eller søer, kan der dannes jernoxider. Dette sker hvis vandet har stort indhold af jern eller hvis der strømmer  $\text{Fe}^{2+}$ -holdigt vand til.  $\text{Fe}^{2+}$  kan bl.a. komme efter vandnedrivning gennem og oxidering af pyritholdige sten. Efterfølgende vil vandet være rigt på  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{Fe}^{2+}$ . Gennem aerob bakteriel oxidation, vil  $\text{Fe}^{2+}$  jernet forme forskellige mineraler, som fx jernsulfater, goethit og ferrihydrit alt efter vandets pH (helt ned til pH 2-3) og  $\text{SO}_4^{4-}$ -koncentration. Der kan på vandoverfladen i denne sammenhæng dannes en tynd film af uidentificerede jernoxider med di- og trivalent jern. Et højst sandsynligt bud kunne være ferrihydrit. Filmen forveksles tit med oliespil, da den har et udseende herefter (Cornell & Schwertmann 2003, s.425f.) Se fig. 11.



Fig. 11. Oljelignende vandspejl i et vandløb med jernudfældninger. (Prøvetagning af S2). Foto af Ingrid Søgaard 2016.

### 3.2.3 Goethit til hæmatit

Ovenstående beskriver hvorledes mineralerne naturligt er blevet dannet. En anden meget vigtig proces bør i denne sammenhæng også nævnes. Det er nemlig muligt gennem en artificiel metode at producere "hæmatit" ud fra goethit. Da hæmatit er mineralets navn, vil det korrekte navn for det artificielle produkt ikke være hæmatit. Det bruges dog alligevel pga. af den identiske struktur (se herunder). Gennem opvarmning af goethit sker en transformation til "hæmatit" gennem dehydroxylering eller kalcinering, som det også kaldes. En kalcinering af goethit kan beskrives som en brænding, og derfor har mange pigmenter fået præfikset "brændt" (fx brændt Sienna i modsætning til den ubehandlede rå Sienna) (Cornell & Schwertmann 2003, s.11 og Helwig 1997, s.181 og s.185). Brændes en jord, vil den naturlige jords sammensætning og brændingstemperaturen afgøre hvilken nuance jorden slutteligt får. Jo højere temperaturen er, desto mørkere bliver farven af den

brændte jord (Helwig 1997, s.182). Når dehydroxylering af goethit sker, vil vand blive spaltet fra langs med a-aksen i goethits krystalstruktur, dog består anionmatrixen (Cornell & Schwertmann 2003 s.11). Tilbage er et produkt med samme kemiske formel som hæmatit. Der vil dog opnås forskellig krystallisering alt efter temperaturen. Krystalliseringen kan måles ved hjælp af XRD. Små krystalstørrelser kan gøre diffraktionslinjerne bredere. I almindeligt krystalliseret hæmatit – naturligt fremkommende – er alle refleksionerne lige brede. Ved kalcinering af goethit ved 260°C-300°C, hvilken er den laveste temperatur hvorved transformationen kan finde sted, ses nogle af diffraktionslinjerne skarpe og intense, medens andre refleksioner er bredere. Er refleksionerne uregelbundne i forhold til brede kaldes hæmatitten *disordered*. Jo højere temperaturen ved kalcineringen bliver, jo skarpere bliver linjerne. Slutteligt vil goethit brændt ved omkring 900°C give diffraktionsmønstre, som helt ligner naturligt forekommen hæmatit. Hæmatit med lav *disorder* kan derfor være svært at skelne fra naturlig hæmatit (især fordi naturlig hæmatit også har vist sig at kunne være *disordered* til en vis grad). Derudover kan det ligeledes være svært at analysere jorde, som stadig indeholder lerminerale, da refleksioner hos visse mineraler overlapper diffraktionslinjer for hæmatit og goethit. Kalcineringen kan opnås ved brænding over et almindeligt bål (Helwig 1997 ss.182-186).

En kalcinering af FeOOH  $\alpha$ -formen goethit giver Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\alpha$ -formen hæmatit. Modsat vil en kalcinering af  $\beta$ -formen lepidokrit give  $\beta$ -formen maghemit (Anderson & Grandin 2007, s.2).

### 3.3 Andre naturlige jordpigmenter

Ud over okker findes flere pigmenter som går under betegnelsen jordpigmenter. De naturlige jordfarver har nogle ting til fælles, men adskiller sig på andre punkter. Her redegøres der kort for nogle udvalgte pigmenter.

Grønjord er ligesom okker også et produkt efter forvitring af jernholdige bjergminerale. Det består bl.a. af celadonit, der ofte findes i forbindelse med nedbrudte basaltforekomster eller andre vulkanske bjergarter. Mineralerne som nedbrydes i processen er augit og hornblende, sidstnævnte er et jernholdigt kalium-aluminiumsilikat. Et andet emne, som også menes give farve til grøn jord, er et grønsort lermineral, nemlig glaukonit (Hansen & Nyrén 1991, s.72). Glaukonit findes ofte i marine, sedimentære bjergarter. Både celadonit og glaukonit indeholder jern og magnesium, og især jernet, der både er tilstede i di- og trivalent form, giver grøn jord sin farve (Hradil et. al. 2003, s.226).

Den brune umbra, er et andet kendt pigment, der også går under betegnelsen jordfarver. Udover organisk materiale og jernoxider, er der et højt indhold af mangandioxid. Der kan være alt mellem 5-20% MnO<sub>2</sub>, hvilket er grunden til den brungrønne farve, som umbra kan ses i (Cornell & Schwertmann 2003, s.512).

Bolus er et lermineral, som består af hallosit, og er brugt gennem tiden til bl.a. vandforgyldninger. Dets farve afhænger af mængden af jern, der er tilstede i leren, og kan forveksles med okker grundet farven. I modsætning til de fleste andre okkere, findes hallosit i forbindelse med vulkanske bjergarter. (Hansen & Nyrén 1991, s.64).

Det eksemplerne på andre naturlige jordpigmenter viser er, at selvom de som okker betegnes som jordfarver, ikke har samme indholdsstoffer som okkerne. Derfor vil indholdsstofferne i en vis prøve kunne tale om, om prøven er en grønjord, en umbra, en bolus eller en okker. Dette kan være til hjælp i eventuelle identifikationsproblematikker.

### **3.4 Bearbejdning til pigment samt artificielle jernpigmenter**

Når en okker er dannet, kan den senere bruges som farve i en maling, men inden da finder en forarbejdning oftest sted. Efter forvitring af bjergarter, tit af feltspatholdige bjergarter såsom granit, porfyr og gnejs, er restprodukterne, som nævnt i afsnit 3.2.1, jernoxider, lerminerale og meget findelte partikler af de mest hårdføre bjergminerale som fx kvarts. Lerminerale kan bl.a. bestå af illit, kaolinit og montmorillonit, der fremkommer som små bladede krystaller – enkeltkrystallerne er oftest under 2nm. Størrelsen og formen giver lerminerale stor vandbindingsevne og høj plasticitet. Disse egenskaber er meget favorable og giver maleteknisk ønskede kvaliteter hos et pigment. Endvidere fungerer lerminerale som krop og substrat i den endelige maling. Da okkerne for det meste findes sammen med større sandpartikler og organisk materiale, er det nødvendigt at vaske (eller slæmme) jorden i vand. De tungeste dele synker hurtigt til bunds og de fine flyder rundt i vandet længere. Herefter kan man filtrere vandet med de fineste partikler, og efter tørring opnås et rent og finkornet pigment. Det færdige pigmentet kan derefter rives eller efterbearbejdes (Hansen & Nyrén 1991 ss.62f.). Hæmatitten, som bruges i *Falu rödfarg*, tilkommer eksempelvis efter ristning af pyrit, restprodukter fra malmproduktionen i bl.a. *Falu koppargruva* (Cornell & Schwertmann 2003, s.511 og Fridell & Wannfors 1997, s.271).

Produktionen af pigmenter ud fra naturlige okkere kan give store omkostninger pga. rensningsarbejdet. Derfor, og pga. industrialiseringens muligheder, begynder produktionen af syntetiske jernoxidpigmenter i 1800-tallet. Pigmenterne kaldes marsfarver, og kan dannes gennem fældningsprocesser af opløste jernsalte. Sådanne pigmenter indeholder ikke lerminerale (Hradil et. al. 2003, s. 227 og Hansen & Nyrén 1991, s.65f.).

### **3.5 Identifikation**

Som det fremgår af kapitel 2 kan ordet okker dække over jordpigmenter med forskellige jernoxider som farvegivende element, derfor bør graden af identifikation overvejes. Er ønsket kun at identificere tilstedeværelsen af en okker, eller er det vigtig at specificere hvilken form for jernoxid, der er tale om? Er jernoxiden uvæsentlig, vil identifikationen formodentlig omhandle mere grundlæggende aspekter, eksempelvis at pigmentet indeholder jern, oxygen og lerminerale. Dog vil rene hæmetitforekomster ikke indeholde lerminerale. Organisk materiale kan savnes, hvor pigmentet er gået gennem en større



rengøringsproces under slæmning. Dette betyder, at fraværet af organisk materiale ej heller kan bruges til at udelukke en naturlig okker.

De enkelte jernoxider har som nævnt afsnit 3.1 hver deres karakteristika. Ønskes en bestemmelse af hvilken slags okker (goethitindeholdende eller hæmatitindeholdende), kan undersøgelser af krystalstrukturen fortælle, hvilken jernoxid, der er tale om. Dette kan bestemmes ved XRD-analyse. Analysemetoden omtales i afsnit 3.2.3. Er graden krystallisering store nok, kan deres krystalformer og *habit* ses i mikroskop eller SEM og derved identificeres.

Farven af okkeren kan også bruges som identifikationsfaktor. Fx kan udarbejdede kolorimetriske koordinater af pigmenter give fingerpeg om, at det undersøgte stof er en okker samt okkerens komposition (Riksantikvarieämbetet 2013, s.4ff og Elias et. al. 2006, s.70).

Eftersom naturlige jordpigmenter har en lignende opbygning, adskiller de sig alligevel fra okker, som beskrevet afsnit 3.3. Udføres analyser, som påviser fx  $MnO_2$  eller hallosit, kan undersøgelsen tyde på umbra eller bolus frem for okker.

I afsnittet herunder nævnes nogle analysemetoder, som er brugt til at identificere og karakterisere okkere. Hvordan analyseinstrumenterne fungerer, vil ikke blive forklaret.

### **3.5.1 Eksempler på identifikation- og karakteristikaundersøgelser af okkere**

Som det blev forklaret i kapitel 2, er definitionen af okker diffus. I nogle af de følgende studier findes ingen konkretisering af okkerne. Misforståelser kan derfor ikke udelukkes. Eksemplerne bruges her i den tro, at de til en vis grad opfylder denne opgaves definitionens afgrænsninger.

I et studie af svenske *bonadsmålningar* er FT-Raman anvendt ved identifikation af rød okker. Instrumentet skal dog køres, med en lavintensitetsindstilling af lazeren, for at kunne registrere toppe og derefter kunne sammenligne med specifikke tabel-toppe. SEM-EDX er brugt til at identificere gul okker, eftersom gule okkere er svære at analysere ved hjælp af FT-Raman. Der findes dog specifikke Raman-toppe at sammenligne med, når det gælder gulokker, men i det omtalte studie af svenske bonadsmalerier, var FT-Ramananalyser ikke vellykkede. I optisk mikroskop udviste de gule okkerprøver reflekterende orange-røde granulater (Nyström 2015, ss.360-362).

Undersøgelser af pigmentsamlinger fra på Kungl. Konsthögskolan i Stockholm viser, at disse samlinger har indehold både røde og gule okkere. De anvendte analysemetoder for de uorganiske pigmenter (hertil hører okkerne) her været SEM-EDX, XRD og polarisationsmikroskop. SEM-EDX har givet semi-kvalitative resultater om grundstofferne i pigmenterne. Nødvendigvis er SEM-EDX-dataene blevet bakket op af XRD-diffraktionsmønstre. Slutteligt har anisotrope pigmenter kunnet undersøges i

polarisationsmikroskop, hvor de har givet karakteristiske polarisationsfarver (Tonner et. al. 2006, s.19 og ss.61ff.)

Identifikation af de *major*, *minor* og *trace*-elementer i okkere fra jernoxidrige lokaliteter i USA blev udført ved hjælp af INAA og jævnført med XRF-resultater. I en standartokkerprøve identificeres ca. 24 grundstoffer ved hjælp af INAA og 14 grundstoffer ved hjælp af XRF (halv- eller helmetaller). Ved at sammenligne den procentmæssige fordeling af grundstofferne i INAA-analysen med resultaterne fra XRF-analysen, fandt man en lineær sammenhæng. Enkelte grundstoffers forhold til jern blev sat op imod andre, og deres forhold til jern. Fx viste Sb/Fe som funktion af Eu/Fe i okkere fra forskellige lokaliteter, at det til vis grad gik at adskille lokaliteterne fra hinanden (Popelka-Filcoff et. al. 2007a).

Andre studier af australske, amerikanske og peruvianske okkere har brugt både INAA, XRF, lysmikroskopi mm. til at karakterisere og identificere grundstoffer i okkere (Popelka-Filcoff et. al. 2015; Popelka-Filcoff et. al. 2011 og Popelka-Filcoff et. al. 2007b).

Et identifikationsprojekt af pigmenter på aboriginiske artefakter bør nævnes. Her har man anvendt sig af et *HyLogger*<sup>TM</sup>-instrument, oprindeligt udarbejdet til mineindustrien. Instrumentet kan analysere og producere data til spektre i de synlige, nær infrarøde og kortbølge-infrarøde regioner. Analysen er ikke-destruktiv, og kan udføres direkte på større objekter, eksempelvis et etnologisk skjold, uden hjælp af vakuum. IR-spektroskopi påvirkes meget af vibrationerne fra det bærende underlag; ved at bruge *HyLogger*<sup>TM</sup>-instrument undgår man interfererende vibrationssignaler. Behandlingen af den målte data giver spektre, som er sammenlignelige med standartspektre (Popelka-Filcoff et. al. 2014, ss.1309-1313).

Der findes også andre analysemetoder, som kan være behjælpelige ved identifikationsspørgsmål. Magnetisk og voltamperemetriske analyser, Mößbauer effekt og termisk analyse kan give svar i den sammenhæng (Elias et. al. 2006, s. 71).

### **3.6 Delkonklusion til kapitel 3**

For overblikkets skyld gives en kort opsummering af kapitel 3. Okker består grundlæggende af jernholdige mineraler/jernoxider som fx goethit eller hæmatit, der er mere eller mindre krystalline. Gule okkere indeholder goethit, røde hæmatit. De fremkommer i naturen gennem kemisk forvitring af bjergarter, og findes enten som rent stof eller opblandet med lermineraler. Miljøet ved dannelsesstidspunktet bestemmer typen af jernmineral. Pigmentet kan identificeres gennem diverse analysemetoder, som fx XRD.

Nogle analysemetoder vil herunder bruges i et case-studie til at identificere et antal prøver jernoxidagtigt karakter.

## 4. EKSPERIMENTELT IDENTIFIKATIONS-CASE-STUDIE

Som sagt i indledningen, vil det eksperimentelle case-studie tage udgangspunkt i seks prøver af jernoxider, og forsøget vil fungere som et identifikations- og karakteriseringsstudie. Ud fra litteraturstudiet i kapitel 3, vil der i dette kapitel blive trukket tråde tilbage til teorien, for at påvise denne i virkeligheden.

Ønskeligt var at flere prøver blevet taget, end det endelige antal prøver, som diskuteres i afsnit 4.2.1. Disse både i form af jernudfældninger i vandhuller/vandløb og bl.a. rødjordsfundsteder. Det var dog utrolig svært at få oplysninger om, hvor eventuelle jernudfældningssteder kunne findes. Formodentlig kan det skyldes, at jernudfældninger i naturen er almindelige, og derfor husker folk ikke præcise beliggenheder blandt de mange. Samtidig kan det være sværere at huske, eftersom det ikke har været af interesse eller relevans for personen (dette er undertegnede egen erfaring). Områder med rødjord gik dog at finde i Sverige, eftersom mange har eksperimenteret med jernudvinding fra rødjorde med hjælp af historiske teknikker. Desværre er det ikke lykkedes at få mulighed for at tage prøver til dette bachelorprojekt. Dette skyldes at jorden stadig har været frosset og tilsneet i den periode, hvor prøvetagningen skulle gøres. Da analyserne til opgaven her skulle udføres forholdsvist tidligt i forløbet, har der ikke været tid til at vente på varmere temperaturer.

Der skal også lægges en kommentar i forhold til valget af analysemetoder. Ønskværdigt ville Ramananalyse og *X-ray diffraction* (XRD) have været inddraget, da netop disse metoder beskrives i afsnit 3.5 som velegnede ved identifikationsundersøgelser. Dette var dog ikke muligt, da der af forskellige årsager ikke var tilgang til disse på institutionen. Indkøb af analyser ved andre ej heller muligt, da prøverne blev taget med for stort mellemrum.

### 4.1 Introduktion af anvendte analysemetoder

I den eksperimentelle del af dette bachelorprojekt blev der udført analyser med fire forskellige teknikker: stereomikroskopi, polarisationsmikroskop, SEM-EDX og ATR-FTIR. Herunder er en kort gennemgang af de enkelte metoder. For mere information om metoderne, henvises læseren til kildehenvisningen i de enkelte afsnit.

#### 4.1.1 Stereomikroskopi

Stereomikroskopi er en underkategori af optisk mikroskopi (Stuart 2007, ss.80-82). Som navnet lyder, undersøges de optiske egenskaber og udseendet af en prøve.

Stereomikroskopet fungerer på den måde, at prøven, som skal undersøges, lægges på et såkaldt objektglas. Prøven på objektglasset kan tilføres lidt vand og et dækglas lægges over

for at fikserer prøven. Det gør også prøven mere skarp i konturerne, og modvirke en alt for stor 3D-effekt. Mikroskopet har en lyskilde under objektbordet. Lyset transmitteres igennem prøven, igennem et objektiv og derefter okularerne.

Da lyskilden er placeret under prøven, vil billedet i okularerne vise prøvens farve og optiske densitet snarere end overfladestrukturen af prøven. Der findes flere mulige forstørrelser fra 2x til 2000x forstørrelse (Stuart 2007, s.81).

#### **4.1.2 Polarisationsmikroskopi**

Et polarisationsmikroskop har som stereomikroskopet flere forstørrelser – alt efter objektiv. Forskellen mellem de to mikroskoper er, at der på polarisationsmikroskopet findes polarisationsfiltre, et over og et under objektbordet. Lyset transmitteres igennem prøven og polarisationsfiltrene inden det når enden af okularerne. Teorien bag mikroskopet er, at anisotrope krystaller bryder lyset forskelligt alt efter hvorfra krystallen belyses. Isotropiske krystaller bryder ikke lyset i flere retninger, da materialets makroskopiske egenskaber er ens i alle retninger (Eastaugh 2008, ss. 525f. og 'Anisotropi'[u.å.]). Når mikroskopets objektbord drejes, vil anisotrope krystaller vise polariseret lys i forskellige farver. Enaksede krystaller, som er heksagonale, trigonale og tetragonale, bryder lyset i to farver, som hver kommer til udtryk to gang i en rotation på 360°. Biaksiale krystaller, som er ortorombiske, monokliniske og trikliniske, bryder lyset i tre farver (alle farver vises dog ikke i samme partikel). Kubiske krystaller er isotropiske og bryder derfor ikke lyset (Eastaugh 2008, ss. 525f.).

#### **4.1.3 Scanning Electron Microscopy og Energy-dispersive X-ray spectroscopy**

Med et SEM skabes et tredimensionelt billede af den undersøgte prøves overflade. Ved hjælp af elektroner, og ikke lys som det er tilfældet i et mørkfeltmikroskop, bombarderes overfladen af prøven. Når atomerne på prøvens overflade mødes af elektronerne fra SEM-filamentet, vil elektronerne i prøven delokaliseres. En detektor i SEM'et opfanger denne delokalisering og skaber derefter et meget detaljeret billede af den undersøgte overflade. Jævnført med stereomikroskopet kan et SEM give billeder med en forstørrelse på op til 100.000x. Til SEM'et kan kobles en EDX-detektor. Herved kan man kombinere de detaljerede SEM-billeder med grundstofanalyser. EDX-detektoren opfanger røntgenbølger, som udsendes fra prøven ved bestråling af elektroner. Elektronerne i prøvens atomer kan fx eksiteres til et højere energiniveau af SEM-elektronerne. Når elektronen efter eksitering falder tilbage til sin udgangsposition, udsender den energi med specifik bølgelængde, alt efter hvilket grundstof der er tale om. På baggrund af dette kan grundstofferne i prøven identificeres. Ikke-ledende prøver giver dog dårlige analyseresultater, hvis ikke de enten behandles og gives et lag guldstøv eller lægges på et carbonunderlag (i form af carbontape) (Stuart 2007, ss.91-95).

#### **4.1.4 Fourier Transform Infrared spectroscopy.**

FTIR bruges til at analysere molekyler ud fra deres absorptions/transmissionsspektre. Når en prøve belyses med infrarød stråling, vil molekylerne i prøven absorbere strålingen ved

visse bølgelængder. Dette skyldes bindingerne mellem atomerne i molekylet. Alt efter længden og styrken i bindingerne, vil bindingerne vibrere i en bestemt frekvens. Når strålingens bølgelængder samstemmer med vibrationen i bindingen, absorberes strålingen i mere eller mindre grad, afhængigt af resten af molekylets vibrationer. De bølgelængder, som ikke absorberes kan måles ved hjælp af en detektor i instrumentet. De mest markante absorptioner sker ved C-H, N-H og O-H bindinger. Øverst i spektret for enkeltbindinger :  $4000-2500\text{cm}^{-1}$  derefter dobbelt- og trippeltbindinger :  $2500-2000\text{cm}^{-1}$  og  $2000-1500\text{cm}^{-1}$ . I regionen med bølgelængder  $1500-600\text{cm}^{-1}$  ses molekyles ”fingeraftryk”, og små forskelle i molekylet kan skelnes mellem, ved at undersøge denne del af spektret. Et spektre kan sammenlignes med andre spektre i databaser af kendte materialer. Organiske materialer kan differentieres fra hinanden, især fordi de indeholder mange C-, N- eller O-H bindinger. Også uorganiske stoffer som fx pigmenter kan adskilles, men meget simple uorganiske stoffer – som fx rene jernoxiderne – giver kun udslag gennem gittervibrationerne i området  $<400\text{cm}^{-1}$  (Stuart 2007, ss.110-118 og s.126).

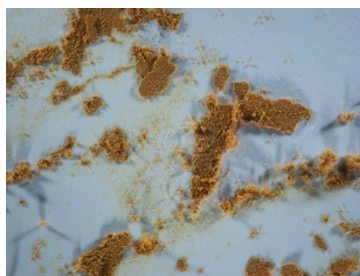
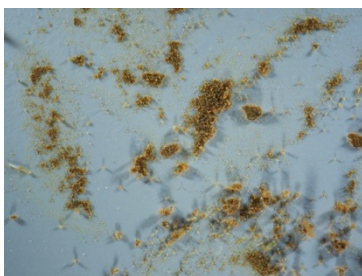
## 4.2 Udførelse

I udførelsen af analyserne tages der ikke højde for destruktivitet. Ingen af prøverne har kunnet klassificeres som kulturhistorisk værdifulde (jf. afsnit 1.7).

### 4.2.1 Prøverne

En svensk prøve er taget af vejlederen på denne opgave, Krister Svedhage i Kullavik, Sverige (stedets placering angives til at være i omkring området med koordinater  $57.557796$ ,  $11.932846$ ). Prøven blev taget op af et vandhul. Et glas blev sænket ned på bunden, hvorved jernudfældningerne opsamledes. Glasset med vand og jernudfældning blev givet til undertegnede 4. marts 2016. I opgaven her vil den svenske prøve få betegnelsen S1 (Sverige1). Se fig. 12.

En anden svensk prøve blev taget af undertegnede selv i et vandløb i Göteborg, Sverige (stedets placering angives til at være i omkring området med koordinater  $57.682340$ ,  $11.982919$ ) d. 7. april 2016. Prøvetagning blev gjort med pipette. Bemærkningsmæssigt sås et olieret vandspejl de steder, hvor jernudfældningerne var mest udbredt (jf. afsnit 3.2.2 og fig. 11.). I opgaven her vil den svenske prøve få betegnelsen S2 (Sverige2). Se fig. 13.

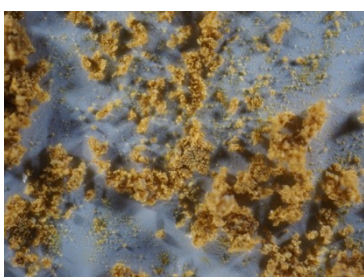


(t.v.) Fig. 12. S1 – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.

(t.h.) Fig. 13. S2 – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.

To af prøverne er okkere fra Australien. Disse to prøver kom undertegnede til hånde januar 2016 efter et praktikophold på konserveringsværkstedet ArtLab Australia i Adelaide. Her

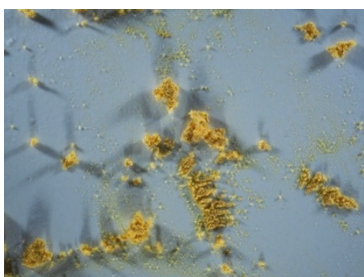
havde malerikonservatorerne tidligere arbejdet med et værk af kunstneren Queenie McKenzie. Værket, der havde været inde til konservering, havde meget pudrende farvelag, og konservatorerne fik af kunstneren de pigmenter hun selv havde anvendt, så eventuel retouchering kunne blive udført med de originale materialer. Pigmenterne er fra en lokalitet på McKenzies hjemegn, helt bestemt hvorfra er ikke blevet oplyst (Informant 1, mundtlig kommunikation). McKenzie kom fra Old Texas Station, Earst Kimberley, Western Australia (pigmenternes oprindelsessted fastsættes hertil, men specificeres i denne opgave ikke nærmere) (Art Gallery of New South Wales [u.å.]). For endemålet og rammerne for opgaven, findes det ikke relevant at kende til det helt specifikke fundsted. Den ene prøve er gul, den anden rød. I opgaven her vil den gule prøve fra Australien få betegnelsen A1G (Australien1Gul) og den røde A1R (Australien1Rød). Se fig. 14 og fig. 15.



(t.v.) Fig. 14. A1G – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.

(t.h.) Fig. 15. A1R – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.

To referenceprøver fra institutionens (Institutionen för kulturvård, Göteborg) pigmentskab blev inddraget i analysedelen. De to referenceprøver var henholdsvis gul og rød. Den gule markeret på beholderen som ”lys okker”, den røde som ”jernoxid-rød”. Prøverne betegnes R1G (Reference1Gul) og R1R (Reference1Rød). Der fandtes ingen anden information om de to prøver, end markeringerne udenpå beholderne, pigmenternes fabrikat og oprindelse vides derfor ikke. Derudover er det umuligt at kende til eventuelle blanding af flere forskellige pigmenter, samt om pigmenterne er naturlige eller syntetiske. Se fig. 16 og fig. 17.



(t.v.) Fig. 16. R1G – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.

(t.h.) Fig. 17. R1R – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.

#### 4.2.2 Præparering

For at forberede prøve S1, der var våd, skiltes det meste vandet fra jernudfældningen med pipette. Dette blev gjort 4. marts 2016. Herved fandtes kun en slimet rødbrun masse tilbage i bunden af opbevaringsglasset. Dette overskydende hældtes i petriskåle, så det resterende vand over tid kunne fordampe. Efter fordampningen var der kun en tynd film af jernudfældningen tilbage i petriskålene.

Da prøve S2 blev indsamlet sent i forløbet, var det ikke muligt at lade den stå og tørre ind selv. Petriskåle fyldtes med en tyndt lag af den våde prøve, og sattes derefter i varmeovn i universitetets laboratorium. For ikke at starte en mulig calcineringsproces af jernoxiderne, sattes ovnen på 75°C. Temperaturen var langt under de 260°C-300°C, der nævnes tidligere i afsnit 3.2.3, men føltes rimelig for en kontrolleret fordampning.

Inden stereo- og polarisationsmikroskoperingen blev S1 og S2 gjort klar ved let at skrabe med en pincet hen over filmens overflade. Dette gav et rimelig grovkornet pulver. For SEM-EDX-analysen blev præpareringen den samme. Inden FTIR-analysen blev S1 og S2 gjort klar ved at male filmen let, og blev udført direkte i petriskålen med en støder. Maling inden analysen var nødvendig, for at undgå at skade analyseapparatet (Bjurman 2016, mundtlig kommunikation).

Præpareringen af de to prøver fra Australien gjordes på en anden måde. Da disse prøve begge var tørre fra starten, var der ikke behov for fordampning eller tørring.

Stereo- og polarisationsmikroskopprøverne blev forberedt ved at skrabe let på større aggregater tilstede i prøvematerialet, hvilket gav et forholdsvist fint pulver. Inden SEM-EDX-analysen blev der ikke gjort noget ved prøverne A1G og A1R andet end at udtage allerede grovkornet pulver fra prøveholderne. Dette blev gjort med pincet, som blev vasket og rengjort med ethanol mellem hver prøvetagning for at undgå kontamination af prøverne. Inden FTIR-analysen blev A1G og A1R gjort klar ved at male prøverne i hver deres morter af samme årsag som nævnt herover – for at undgå kontamination af prøverne. Prøverne blev malet fint, indtil de fremstod nogenlunde homogene i struktur. Under findelingen fremstod A1G som meget blød og let at male, hvorimod A1R var mere hård og krævede flere lette stød, inden det gik at male den fint. A1R virkede som og så ud til, at bestå af hele aggregater. Se fig. 18.



Fig. 18. Detaljebillede af A1R. Kornet virker fast og kompakt og mindre rødt i farven end de løse pulver, der ligger på dets overflade. Foto af Jesper Petersén 2016.

De to prøver R1G og R1R blev brugt som de var i, da begge så meget forarbejdede og fint malede ud.

### 4.2.3 Analyse

Stereomikroskoperingen blev gjort med objektiver af mærket Nikon og dokumentationsbilleder taget med tilhørende kamera, Nikon DS-Fi1. Det forberedte prøvemateriale lagdes på hver deres objektglas med lille dråbe vand, og prøven fikseredes under et dækglas. Objektglassene markeredes med de enkelte prøvers betegnelse. En prøve dækkedes med dækglas før næste prøve blev forberedt, for ikke at kontaminere prøverne. Hver prøve blev undersøgt i stereomikroskopet ved 20x, 40x og 100x forstørrelse.

Undersøgelsen med polarisationsmikroskopet blev foretaget på et basalt niveau uden tilhørende kamera. Objektiverne var Nikon-fabrikerede, undersøgelsen blev udført ved en forstørrelse på 40x og med polarisationsfiltre.

Håndteringen af både SEM-EDX- og FTIR-instrumenterne, samt spektre og billeder fremkom i samarbejde med Jonny Bjurman, professor ved Institutionen för kulturvård på Göteborgs universitet.

SEM-EDX-analysen blev udført 15. Marts 2016 med et Hitachi S3400N SEM, med en EDX-detektor model X-Max<sup>N</sup> (20) af Oxford Instruments. Softwaren som behandlede den opnåede data var programmet INCA.

Hver prøve blev lagt på en aluminiumsstub med carbon-tape ved hjælp af pincet. Pincetten blev mellem hver prøvetagning rensed med vand og derefter ethanol, for at undgå kontaminering. Derefter blev stubbene med S1, A1G og A1R prøver sat tilrette i instrumentet, og analyserne af prøverne blev foretaget under det samme vakuum og de samme afstandsindstillinger. Der blev udført fire målinger ved S1-prøven og tre målinger på hver af A1G og A1R. Målingerne blev taget på forskellige korn, og antallet af målingen blev lavet på baggrund af, at der efter tre målinger ikke skulle fremkomme nye grundstoffer. Der blev derfor udført en ekstra måling i S1 tilfældet, da der i 2. måling kom nye grundstoffer frem (den egentlige data vil blive præsenteret under delkapitel 4.3). At vælge målinger fra flere steder på stubben og at tage målinger til ingen nye grundstoffer kom frem, gjordes med det formål at få et så deskriptivt billede af prøven som muligt. SEM-EDX-analyse af S2, R1G og R1R blev udført på lignende måde, dog med færre målinger på hvor prøve. Analysen blev foretaget på et senere tilfælde, end hvor de første prøver blev analyseret.

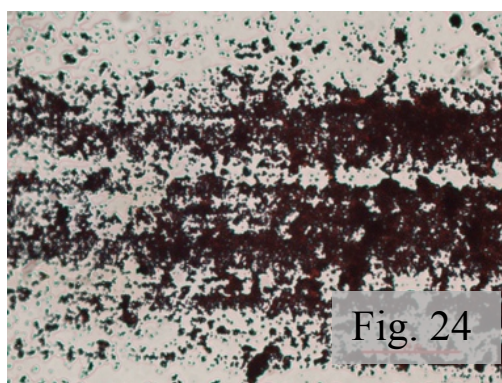
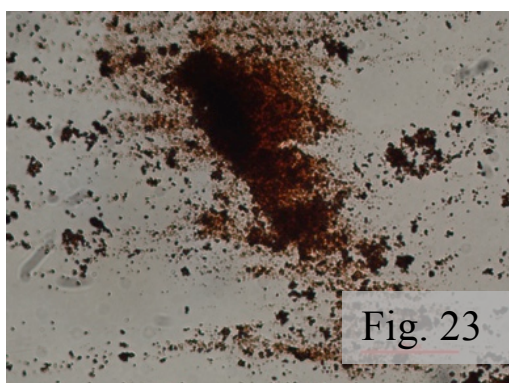
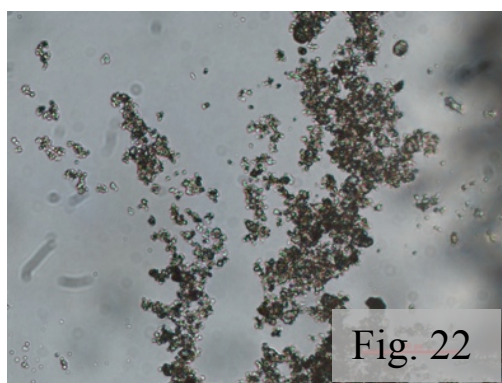
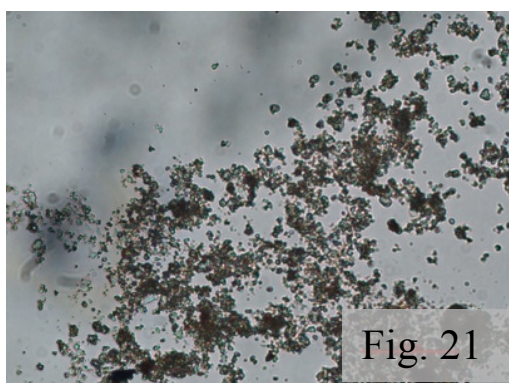
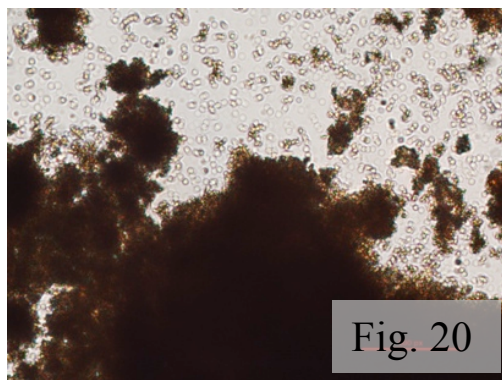
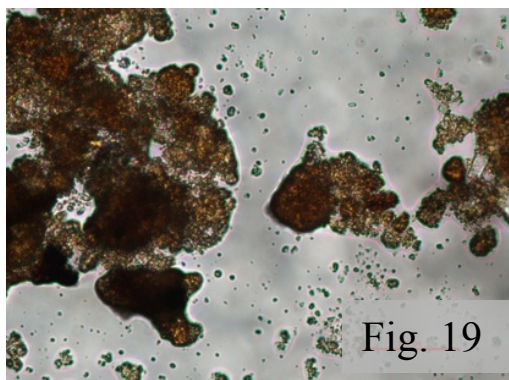
FTIR-analysen blev lavet ved *attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy* (ATR-FTIR) af mærket og modellen Bruker ALPHA med en platinum-ATR som additiv til instrumentet. Databehandling blev lavet ved hjælp af programmet OPUS 7 fra Bruker.

## 4.3 Præsentation og fortolkning af data

Dokumenterende billeder blev udarbejdet under mikroskoperingsundersøgelserne.



For lethedens skyld vises billederne fra stereomikroskoperingen i samme forstørrelse som polarisationsmikroskopbillederne - 40x forstørrelse. På den måde opnås et mere entydigt grundlag for forståelsen. Stereomikroskopibillederne ses på Fig. 19 - Fig. 24. Polarisationsbillederne ses i Bilag 2.



- Fig. 19. S1 ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Fig. 20. S2 ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Fig. 21. A1G ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Fig. 22. R1G ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Fig. 23. A1R ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Fig. 24. R1R ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.

For hver af de seks prøver findes SEM-EDX resultaterne. Disse ligger i Bilag 3- Bilag 8. ATR-FTIR spektre findes i Bilag 9.

SEM-EDX analyserne viste, at der i alle prøverne fandtes jern og oxygen. Dette indikerer, at prøverne med højeste sandsynlighed er jernoxider eller jernoxid-hydroxider.

Forholdet mellem Fe og O i prøve A1R stemmer overens med den foreslåede formel i tabellerne i Bilag 6:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hvor Fe i atom% vises som 42,92% og O som 57,08%. Forholdet mellem disse tal svarer til forholdet i formlen.  $\text{Fe}:\text{O} = 2:3$ ;  $42,92:57,08 = 2:3$ . Tager man prøvens farve i betragtning – rød – taler den og forholdet mellem Fe og O for, at A1R indeholder jernoxiden hæmatit. I prøve A1R er der heller ingen tegn på hverken Si eller Al, hvilket kan betyde at prøven kan være fra en ren hæmatit fra en malmforekomst, der er fremkommet gennem sekundær aflejring. Dette begrundes ved mangel på silicium og aluminium, der burde være til stede i form af lerminerale efter stenforvitring. Endvidere fandtes A1R meget hårdt at male under præpareringen, hvilket ligeledes kan tyde på samlinger af større aggregater frem for en porøs jord (jf. afsnit 3.1.4, 3.2.1, 3.2.2 og Fig. 18). R1R også indeholder store mængder jern og oxygen, hvilket kan understøtte beholderens mærkning: ”jernoxidrødt” (jf. afsnit 4.2.1). Se Bilag 8.

Den gule A1G var mere blød under maling, og sammenstilles dette med SEM-EDX resultaterne, der viser tilstedeværelse af silicium og aluminium, taler det i stedet for en primær aflejring eller en sekundær aflejring i et leret miljø. Den gule farve taler for at A1G består af goethit (jf. afsnit 3.1.3). Ligeledes ses silicium og aluminium tilstede i R1G. Se Bilag 5 og Bilag 7.

SEM-EDX-resultaterne kan, hvad det gælder S1 og S2, sige det samme som også var tilfældet for A1G og R1G, altså at der kan findes lerminerale tilstede. Se Bilag 3 og Bilag 4. Dog vides det, at S1 og S2 er taget fra vandhul og derfor må være en sekundære aflejringer. De resterende grundstoffer påtruffet i SEM-EDX-analysen kan ligeledes ikke fastsættes til en bestemt kilde pga. vandtilstrømning fra ukendte områder. Det er derfor ikke muligt at koble jernoxiderne til de andre stoffer i vandet. Grundet lokaliteten i et tempereret/koldt klima, vil det derfor ikke være tænkeligt, at jernoxiden tilstede er hæmatit. Samtidigt kræver dannelsen af hæmatit aerobt og tørt miljø, hvilket ikke er tilfældet for S1- og S2-lokaliteten. Som det kan aflæses gennem SEM-EDX-tabellerne, er der også calcium og karbon i S1-prøven, der kan stamme fra henholdsvis kalkholdigt vand og organisk materiale. Det organiske materiale taler sammen med de ovenstående ræsonnementer samt teorien i afsnit 3.2 for, at S1 og S2 indeholder ferrihydrit, eventuelt omdannet til goethit gennem mikrobiel oxidation. Den olierede overflade ved fundstedet for S2 taler også for en sådan mikrobiel oxidation (jf. afsnit 3.2.2, afsnit 4.2.1 og Fig. 11). Jernoxiderne kan være sekundært aflejret gennem vandspejlsændringer på lokaliteten enten pga. naturlig dræning eller menneskelig - lokalitetens beliggenhed tæt på bebyggelse i mente. Dog kan de også stamme fra jerngenstande, som intet har at gøre med kemisk nedbrydning af stenmateriale, med især S2-lokalitetens meget bynære placering taget i betragtning.

På SEM-billederne ses ingen tydelige krystalformer. Det kan skyldes jernoxiderne og lermineralernes lille størrelse og eventuelle svage krystallisering (jf. afsnit 3.2.2 og 3.4). I stereomikroskoperingen ses dog en forskel mellem især de S1, S2 og de gule prøver og de røde prøver. Se Fig. 19- Fig. 24. R1R og A1R viser lav transmission og meget små korn. Derimod ses det i stedet ved S1, S2, A1G og R1G at kornene er større og mere gennemsigtige. Forskellighederne kan bero på tilstedeværelsen af lerminerale. Dette understøtter SEM-EDX-resultaterne.

I polarisationsmikroskopet kommer store krystaller med flere polarisationsfarver til udtryk især i A1G og R1G. Se Bilag 2. Både gul, rød og blågrøn ses som en del af farveskalaen når prøvebordet roteres. Også S1 og S2 har samme slags korn, men i mindre antal. Modsat A1G og R1G som næsten udelukkende viser tegn på polariserede krystaller, indeholder S1 og S2 også materiale, som ikke giver nogen brydningsfarve i mikroskopet. A1R indeholder også en del af disse flerfarvede krystaller, men mindre krystaller, der synes røde i mikroskopet, er overvejende. R1R indeholder udelukkende de små rødfarvede krystaller. Disse rødlysende krystaller skifter synligt ikke farve ved rotation både ved A1R og R1R, hvilket kan skyldes krystallernes lille størrelse. Som beskrevet i afsnit 4.1.2 vil enaksede krystaller kun give to farver ved rotation, og biaksiale give tre ved rotation. Da goethit er biaktial (jf. afsnit 3.1.3 og 4.1.2) burde disse krystaller udvise flere farver. Hæmatit, som er enakset (jf. afsnit 3.1.4 og 4.1.2) bør kun udvise to farver ved rotation. Definitivt ses flere polarisationsfarver ved rotation i prøve A1G, R1G, S1, S1 og A1R. Dette kan betyde at de nævnte prøver indeholder goethit i forskellige mængder. De små rødlysende krystalkorn gik ikke at identificere, men det kan tænkes at disse er hæmatitkrystaller.

ATR-FTIR-spektrene er mere usikre at tolke på, som beskrevet i afsnit 4.1.4 mindre egnede til uorganiske pigmenter og især jernoxider. Et forsøg på at inddrage spektrene gøres dog, ved at kigge i områderne med størst bølglængde (ca. 1200-400 $\text{cm}^{-1}$ ). Standartspektre for hæmatit og goethit bruges for at sammenligne med de opnåede spektre fra eksperimentet. Se Bilag 10. Som det ses i standartspektret for hæmatit, er der svag refleksion omkring 900-700 $\text{cm}^{-1}$ , modsat standartspektret for goethit, der viser to toppe i det samme område. Spektret for A1R og R1R viser mindre absorption i 900-700 $\text{cm}^{-1}$ -området; A1G og R1G viser mere absorption, hvilket kan indikere, at A1R og R1R arter sig mere som hæmatit og A1G og R1G som goethit. Se Bilag 9. A1R og R1R giver begge absorptionstoppe ved ca. 521 og ca. 437. Når det gælder S1 og S2 menes toppene at være for svare, til at kunne give ordentlig information. S1 og S2 adskiller sig dog fra de andre prøver, ved at give toppe ved lavere bølglængde (3600-2800 $\text{cm}^{-1}$  og 1800-1200 $\text{cm}^{-1}$ ), hvilket tyder på den større mængde af organisk materiale, som identificeredes i SEM-EDX'et.

I Tabel 1 ses en sammenfatning af nogle resultater, der er opnået gennem analyserne foretaget i denne opgave. Resultaterne ligger til grund for den mulige identifikation af jernoxiderne i de enkelte prøver.

Tabel 1. Sammenfatning af resultater, der ligger til grund for identifikationen af S1, S2, A1G, A1R, R1G og R1R. Tabel af Ingrid Søgaard 2016.

Prøve	Farve	Lokalitet/ klima/miljø	Grundstoffer (fra SEM-EDX)	Evt. silikater tilstede	Sammenfaldning med reference- FTIR-spekter for:	Forslåede jernoxider
S1	Rødbrun	Kold/tempereret og fugtigt	Al, Si, Fe, O, C, K og Ca	Ja	?	Goethit og ferrihydrit
S2	Rødbrun	Kold/tempereret og fugtigt	Al, Si, Fe, O, C, K, Ca, Mg, Mn, Ti og Na	Ja	?	Goethit og ferrihydrit
A1G	Gul	Varmt/tropisk	Al, Si, Fe og O	Ja	Goethit	Goethit
A1R	Rød	Varmt/tropisk	Fe og O	Nej	Hæmatit	Hæmatit (og evt. goethit)
R1G	Gul	?	Al, Si, Fe, O, Cl, Ca, K, Ti, Zn, Na, Mn og Mg	Ja	Goethit	Goethit
R1R	Rød	?	Al, Si, Fe, O, Cl, Ca, K, Ti, Na, Mn, Mg og Zn	Ja	Hæmatit	Hæmatit

#### 4.4 Fejlkilder

Her skal nævnes nogle eventuelle fejlkilder, der kan have haft betydning gennem den eksperimentelle del og fortolkningen af datasættet.

For det første har analysemetoderne ikke været de allermest velegnede til identifikation af okkere i det hele taget. Derfor kan analyserne give alt for uspecifikke resultaterne i forhold til en hel præcis identifikation. Da antallet af prøver er ikke så stort, kan det også være svært drage nogle konklusioner, for en der ikke har arbejdet med materialet inden. Nogle af prøverne kan have undergået kontamination inden eller under præpareringen, hvilket kan have påvirket udfaldet af analyserne. Derudover kan uvidenhed om nogle af prøvernes oprindelse også spille ind her. Desværre viste der sig også nogle problemer under analysen med SEM-EDX'et. Dagen de første prøver blev analyseret, havde instrumentet ikke fungeret optimalt, og resultaterne i et andet projekt lavet på samme instrument havde vist sig upræcise. Ved anden SEM-EDX-analyse fornemmedes også en ustabilitet af de skabte data. Det sætter selvfølgelig spørgsmålstegn ved pålideligheden af resultaterne. At analysere alle prøverne ved det samme tilfælde og under samme vakuum havde være ideelt, for at få ensartede målinger.

Nogle prøver viste ikke tegn på carbon, selvom dette skulle have været en selvfølge (ved S2), hvilket kan skyldes overlappende toppe i analysespektret (Bjurman 2016, mundtlig kommunikation).

#### **4.5 Delkonklusion til kapitel 4**

Efter at have analyseret de seks prøver: S1, S2, A1G, A1R, R1G og R1R gives en opsummering af foreslået identifikation af jernoxiderne i disse på baggrund af analyseresultater og teorien i kapitel 3. S1 og S2 kan indeholde goethit og ferrihydrit, samt lerminerale og organisk materiale. A1G og R1G er formodentlig goethit. A1R kan være hæmatit fra en malmforekomst og R1R en hæmatit tilkommet på en ukendt måde. Der er dog mange forskellige faktorer, som spiller ind for at kunne identificere. Især er rigtige analysemetoder essentielle og derfor vil mindre egnede metoder kun føre til formodninger om identifikation. Ligeledes kan resultaterne udelukkende skabe grund for gisninger om dannelsesprocesserne og begyndelseskilden til jernoxiderne kan derfor ikke med sikkerhed fastsættes.

## 5. DEN ÆLDRE SKANDINAVISKE BILLEDVERDEN

I de foregående kapitler er okkeres bestandsdele og identifikationen af disse blevet beskrevet. Eftersom okker har været brugt som pigment i flere tusinde år, vil afsnittene herunder give to kontekstuelle eksempler på anvendelsesområder. Begge eksempler hører tider til, hvor syntetiske jernoxidpigmenter endnu ikke var tilgængelige. Helle- og kalkmalerier er nogle af de ældste bevarede malerier, der findes i Skandinavien, og de har det tilfældes, at begge er malet på en fast og mineralsk overflade.

### 5.1 Hellemalerier

*Rock art* kendes fra mange dele af verden, og deres oprindelse går flere tusinde år tilbage. Der findes eksempler på helle- og hulemalerier i Spanien, Afrika, Australien, Thailand mfl. (Undertegnede egne observationer; Pearce 2010 og Iriarte, E. et. al. 2008).

#### 5.1.1 Udbredelse og betydning

En del hellemalerier findes i Norge, Sverige og Finland, af Malmer (1981) nævnes ingen eksempler fra Danmark. Se Bilag 11. Hulemalerier findes, som det vides nu, kun i Norge (Gjerde 2010, s.404). Alle hellemalerierne dateres til mellem 10.000BC og historisk tid - forholdsvis mellem 6.000BC og 500BC, selvom præcis datering kan være svær (Linderholm et. al. 2015, s.227; Gjerde 2010, s.57 og Bolin 2000, s.154). De seneste hellemalerier fra tidlig jernalder ses af nogle at have forbindelse til de skandinaviske ”jæger-helleristninger”, eftersom motiver i hellemalerierne genfindes i denne tradition af ristninger (modsat til ”jæger-helleristninger”, i den udbredte opdeling af helleristningstraditioner, benævnes ”jordbrugs-helleristninger”). Motiverne er for det meste mennesker og dyr, som fx elge og fisk (Bolin 2000, s.153f.). Se Fig. 25. Der har tidligere været tradition for at male ristningerne røde for bedre at kunne se figurerne, men der er ingen tegn på, at det oprindeligt blev gjort sådan (Gjerde 2010, s.29, s.66, s.109 og s.180). Det farverige udtryk er derfor ikke et fællestræk. Mange, hvis ikke de fleste, hellemalerier er eller har været i nær forbindelse med vand (Gjerde 2010, s.402) og er ofte udført på opretstående klippeflade, der derfor er beskyttet for regn, vind og vejr (Barnett et. al. 2006, s.445).

De fennoskandiske hellemalerier tolkes som en del af en religiøse praksis eller produkt af jagt ritualer, men hvordan de virkelig skal forstås er stadig en gentagende diskussion (Linderholm et. al. 2015, s.227). Den røde farve kan associeres med blod, og i mange andre kulturer menes den røde farve i hellemalerierne netop at symboliserer dette – blod som symbol for ungdom og styrke, samt i relation til dyrene i jagthensigter (Gjerde 2010, s.442f. og Norsted 2008, s.24). Okker er flere steder fundet i forbindelse med ældre gravpladser, hvor selve okkeren har været af ceremoniel betydning i forhold til liv og død (Norsted 2008, s.24 og Taçon 2004, s.32). I nogle australske hulemalerier, har det efter undersøgelser vist sig, at eksempelvis en slanges hoved nu er malet i den ene ende af

kroppen, hvor den tidligere har haft hovedet påmalet i den modsatte ende af kroppen. Dette viser fint, hvorledes aboriginerne har brugt malerierne som et undervisningsredsskab, for at lærer stammens børn om bl.a. dyrene i naturen (Informant 2, mundtlig kommunikation). I videre tolkninger af de fennoskandiske hellemaleriers betydning kunne undervisningsaspektet fra de australske hellemalerier tages med i betragtningen. Måske er også de skandinaviske malerier blevet malet om gennem tiden, eller tilføjelser havde været tiltænkte.



Fig. 25. Hellemaleri i Tumlehed, Göteborg. Til højre ses et dyr med gevir, nederst til venstre ses en fisk og under den vandlignende, bølgede linjer. Foto af Jesper Petersén 2016.

### 5.1.2 Hellemaleriernes sammensætning og udførelse

Malerierne på den fennoskandiske halvø formodes at bestå af okkere med fedt fra fx dyr som bindemiddel (Gjerde 2010, s.14). Analyser af bindemidlet i de norske hulemalerier i *Fingalshula* har ikke vist tegn på animalsk materiale men derimod calciumcarbonat. Eksemplet i *Fingalshula* er dog enestående, og menes at være koblet til lokaliteten og tilgangen til kalcitholdigt drypvand (Norsted 2008, s.23).

Omkring 2000 BC, var kalcinering af rå okkere til rødt farveemne veletableret i verden. Undersøgelser af hellemalerier i de franske Pyrenæer fra ca. 10.000 BC viser dog, at man allerede her kendte til metoden at opvarme goethit og derved opnå hæmatit (Cornell & Schwertmann 2003, s.509 og Helwig 1997, s.181f.) (jf. afsnit 3.2.3). Naturlige okkerkilder fra forhistoriens Europa er nu ukendte. Okkeren har haft stor mineralsk variation. Grunden var bl.a. de mange områder med tilgang til jernoxider, og hver kilde kan have været i brug af lokalitetens folkeslag. I historisk tid blev efterspørgslen større, og kilder med god kvalitet blev eftertragtede og dominerende (Hradil et. al. 2003, s.228).

Jernoxider er meget ultraviolet-absorberende, hvilket betyder at bindemidlet, som en given okker anvendes i, beskyttes mod nedbrydning forårsaget af sollys (Cornell & Schwertmann

2003, s.511). Sammen med positionen af malerierne på lodrette klippeflader, kan jernoxiderne være en vigtig faktor til, at malerierne stadig er bevarede.

Da klimaet på den fennoskandiske halvø ikke er varmt og tropisk, vil dannelsen af hæmatit ikke kunne understøttes. Derimod kan der i stedet dannes goethit og ferrihydrit. Ser man på hellemaalierne, synes farverne mere røde end gule/gulbrune, hvilket kan tyde på, der er blevet foretaget en kalcineringsproces af de indsamlede gule jernoxider. Både de bjergarter og en stor mængde vådområder, som findes tilgængelige på den fennoskandiske halvø gør det sandsynligt, at jernoxidudfældninger i form af myremalm og ”rødjord” har været lettilgængelige og har kunnet forarbejdes til en form for pigment (jf. afsnit 3.2). Rødjord skrives med ””, da det danske ord (ifølge undertegnede) kan forveksles med det engelske ord ”*red earths*”. *Red earths* har i den gennemgåede litteratur til opgaven her omtalt jord farvet af hæmatit frem for goethit, hvilket ikke burde stemme overens med det goethitfavoriserende klima i Skandinavien (jf. afsnit 3.2.1).

Undersøgelser ved hjælp af *near infrared spectroscopy* (NIR) af nogle hellemaalier i Norge og Sverige ses korrelation mellem pigmenternes fysiske egenskaber i de enkelte hellemaalier. Samtidigt viser resultaterne også, at nogle dyr og linjer i malerierne ikke er malet med det helt samme pigment som de andre. Grunden til dette, ifølge undersøgelsen, kan være at tilføringen af pigment er sket ved forskellige lejligheder, pigmenterne har haft forskellig komposition, eller tidsrummet mellem tilføringen har været så stor, at nedbrydningen af dem er på forskellige stadier (Linderholm et. al. 2015). Studiet medtager ikke overvejelser om proveniensaspektet af pigmenterne.

At mange jernoxidforekomster har været lettilgængelige, synes velunderbygget med de tidlige *blästebruk* i Sverige. Disse brug har udvundet jern af rødjord og myremalm, siden teknologien gjorde det muligt. Brugene har været fordelt over store dele af landet (Fornsök [u.å.]) Lang tids jernudvinding i Sverige gennem historien viser, at der findes rigeligt med jernholdige mineraler i undergrunden.

## 5.2 Kalkmalier

Et andet eksempel på brugen af okker som pigment er i kalkmalier. Mange kalkmalier, som man kender til i Skandinavien er fra de romanske og gotiske perioder og findes bevarede i kirker (Fridell & Wannfors 1997, s.27). Indenfor kalkmaleri findes to maletekniker: *al fresco* og *al secco*. Disse adskiller sig fra hinanden, ved at der males i henholdsvis våd eller tør puds. Ved freskomaleri blandes det ønskede pigment med kalkvand eller kalkmælk og påføres derefter den våde intonacopuds. Når pudsen tørrer og carboniserer fra calciumhydroxid til calciumcarbonat, vil pigmentet integreres kalkstensstrukturen, som pudsen overgår til gennem carboniseringem. Ved seccomalieri males på en færdigcarbonatiseret overflade. Overfladen kan enten fugtes let og pigment i kalkvand kan bruges eller også benyttes et andet bindemiddel i form af fx lim eller linolje. I Sverige og Danmark har seccotekniken været overvejende, men malerierne har også indeholdt frescomalede dele (Nyrén 2009, s.128 og Fridell & Wannfors 1997, s.33, s.250



og s.31f.). Jernoxider er meget stabile og er endda kalkægte. Det betyder, at de ikke nedbrydes eller ændre farve i basisk miljø. Dette gør det muligt af blande jernoxidpigmenter, som okker, i kalkvand og male *al fresco* (Nyrén 2009, s.79, s.86 og s.128). Når motivet først ridsedes op benyttede malerne sig af gule og røde okkere. Derefter blev motivet udfyldt ligeledes med gul og rød okker samt trækul. Dette gjordes i *al fresco*. De ikke-kalkægte pigmenter blev derefter påført med andet bindemiddel. I dag er den overvejende farveskala i nordiske kalkmalerier rød-gullig og sort. Dette skyldes senere overkalkninger af malerierne. De ikke-kalkægtepigmenter har enten ændret farve pga. det basiske miljø i overkalkningen, eller også er de gået tabt under frilægning. Et bindemiddel som linolje er blevet nedbrudt gennem tiden, og en hårdhændet frilægning har medført at det sprøde farvelag er slået af sammen med overkalkningen. Mange farver og detaljer i kalkmalerierne kan derfor være gået bort; det der ses tilbage nu er de okkerfarvede frescopartier (Haastrup 1986, ss.36-38).

Malerierne er ofte svære at koble til en bestemt malermester, men nogle menes at være udført af samme værksted. Derudover har stil og teknik udviklet sig med influenser fra resten af Europa og især Tyskland (Fridell & Wannfors 1997, s.37). Udenlandske materialer er også brugt i malerierne, fx den blå farve lapis lazuli. Kilden til lapis lazuli-pigmentet fandtes i området omkring det nuværende Afghanistan (Barnett et. al. 2006, s.449), hvilket betyder at pigmentet er blevet importeret for at kunne bruges i de skandinaviske kalkmalerier.

### **5.3 Delkonklusion til kapitel 5**

I skandinaviske hellemalerier fra stenalderen bruges røde jernoxidpigmenter, som det farvegivende emne i de malede motiver. Eventuelt kan gule jernforeninger være blevet opvarmet og et rødt pigment vil derefter være tilkommet. Pigmentet har overvejende været blandet med animalsk fedt, for at kunne binde til overfladen. Okkere har også været brugt som pigment i romanske og gotiske kalkmalerier i Skandinavien. Pga. okkernes basiske stabilitet, er disse nogle af de eneste pigmenter brugt til at male partier i freskoteknik.

## 6. KONKLUSION

Det er let at tro, at okkere er enten gule eller røde pga. mængden af jern, der er tilstede i materialet, men farven (gul eller rød) skyldes ikke koncentrationen af jern men derimod hvilket jernholdigt mineral okkeren indeholder. Derimod kan nuancen af okkeren påvirkes af ændringer i det enkelte mineral. En okker består af jernholdige mineraler – jernoxider og/eller jernoxid-hydroxider – fremkommet naturlig og oftest blandet op med lermineraler. Røde okkere indeholder jernoxiden hæmatit:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (og eventuelt goethit), i gule okkere skyldes farven derimod jernoxid-hydroxiden goethit:  $\text{FeOOH}$ . Metalionen i dem begge er jern, men en del kan substitueres af aluminium uden det ændre på mineralernes krystalstruktur. Hæmatitkrystallerne er bygget op af heksagonale enhedsceller og kan danne pladeformede krystaller, hvorimod goethit er bygget op af orthorhombisk enhedsceller og kan danne nåleformede krystaller.

Okkere og de rene jernholdige mineraler dannes gennem forvitring af jernholdige bjergarter gennem kemisk nedbrydning. Dette medvirker til dannelsen af jern-ioner og lermineraler. Jernionerne kan gennem oxidation indgå i termodynamisk stabile mineraler som goethit og hæmatit. Hvilket mineral som dannes afhænger af miljøet. Goethit favoriseres i kolde/temperede klimaer i vand med mikrobiel tilstedeværelse; hæmatit derimod dannes i varme og tørre klimaer. De jernudfældninger man ser i Skandinavien i form af myremalm kan derfor ikke være hæmatit men en blanding af goethit, ferrihydrit og andre jernoxider. Goethit og hæmatit er stabile, og den ustabile ferrihydrit kan være et mellemprodukt i mineraldannelsen. Derudover kan goethit også være et reaktant ved dannelse af hæmatit. Ved opvarmning begynder en kalcineringsproces og vand spaltes fra goethit. Ved varme over  $900^\circ\text{C}$  overgår krystalstrukturen fra goethits til hæmatits, og det er ikke længere muligt at se forskel på, om hæmatitten er tilkommet naturligt eller gennem kalcinerings. Selv gennem opvarmning ved lav varme begynder farven på knuste goethitmineraler at ændre sig fra gul til rød.

Okker kan identificeres gennem forskellige analysemetoder, alt efter hvilken information der ønskes. SEM-EDX kan give svar på hvilke grundstoffer, der er tilstede i prøven. Analysemetoden er dog ikke så præcis, som hvis prøven køres ved INAA. Metoder som FT-Raman og FTIR er mere eller mindre egnede, hvor førstnævnte giver mindre gode resultater ved gulokker i forhold til rød okker. Dog har instrumenter som *HyLogger<sup>TM</sup>*, der opfanger absorption/refleksion i det nærinfrarøde område, givet gode resultater. XRF er en vellykket metode til at analysere okkerpigmenter, og især kan metoden give svar på hvilke jernoxider, der er tale om i det specifikke tilfælde. De fleste metoder kan kompletteres af fx stereo- og polarisationsmikroskopi.

En del hellemaalrier er kendt på den fennoskandiske halvø, ingen fra Danmark nævnes. Dateringen af dem sættes oftest mellem 6.000BC og 500BC. I hellemaalrierne har okker

været brugt som rødt pigment til at male forskellige motiver af fx dyr og mennesker. Eftersom det må formodes at okkeren er hentet lokalt, er naturligt dannet hæmatit ikke muligt grundet de skandinaviske klimaforhold. Derfor vil det være oplagt at tro, at de røde pigmenter i helle-malerierne har gennemgået kalcinering. Pigmenterne menes at være opblandet med fedt, der her fungerer som bindemiddel. Jernoxidernes gode absorberingsevne af ultraviolet lys, modvirker lysnedbrydningen af de bindemiddel, det er påført i.

Mange romanske og gotiske kalkmalerier er bevarede i Skandinavien. I kalkmalerierne ses okker som gule eller røde farver. Her blandes pigmentet med kalkvand eller kalkmælk, der fungerer som bindemiddel ved frescoteknik, i mindre grad seccoteknik. Jernoxidene dekomponerer ikke i basisk miljø, hvilket gør sig gældende i kalk. Derfor har okkere været brugt som pigment i sammenhængen, og den oprindelige farve kommer stadig til udtryk, nu mange år efter.

## 7. PERSPEKTIVERING

Perspektiveringen forsøger at tage emner op til videre forskning. Da målet med opgaven her var et skabe en forforståelse om emnet inden påbegyndelsen af et masterprojekt, synes det på sin plads at relatere denne opgave til problematikker, som kunne undersøges i et sådant masterprojekt. Dette leder til en opstilling af problematikker, som undertegnede tænker kunne være interessante.

### 7.1 Videre forskning

Undersøgelser af palæolitiske okkere fra flere dele af verden har vist, at materialet var en "handelsvare". Okkerdeponeringer fundet i én del af landet viste sig at indeholde okker fra en helt anden del af landet mange mil borte. Selvom der ikke har fundets transportmidler til enkelt at fragte ting over lang afstand, har lokalbefolkningen alligevel ønsket et bedre/andet materiale end det de havde inden for rækkevide (Informant 3, mundtlig kommunikation og Nordsted 2008, s.24). Har "handel" eller transport af jernoxider fra ét sted til et andet også været tilfældet i den skandinaviske stenalder? Er pigmenterne i hellelalerierne på den fennoskandiske halvø indsamlet i nærområdet eller er de hentet til fra lokaliteter længere borte? For at kunne svare på sådan et spørgsmål, behøver man en database over jernoxidlokaliteter og deres karakteristika, for at kunne sammenligne med pigmenterne i malerierne (jf. afsnit 3.5.1). Oprindelige lokaliteter kan formodentlig være svære at opspore. Da helt almindelige ændringer i vandspejlet kan forårsage jernoxiddannelse (jf. afsnit 3.2.2), vil der logisk nok være steder, hvor jernudfældninger tidligere har fundet, men som ikke længere gør pga. nye vandstands niveauer. Derudover kan moderne dræning af jorden have skabt nye områder med vandige jernudfældninger. En idé kunne være at kigge på tidlige *blästbruk* i Sverige, som har udvundet jern af "rødjord". Folket har tidligt været bekendt med stedernes placering og der har fundet nok materiale til at have en lille produktion. Kompositionen af jorde herfra kan undersøges og eventuelt sammenlignes med pigmenterne i hellelalerierne. Desværre er de bedst egnede analysemetoder til at kunne sammenligne og faststille proveniensens destruktive metoder – som fx INAA. Den ikke-destruktive metode NIR beskrevet i afsnit 5.1.1 kan give forskelle i okkerne, men er den præcis nok at kunne bruge i en sammenligning af jernoxiderne i forhold til deres eksakte oprindelse? Vil materialet i Skandinavien overhovedet være tilstrækkelig påvirket af lokaliteten eller giver sekundære aflejringer en for lille ulighed mellem lokaliteterne? Kan menneskelig agrar påvirkning på jorde have gjort det umuligt at genkende og adskille de enkelte lokaliteters "fingeraftryk" fra hinanden? Sandsynligvis vil der være vanskeligheder når det gælder karakterisering af en stor del jernoxidforekomster i Skandinavien.

Jernoxidpigmenter kan som sagt findes mange steder i Norden med enten god eller dårlig kvalitet i forhold til at kunne bruge det som pigment i fx kalkmalerier. Det kan derfor overvejes, i hvor stor grad kirkelige malermestre har anvendt lokale okkerfarve i deres

motiver. Eftersom teknikker, stilarter og pigmenter er kommet til Skandinavien igennem europæiske influenser, kan man ligeledes forestille sig, at malermestre enten har importeret okker fra steder med god kvalitet, fra fx Frankrig, eller har taget pigmenter med fra deres hjemstavn, hvor de kender til egenskaberne og kvaliteten.

På dette tidspunkt kender undertegnede her ikke til, hvilke teknikker der bruges, og hvordan og om det er muligt at adskille okkerpigmenter fra et lag malet i *al fresco*, men proveniensbestemmelse af okkere fra skandinaviske, middelalderlige kalkmalerier kunne være et spændende videre forskningsområde. Okkere brugt af (formodede) samme malermestre kunne sammenlignes, for at undersøge kontinuiteten i forhold til pigmenternes proveniens. Findes en sammenhæng, kan resultaterne bruges til at understøtte tilhørsforhold mellem maleri og malerværksted.

## 8. SAMMENFATNING

Målet med denne opgave er at skabe et overblik og en forforståelse af, hvad okker er, hvad det består af og hvordan det dannes, for senere at kunne skrive et forsat masterprojekt med udgangspunkt i teorien. Derfor fandtes identifikation og anvendelsesområder også relevant undersøge.

En definition af okker er ikke helt let at fastsætte, især fordi forskellige faggrupper har hver deres forståelse af, hvad det indebærer. Uklare definitioner kan medføre misforståelser, når materialet omtales. Ordet ”okker” er blevet brugt om rene jernminerale, jernminerale opblandet med forskellige jordarter og endda kunstigt fremstillede jernpigmenter. For at kunne behandle problemformuleringen, er en definition for opgaven bestemt. Når ordet bruges i opgaven, beskriver det de rene jernminerale og minerale opblandet med ler. Okkeren skal være dannet naturligt, men kan senere være blevet bearbejdet.

De hovedsagelige, farvegivende minerale i okkere er jernoxiden hæmatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) og jernoxid-hydroxiden goethit ( $\text{FeOOH}$ ). Førstnævnte ligger til grund for røde okkere, sidstnævnte gule okkere.

Gennem kemisk nedbrydning af bjergarter dannes både lerminerale og jernholdige minerale. Typen af jernholdigt mineral bestemmes af miljøet, hvor de dannes. Her spiller temperaturen og fugtigheden ind. Det våde og tempererede klima i Norden skaber grundlag for dannelsen af goethit, hvorimod hæmatit udelukkende dannes i tørt og varmt klima. Ferrihydrid kan være et forstadiumineral til både hæmatit og goethit. Derudover kan hæmatit også være en successor til goethit gennem kalcinering/opvarmning af sidstnævnte.

For at identificere en okker, er bl.a. XRF, FT-Raman, INAA og nær infrarøde analyser velegnede metoder. Andre analysemetoder, som fx SEM-EDX, er mindre egnede, da dataen er for upræcis til at kunne bruge som identifikationsparametre. Gennem et case-studie undersøges seks formodede okkere i bacheorprojektet her. Eksperimentet fungerer som et identifikations- og karakteriseringsstudie, hvor resultaterne kobles til teorien. To af prøverne er jernudfældninger fra vandløb/vandhuller i Sverige (S1 og S2), en rød og en gul okker er fra Australien (A1R og A1G) og et rødt og et gult pigment er fra laboratoriet på Institutionen för kulturvård, Göteborgs universitet (R1R og R1G). Stereomikroskop, polarisationsmikroskop, SEM-EDX og ATR-FITR blev brugt for at analysere prøverne. Den gennemgåede litteratur og analyserne giver god grund til at tro, at S1 og S2 kan indeholde ferrihydrit og goethit, A1G og R1G kan indeholde goethit, A1R kan indeholde hæmatit og lidt goethit og R1R kan indeholde hæmatit.

Okker er et af de ældste pigmenter, hvis anvendelsehistorie kendes. I Skandinavien, men også i andre områder af verden, har okker været brugt som rødt pigment i forhistoriske

hellemalerier og kalkmalerier fra middelalderen. Hellemaleriernes motiver er røde, men da det formodede begyndelsesmateriale ikke har været hematit (pga. klimaforholdene i Skandinavien). En forarbejdning af pigmenterne er derfor tænkelig. Animalsk fedt har hovedsageligt været brugt som bindemiddel ved applicering på underlaget. I kalkmalerier ses både røde og gule nuancer, og på grund af okkerens stabilitet i basisk miljø, kan pigmentet bruges i maleriernes frescopartier.

Men hvor kommer pigmenterne fra? Er de importerede fra andre lande eller områder, eller er de fundet lokalt, tæt på hvor de er blevet anvendt? Okkerforekomster fra bl.a. Australien er blevet undersøgt og det er muligt at proveniensdifferentiere dem bl.a. på baggrund af mængdeforholdet mellem de indgående grundstoffer. At undersøge skandinaviske okkere og ”rødjorde” med udgangspunkt i disse tidligere undersøgelser kunne være interessant. Senere hen kan resultaterne bruges, når pigmenter fra rigtige hellemalerier undersøges. Endvidere kunne proveniensdifferentierende analyser af okkere i kalkmalerier udvide kendskabet omkring middelalderlige malerværksteder og deres materialer. Har værkstederne brugt pigmenter fra samme lokaliteter i hvert arbejde, er de blevet importeret eller er okkerpigmenterne taget fra lokale deponeringer? Dette er alle emner, som kunne tages op i senere forskningsprojekter.

# Litteraturliste

## Trykte kilder

- Anderson, D. & Grandin, L. (2007) *Analyser av järnrika utfällningar från Tvååker: RAA 203, Tvååkers Ås 6:16, Varberg, Halland*, Visby: Riksantikvarieämbetet (Rapport fra Riksantikvarieämbetet) Hentet fra: <http://kulturarvsdata.se/raa/samla/html/4331> [3. maj 2016].
- Barnett, J.R., Miller, S. & Pearce, E. (2006) Colour and art: A brief history of pigments, *Optics and Laser Technology*, 38(4), ss. 445-453, DOI:10.1016/j.optlastec.2005.06.005.
- Bolin, H. (2000) Animal Magic: The mythological significance of elks, boats and humans in North Swedish rock art, *Journal of Material Culture*, 5(2), ss. 153-176.
- Cornell, R. M. & Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* 2. udg., Weinheim: Wiley-Vch Verlag.
- Delamare, F. & Guineau, B. (2000) *Colour: Making and Using Dyes and Pigments*, London: Thames & Hudson.
- Eastaugh, N. (2008). *Pigment Compendium: a Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments / [Elektronisk resurs]*, Burlington: New edn, Elsevier.
- Elias, M., Chartier, C., Prévot, G., Graray, H & Vignaud, C. (2006) The colour of ochres explains by their composition, *Materials Science & Engineering B*, 127(1), ss. 70-80.
- Fridell, K. & Wannfors, H. (1997) *Så målade man. Svensk byggnadsmåleri från senmedeltid till nutid*, 2.udg. Stockholm: Svensk Byggtjänst.
- Froment, F., Tournié, A. & Colombar, P. (2008) Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and ironcontaining ores, *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(5), ss. 560-568. DOI: 10.1002/jrs.1858.
- Gjerde, J. M. (2010) *Rock Art and Landscapes: Studies of Stone Age Rock Art from Northern Fennoscandia*, Doktorafhandling, Tromsø: Tromsø universitet.
- Haastrup, U. & Egevang, R. (red.) (1985) *Danske kalkmalerier: Gotik: 1375-1475*, København: Nationalmuseet.



- Haastrup, U. (1986) Danske kalkmalerier 1080-1175, *Danske kalkmalerier: Romansk tid: 1080-1175*, red. Haastrup, U. & Egevang, R., København: Nationalmuseet.
- Haastrup, U. & Egevang, R. (red.) (1987) *Danske kalkmalerier: Senromansk tid: 1175-1275*, København: Nationalmuseet.
- Haastrup, U. (red.) (1989) *Danske kalkmalerier: Tidlig gotik: 1275-1375*, København: Nationalmuseet.
- Haastrup, U. (red.) (1995) *Danske kalkmalerier: Sengotik: 1500-1536*, København: Nationalmuseet.
- Hansen, F. & Nyrén, O.I. (1991) *Farvekemi: uorganiske pigmenter*, København: Gad.
- Harris, J.E. (1992) Weathering of rock, corrosion of stone and rusting of iron, *Meccanica*, 27(3), pp. 233-250.
- Helwig, K. (1997) A note on burnt yellow earth pigments: documentary sources and scientific analysis, *Studies in Conservation*, 42(3), ss. 181-188.
- Hradil, D., Grygar, T., Hradilová, J. & Bezdička, P. (2003). Clay and iron oxide pigments in the history of painting, *Applied Clay Science*, 22(5), ss. 223-236, DOI:10.1016/S0169-1317(03)00076-0.
- ICOMOS (2003) *ICOMOS Principles for the Preservation and Conservation-Restoration of Wall Painting*, International Council of Monuments and Sites (ICOMOS). Hentet fra: [http://www.icomos.org/charters/wallpaintings\\_e.pdf](http://www.icomos.org/charters/wallpaintings_e.pdf) . [4. maj 2016].
- Iriate, E., Foyo, A., Sánchez, M. A., Tomillo, C. & Setién, J. (2008) The origin and geochemical characterization of red ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo caves (Northern Spain) *Archaeometry*, 51(2), ss. 231-251. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2008.00397.x.
- Linderholm, J., Geladi, P. & Sciuto, C. (2015) Field-based near infrared spectroscopy for analysis of Scandinavian Stone Age rock paintings, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 23(4), ss. 227-236, DOI: 10.1255/jnirs.1172.
- Nesse, W.D. (2012) *Introduction to Mineralogy*, New York: Oxford University Press.
- Nordsted, T. (2008) *Malerierne i Fingalshula, Gravvik i Nærøy*. (NIKU- rapport 23) Oslo: NIKU. Hentet fra: <http://niku.no/filestore/Publikasjoner/NIKURapport23.pdf> [4. maj 2016].

Nyrén, O. I. (2009) *Målningar ändrar färg*, Stockholm: Raster.

Nyström, I. (2015) Spectroscopic analysis of artists' pigments and materials used in southern Swedish painted wall hangings from the eighteenth and nineteenth centuries, *Studies in Conservation*, 60(6), ss. 353-367.  
DOI: 10.1179/2047058414Y.0000000131.

Malmer, M. P. (1981) *A Chorological Study of North European Rock Art*. Stockholm: Vitterhets- historie- och antikvitetsakademien.

Muñoz Viñas, S. (2009) Minimal intervention revisited, *Conservation: Principles, Dilemmas and Uncomfortable Truths*, red. Richmond, A. & Bracker, A. Amsterdam, London: Elsevier/Butterworth-Heinemann, ss. 47-59.

Patel, R. & Davidson, B. (2011) *Forskningsmetodikens grunder: att planera, genomföra och rapportera en undersökning* 4. (opdaterede) opl. Lund: Studentlitteratur.

Pearce, D. G. (2010) Conservation and management of collapsing rock paintings: Three sites in Maclear District, Eastern Cape Province, South Africa, *South African Archaeological Bulletin*, 65(191), ss. 96-103.

Riksantikvarieämbetet (2003) *Pigment ockra / [Elektronisk resurs]*, Visby: Riksantikvarieämbetet. Hentet fra: <http://www.raa.se/app/uploads/2015/02/Ockra-uppdatt1.pdf> [21. april 2016].

Popelka-Filcoff, R. S., Lenehan, C. E., Lombi, E., Donner, E., Howard, D. L., de Jonge, D., Patersin, D., Walshe, K. & Pring, A. (2015) Microelemental characterisation of Aboriginal Australian natural Fe oxide pigments, *Analytical Methods*, 7, ss.7363-7380.  
DOI: 10.1039/c5ay01547b.

Popelka-Filcoff, R. S., Mauger, A., Lenehan, C. E., Walshed, K. & Pringe, A. (2014) HyLogger™ near-infrared spectral analysis: a non-destructive mineral analysis of Aboriginal Australian objects, *Analytical Methods*, 6(5), ss. 1309-1316. DOI: 10.1039/c3ay41436a.

Popelka-Filcoff, R. S., Lenehan, C. E., Glascock, M. D., Bennett, J. W., Stopic, A., Qunton, J. S., Pring, A. & Walshe, K. (2011) Evaluation of relative comparator and  $k_0$ -NAA for characterization of Aboriginal Australian ochre, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 291(1), ss. 19-24. DOI: 10.1007/s10967-011-1236-2.

Popelka-Filcoff, R. S., Robertson, J. D., Glascock, M. D. & Descantes, CH (2007a) Trace element characterization of ochre from geological sources, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 272(1), ss. 17-27. DOI: 10.1007/s10967-006-6836-x.

Popelka-Filcoff, R. S., Miksa, E. J., Robertson, J. D., Glascock, M. D. & Walshe, K. (2007b) Elemental analysis and characterization of the ochre sources from South Arizona, *Journal of Archaeological Science*, 35, ss.752-762. DOI: 10.1016/j.jas2007.05.018.

Stuart, B.(H.) (2007) *Analytical Techniques in Materials Conservation*, Chichester: John Wiley & Sons.

Taçon, P. S. C. (2004) Ochre, clay, stone and art. The symbolic importance of minerals as life-force among Aboriginal peoples of Northern and Central Australia, *Soils, Stones and Symbols: Cultural Perceptions of the Mineral World*. Boivin, Nicole & Owoc, Mary Ann (red.) London: UCL.

Tronner, K., Nord, A. G., von Arronet, D. Mattson, E., Brandi, A. (2006) *Undersökning av unik färgprovsamling på Kungl. Konsthögskolan. Dokumentation, analys och sammanfattning*, Stockholm: Riksantikvarieämbetet (Rapport fra Rikantikvarieämbetet 2006:1) Hentet fra: <http://www.raa.se/publicerat/9172094362.pdf> [11. april 2016].

Tsatskin, A. & Gendler, T. S. (2016) Identification of "red ochre" in soil at Kfar Hahoresh Neolithic site, Israel: Magnetic measurements couples with material characterisation, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 6, ss.284-292. DOI: 10.1016/j.jasrep.2016.02.027.

### **Elektroniske kilder**

Art Gallery of New South Wales [u.å.] Artist profile: Queenie McKenzie, <http://www.artgallery.nsw.gov.au/collection/artists/mckenzie-queenie/> . Set [7. april 2016].

Fornsök – Riksantikvarieämbetet [u.å.] Søgekategori: blästbrukslämning, blästplats, <http://www.fmis.raa.se/cocoon/fornsok/search.html> . Set [2. maj 2016].

RRUFF [u.å.] Hematite, <http://rruff.info/hematite/display=default/R040024> . Set [13. april 2016].

RRUFF [u.å.] Goethite, <http://rruff.info/goethite/display=default/R050142> . Set [13. april 2016].

Peen Engineering – University of Pennsylvania [u.å.] Structures of Metals: Close Packing. <http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/metallicsolids.html#layers> . Set [5. maj 2016].

### **Elektroniske encyklopædier**

Adriellsson, L. [u.å.], 'Jordarter', *Nationalencyklopedin*,  
<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/jordarter> . Set [4. maj 2016].

Adriellsson, L. & Axelsson, K. [u.å.], 'Lera', *Nationalencyklopedin*,  
<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/lera> . Set [4. maj 2016].

'Anisotropi', [u.å.], *Nationalencyklopedin*,  
<http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/anisotropi> .  
Set [27. april 2016].

Beckmann, O., Tansjö, L. & Åquist, C. [u.å.], 'Termodynamik', *Nationalencyklopedin*,  
<http://www.ne.se.ezproxy.ub.gu.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/termodynamik>.  
Set [10. mars 2016].

'Hämoglobin', [u.å.], *Den Store Danske*,  
[http://denstoredanske.dk/Natur\\_og\\_milj%C3%B8/Biokemi\\_og\\_molekyl%C3%A6rbiologi/Biokemi/h%C3%A6moglobin](http://denstoredanske.dk/Natur_og_milj%C3%B8/Biokemi_og_molekyl%C3%A6rbiologi/Biokemi/h%C3%A6moglobin). Set [9. mars 2016].

'Limonit' [u.å.]. *Den Store Danske*,  
[http://denstoredanske.dk/It,\\_teknik\\_og\\_naturvidenskab/Geologi\\_og\\_kartografi/Mineraler/limonit](http://denstoredanske.dk/It,_teknik_og_naturvidenskab/Geologi_og_kartografi/Mineraler/limonit) . Set [10. mars 2016].

'Myrmalm' [u.å.]. *Nationalencyklopedin*,  
<http://www.ne.se.ezproxy.ub.gu.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/myrmalm> .  
Set [30. mars 2016].

'Okker' [u.å.]. *Den Store Danske*,  
[http://denstoredanske.dk/It,\\_teknik\\_og\\_naturvidenskab/Kemi/Uorganisk\\_stofkemi/okker](http://denstoredanske.dk/It,_teknik_og_naturvidenskab/Kemi/Uorganisk_stofkemi/okker) .  
Set [18. mars 2016].

## Utrykte kilder

Informant 1: Malerikonservator fra ArtLab Australia (mundtlig kommunikation, Adelaide, januar 2016).

Informant 2: Kurator fra South Australian Museum (mundtlig kommunikation, Adelaide, december 2015).

Informant 3: Professor fra Flinders University (mundtlig kommunikation, Adelaide, januar 2016).

Jonny Bjurman, professor ved Institutionen för kulturvård på Göteborgs universitet (mundtlig kommunikation, Göteborg, mars-april 2016).

## Figur- og tabelfortegnelse

Forsidebillede: Jord fra Emily Gap, Alice Springs, Australien. Foto af Ingrid Søgaard, 2015.

Fig. 1: Forskellige flader og deres Millerindex ses på en hypotetisk/ ubestemt krystal. Akserne a, b og c er også indtegnet. Efter Nesse 2012, s.27.

Side: 18

Fig. 2: Kubisk polyed med koordinationstallet 8. Efter Nesse 2012, s.70.

Side: 19

Fig. 3: Oktaedrisk polyed med koordinationstallet 6. Efter Nesse 2012, s.70.

Side: 19

Fig. 4. Tetrahedraliske delingsmåder af kationer: a) Hjørnedeling, b) Kantdeling og c) Fladedeling. Efter Nesse 2012, s.74.

Side: 20

Fig. 5. Hexagonal close packing. Efter Peen Engineering [u.å.].

Side: 20

Fig. 6. Cubic close packing. Efter Peen Engineering [u.å.].

Side: 20

Fig. 7. Goethit i krystalstruktur. A. Pindemodell, der viser alle atomer, den stiplede linje markerer enhedscellen. B. Geometrisk model, der viser oktaedriske polyeder, hvor to sidder sammen med kantdeling, og deler hjørner med de næste to par. Efter Cornell & Schwertmann 2003, s.17.

Side: 21

Fig. 8. Eksempler på krystalformer goethit kan forekomme i. Fladernes Millerindex er afmærket. Efter Cornell & Schwertmann 2003, s.65.

Side: 22

Fig. 9. Hæmatit i krystalstruktur. A. Pindemodell, der viser alle atomer, den stiplede linje markerer enhedscellen. B. Geometrisk model, der viser oktaedriske polyeder, hvor to sidder sammen med fladedeling, hvilket giver én strukturenhed. C. Hæmatits strukturenhed. Efter Cornell & Schwertmann 2003, s.30.

Side: 23

Fig. 10. Pladeformet *habit* for hæmatit. Efter Nesse 2012, s.399.

Side: 23

Fig. 11. Oljelignende vandspejl i et vandløb med jernudfældninger. (Prøvetagning af S2). Foto af Ingrid Søgaard 2016.

Side: 28

Fig. 12. S1 – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.  
Side: 35

Fig. 13. S2 – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.  
Side: 35

Fig. 14. A1G – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.  
Side: 36

Fig. 15. A1R – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.  
Side: 36

Fig. 16. R1G – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.  
Side: 36

Fig. 17. R1R – Nærbillede uden farvekode. Foto af Jesper Petersén, 2016.  
Side: 36

Fig. 18. Detaljebillede af A1R. Kornet virker fast og kompakt og mindre rødt i farven end de løse pulver, der ligger på dets overflade. Foto af Jesper Petersén 2016.  
Side: 37

Fig. 19. S1 ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Side: 39

Fig. 20. S2 ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Side: 39

Fig. 21. A1G ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Side: 39

Fig. 22. R1G ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Side: 39

Fig. 23. A1R ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Side: 39

Fig. 24. R1R ved 40x forstørrelse i stereomikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.  
Side: 39

Fig. 25. Hellemaleri i Tumlehed, Göteborg. Til højre ses et dyr med gevir, nederst til venstre ses en fisk og under den vandlignende, bølgede linjer. Foto af Jesper Petersén 2016.  
Side: 44

Tabel 1. Sammenfatning af resultater, der ligger til grund for identifikationen af S1, S2, A1G, A1R, R1G og R1R. Tabel af Ingrid Søgaard 2016.  
Side: 42

## Bilagsfortegnelse

Bilag 1: Krystalsystemer: De seks krystalsystemer: Triklin, monoklin, orthorombisk, tetragonal, hexagonal og isometrisk. I alt ses 14 forskellige former for enhedsceller. Efter Nesse 2012, s.17.

Side: I

Bilag 2: Polarisationsmikroskopbilleder: Polarisationsmikroskopbilleder af S1, S2, A1G, A1R, R1G og R1R.

Side: II

Bilag 3: SEM-EDX- udskrift, S1: SEM-EDX- mikrografer og -grundstofsanalyser af S1.

Side: III-VIII

Bilag 4: SEM-EDX- udskrift, S2: SEM-EDX- mikrografer og -grundstofsanalyser af S2.

Side: VII-VIII

Bilag 5: SEM-EDX- udskrift, A1G: SEM-EDX- mikrografer og -grundstofsanalyser af A1G.

Side: IX-XI

Bilag 6: SEM-EDX- udskrift, A1R: SEM-EDX- mikrografer og -grundstofsanalyser af A1R.

Side: XII-XIV

Bilag 7: SEM-EDX- udskrift, R1G: SEM-EDX- mikrografer og -grundstofsanalyser af R1G.

Side: XV-XVI

Bilag 8: SEM-EDX- udskrift, R1R: SEM-EDX- mikrograf og -grundstofsanalyse af R1R.

Side: XVII

Bilag 9: ATR-FTIR-spektre; S1, S2, A1G, R1G, A1R og R1R: ATR-FTIR-spektre for S1, S2, A1G, R1G, A1R og R1R.

Side: XVIII-XX

Bilag 10: ATR-FTIR-referencespektre: Reference-ATR-FTIR spektre af goethit og hæmatit.

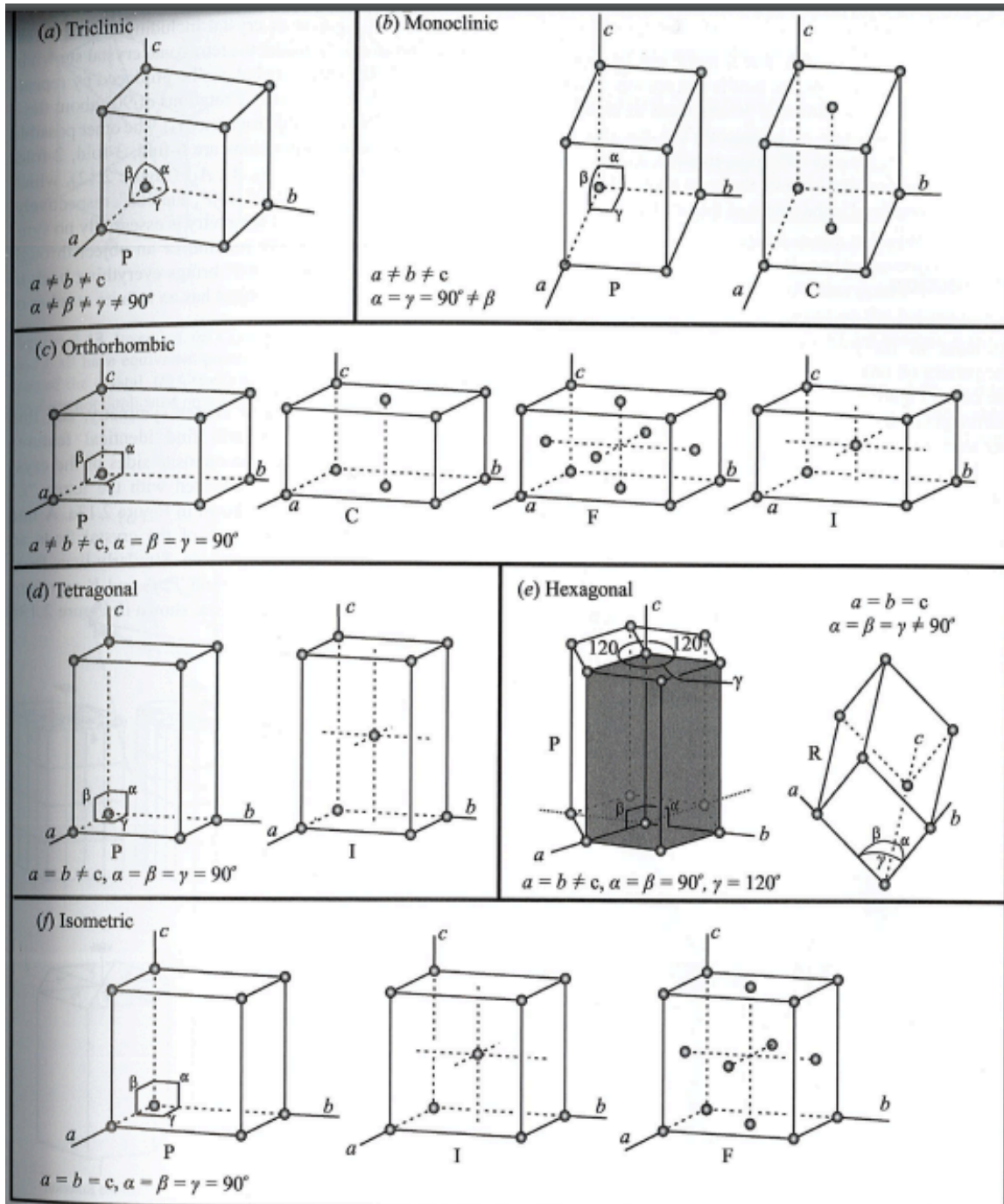
Side: XXI

Bilag 11: Stenalderlokalteter med bjergkunst i Skandinavien: Et oversigtbillede af kendte lokaliteter med bjergkunst i det nuværende Norge, Sverige og Finland. De røde prikker på kortet viser lokaliteter med hellemalerier dateret som hørende til den skandinaviske stenalder. Efter Gjerde 2010, s.178.

Side: XXII

## Bilag 1 - Krystalsystemer

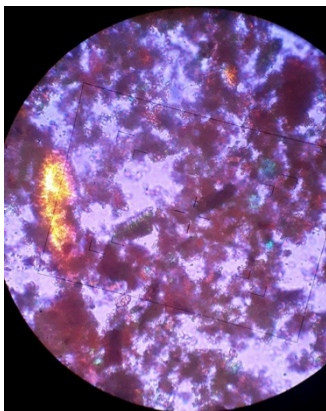
De seks krystalsystemer: Triklin, monoklin, orthorombisk, tetragonal, hexagonal og isometrisk. I alt ses 14 forskellige former for enhedsceller. Efter Nesse 2012, s.17.



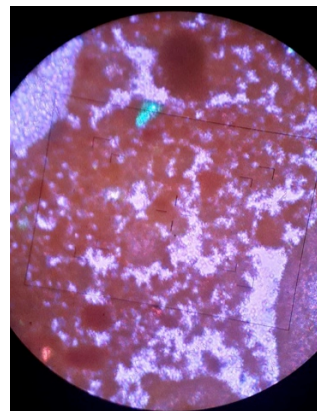


## Bilag 2 - Polarisationsmikroskopbilleder

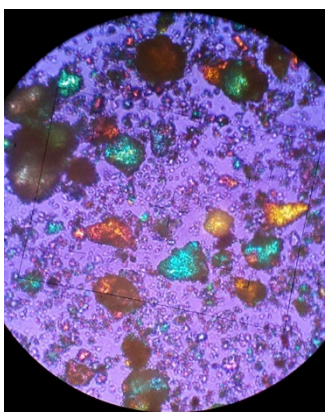
Polarisationsmikroskopbilleder af S1, S2, A1G, A1G, A1R, R1G og R1R.



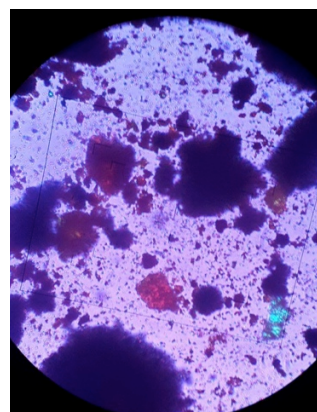
A. S1 ved 40x forstørrelse i polarisationsmikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.



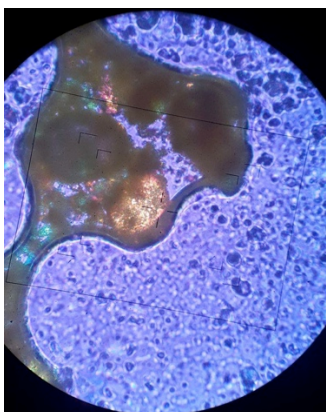
B. S1 ved 40x forstørrelse i polarisationsmikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.



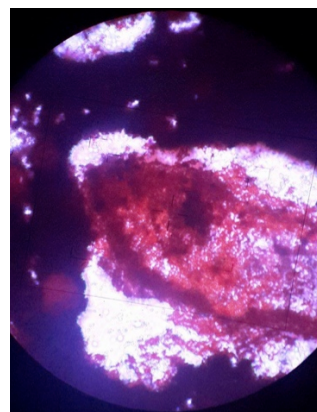
C. A1G ved 40x forstørrelse i polarisationsmikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.



D. A1R ved 40x forstørrelse i polarisationsmikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.



E. R1G ved 40x forstørrelse i polarisationsmikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.



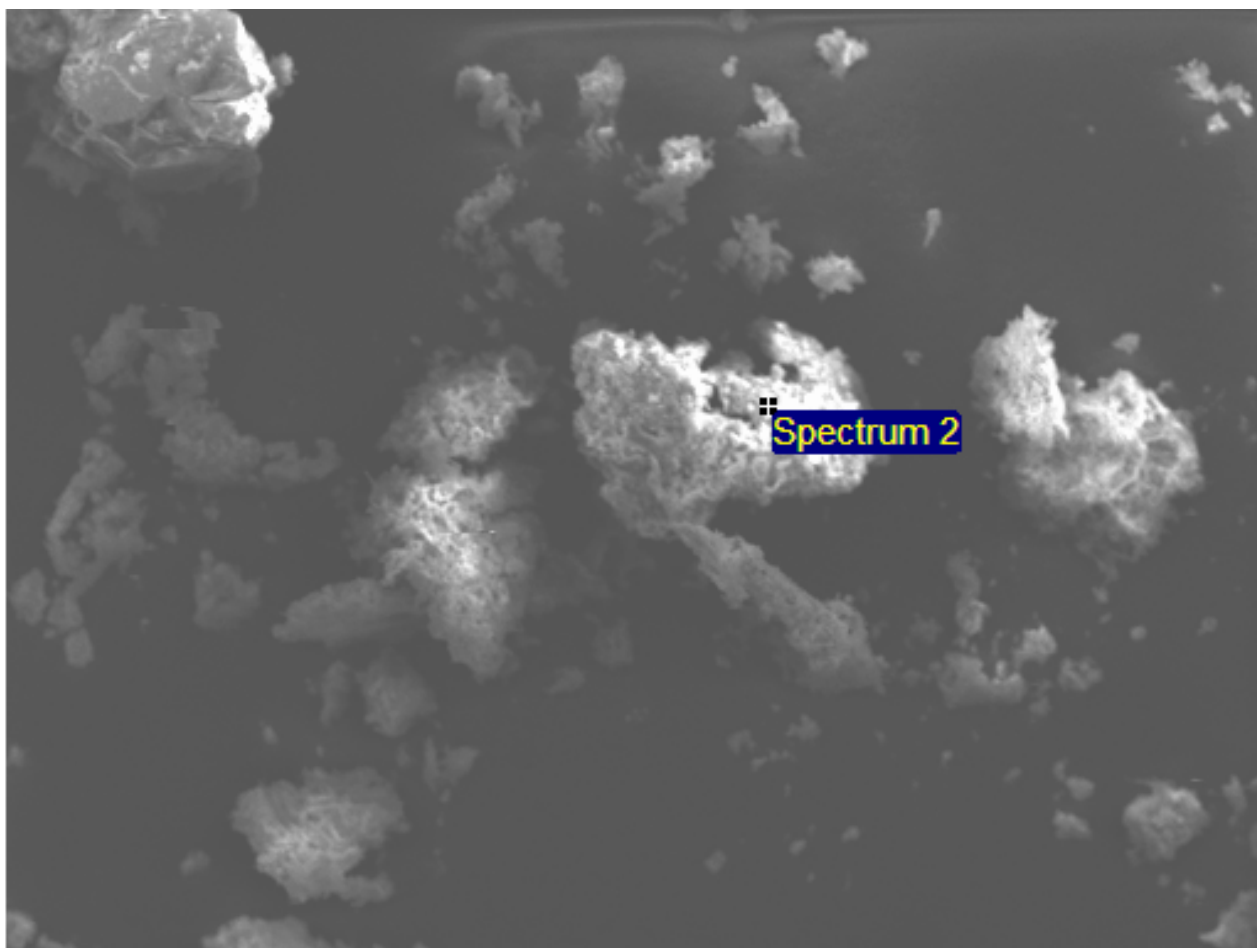
F. R1R ved 40x forstørrelse i polarisationsmikroskop. Foto af Ingrid Søgaard, 2016.

### Bilag 3 – SEM-EDX-udskrift, S1

SEM-EDX- mikrografer og -grundstofsanalyser af S1.

S1\_1

3/15/2016 3:33:06 PM



400µm

Electron Image 1

Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 2

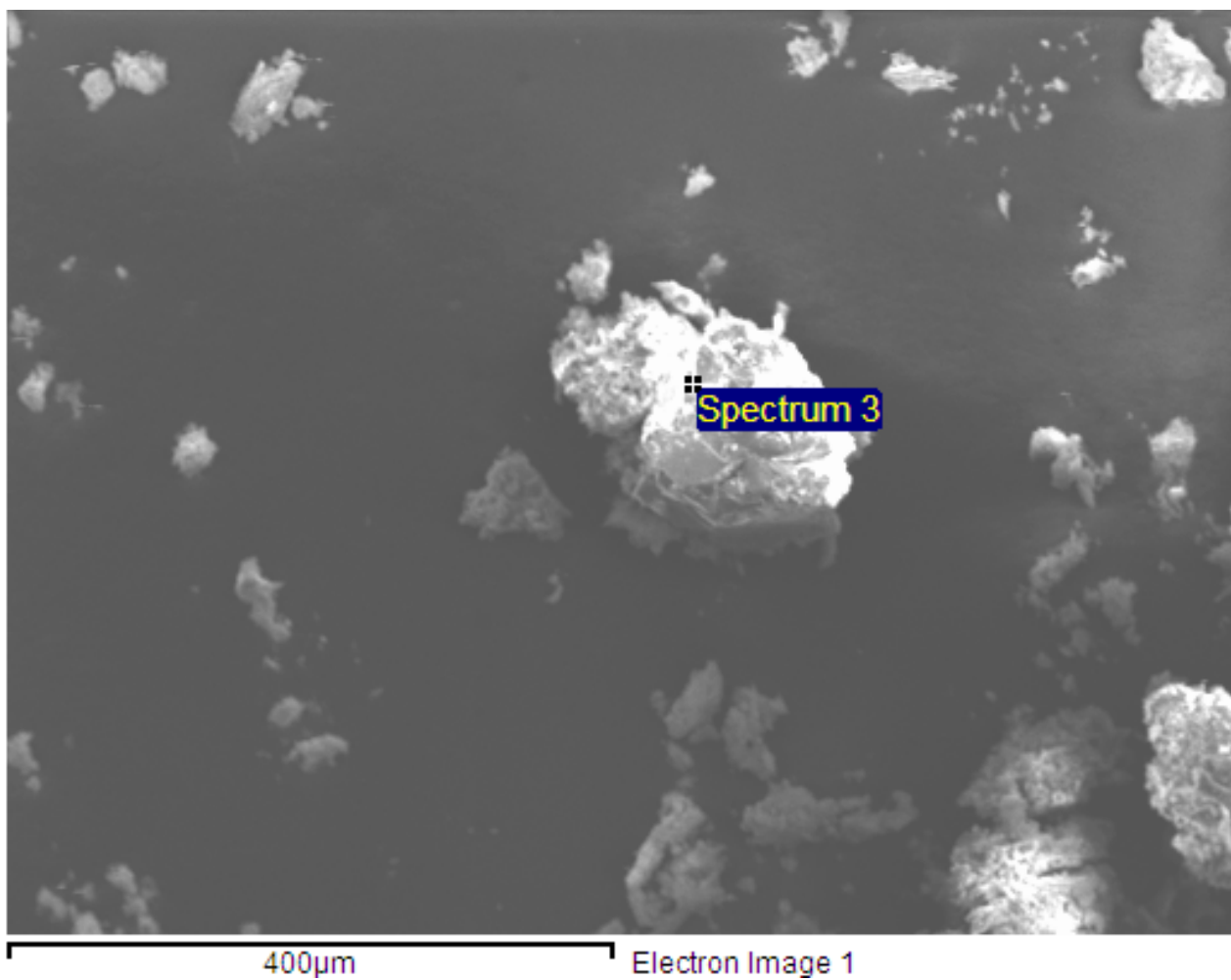
Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM

Al al2o3 mac 16-Apr-2014 03:41 PM

Fe O5 olivine 7-May-2014 12:19 PM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C K	1.90	32.67	6.98	CO2
Al K	0.02	0.15	0.04	Al2O3
Fe K	0.19	0.70	0.26	Fe2O3
O	5.16	66.49		
Totals	7.28			



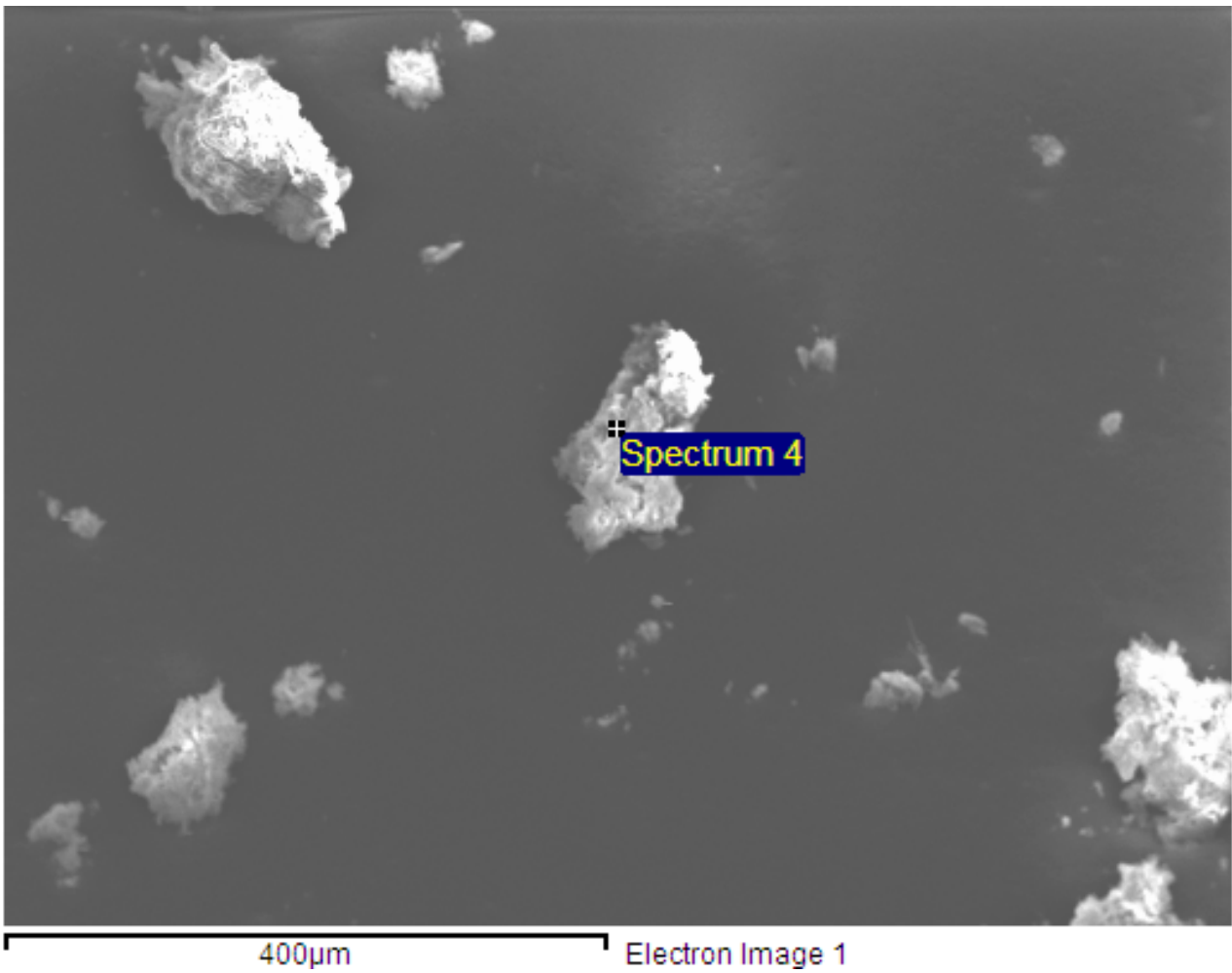
Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 3

Standard :

C CaCO<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM  
Al al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> mac 16-Apr-2014 03:41 PM  
Si Wollastonite 16-Apr-2014 03:16 PM  
K k-feldspar mac 16-Apr-2014 03:24 PM  
Fe O<sub>5</sub> olivine 7-May-2014 12:19 PM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C K	6.32	32.56	23.15	CO <sub>2</sub>
Al K	0.09	0.20	0.17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	0.22	0.48	0.46	SiO <sub>2</sub>
K K	0.06	0.09	0.07	K <sub>2</sub> O
Fe K	0.10	0.11	0.13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O	17.20	66.56		
Totals	23.98			



Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 3

Standard :

C CaCO<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

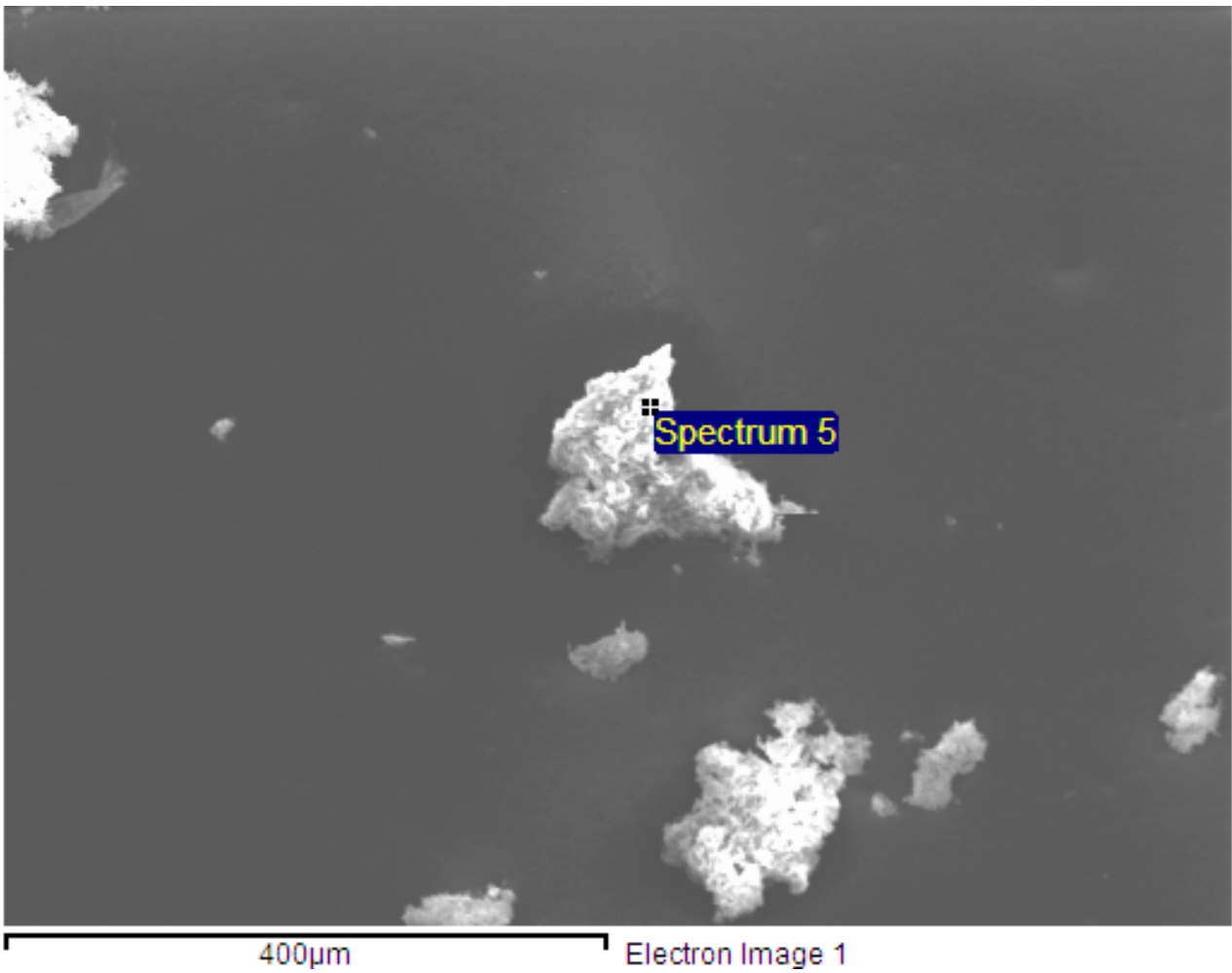
Al al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> mac 16-Apr-2014 03:41 PM

Si Wollastonite 16-Apr-2014 03:16 PM

Ca Wollastonite 16-Apr-2014 03:17 PM

Fe O5 olivine 7-May-2014 12:19 PM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C K	1.93	32.13	7.09	CO <sub>2</sub>
Al K	0.03	0.24	0.06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	0.03	0.24	0.07	SiO <sub>2</sub>
Ca K	0.01	0.06	0.02	CaO
Fe K	0.26	0.92	0.36	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O	5.32	66.40		
Totals	7.60			



Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 3

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM

Al al2o3 mac 16-Apr-2014 03:41 PM

Si Wollastonite 16-Apr-2014 03:16 PM

Ca Wollastonite 16-Apr-2014 03:17 PM

Fe O5 olivine 7-May-2014 12:19 PM

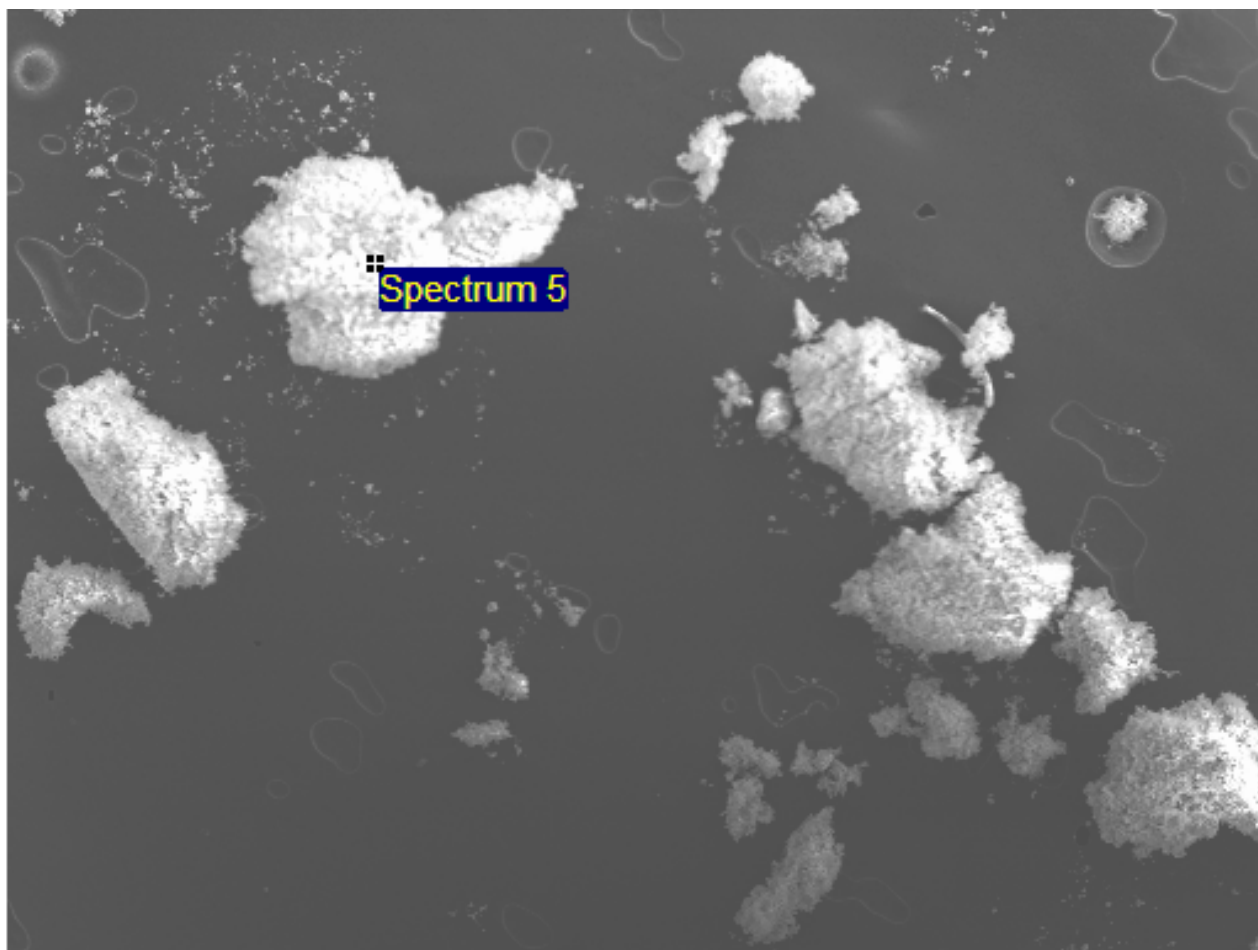
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C K	2.01	32.31	7.35	CO2
Al K	0.03	0.22	0.06	Al2O3
Si K	0.03	0.24	0.07	SiO2
Ca K	0.01	0.06	0.02	CaO
Fe K	0.21	0.73	0.29	Fe2O3
O	5.49	66.45		
Totals	7.78			

## Bilag 4 – SEM-EDX-udskrift, S2

SEM-EDX- mikrografer og –grundstofanalyser af S2.

S2\_1

4/8/2016 3:24:17 PM



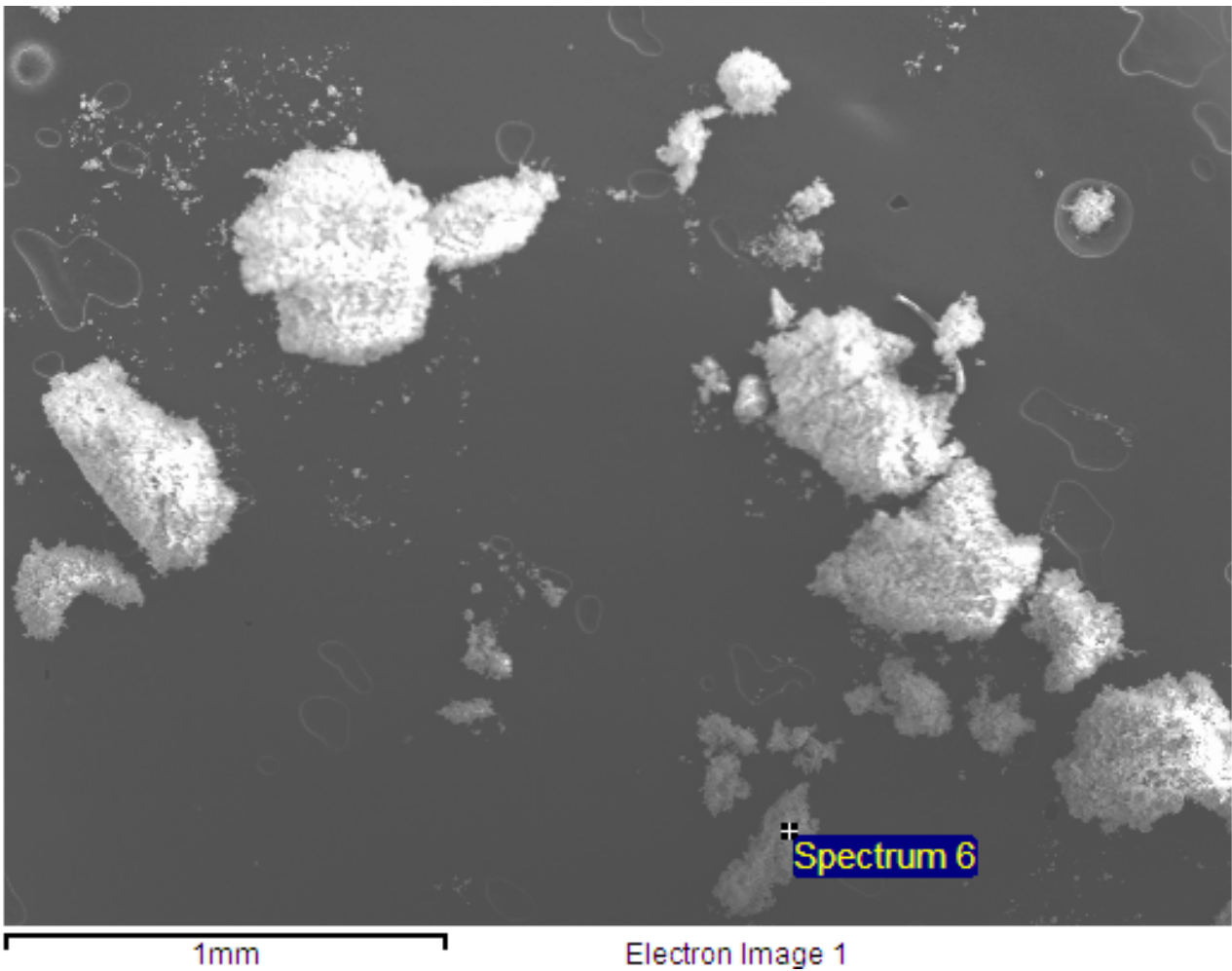
1mm

Electron Image 1

Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 3

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	0.02	0.07	0.03	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.05	0.15	0.08	MgO
Al K	2.76	8.13	5.22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	5.37	15.18	11.50	SiO <sub>2</sub>
Cl K	0.02	0.04	0.00	
K K	0.48	0.97	0.57	K <sub>2</sub> O
Ca K	0.12	0.23	0.16	CaO
Ti K	0.17	0.28	0.28	TiO <sub>2</sub>
Mn K	0.04	0.06	0.06	MnO
Fe K	10.84	15.39	13.94	FeO



Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 2

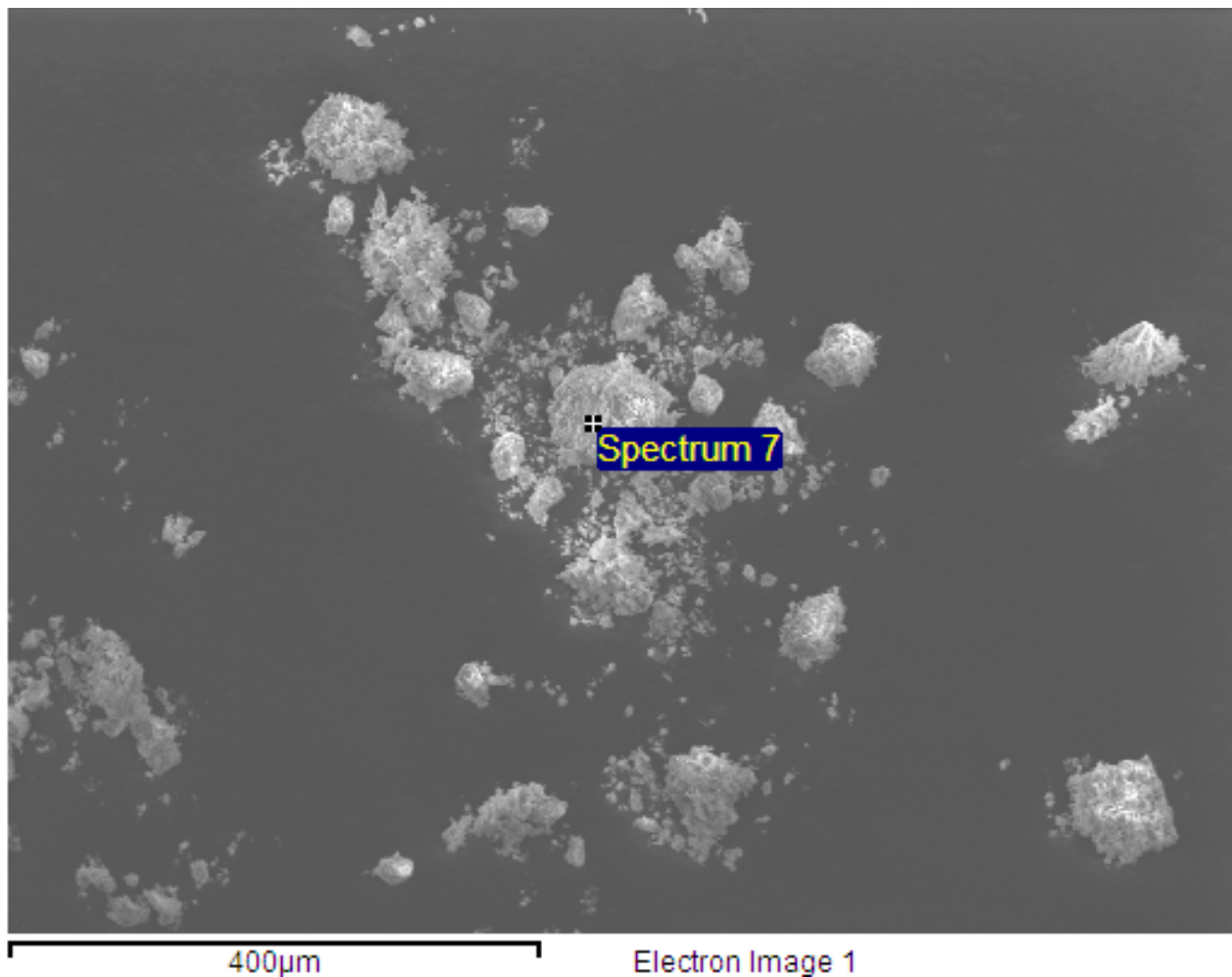
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	0.00	-0.04	-0.01	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.01	0.07	0.01	MgO
Al K	1.76	12.07	3.33	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	2.77	18.24	5.92	SiO <sub>2</sub>
Cl K	0.00	0.01	0.00	
K K	0.06	0.27	0.07	K <sub>2</sub> O
Ca K	0.02	0.12	0.03	CaO
Ti K	0.03	0.10	0.04	TiO <sub>2</sub>
Mn K	0.01	0.05	0.02	MnO
Fe K	2.11	7.00	2.72	FeO
Zn K	0.00	-0.01	-0.01	ZnO
O	5.37	62.13		
Totals	12.14			

## Bilag 5 – SEM-EDX- udskrift, A1G

SEM-EDX- mikrografer og –grundstofanalyser af A1G.

A1G\_1

3/15/2016 3:46:54 PM



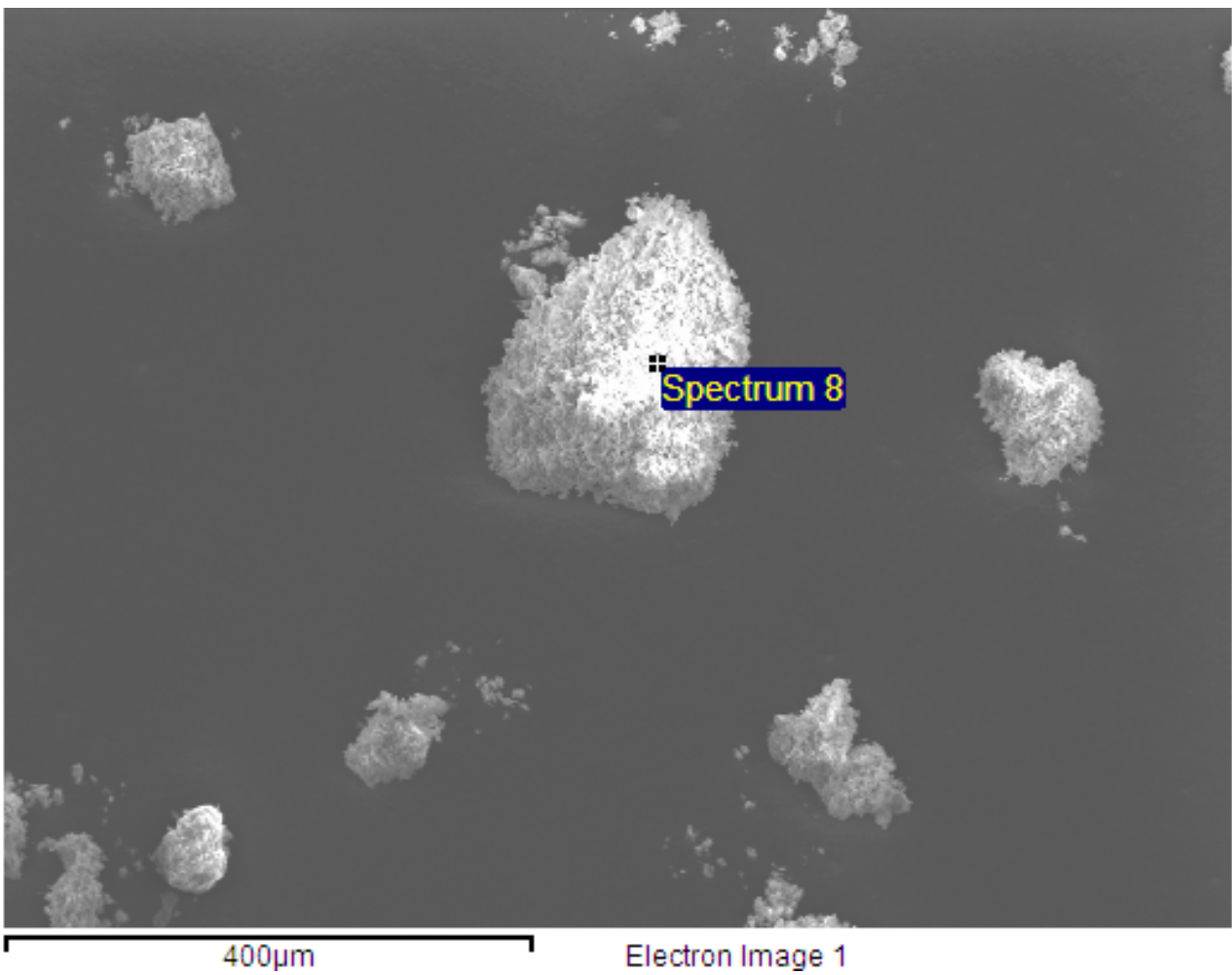
Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 2

Standard :  
Al al2o3 mac 16-Apr-2014 03:41 PM  
Si Wollastonite 16-Apr-2014 03:16 PM  
Fe O5 olivine 7-May-2014 12:19 PM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	0.05	3.46	0.10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	0.42	26.07	0.90	SiO <sub>2</sub>
Fe K	0.18	5.64	0.25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O	0.59	64.83		
Totals	1.25			





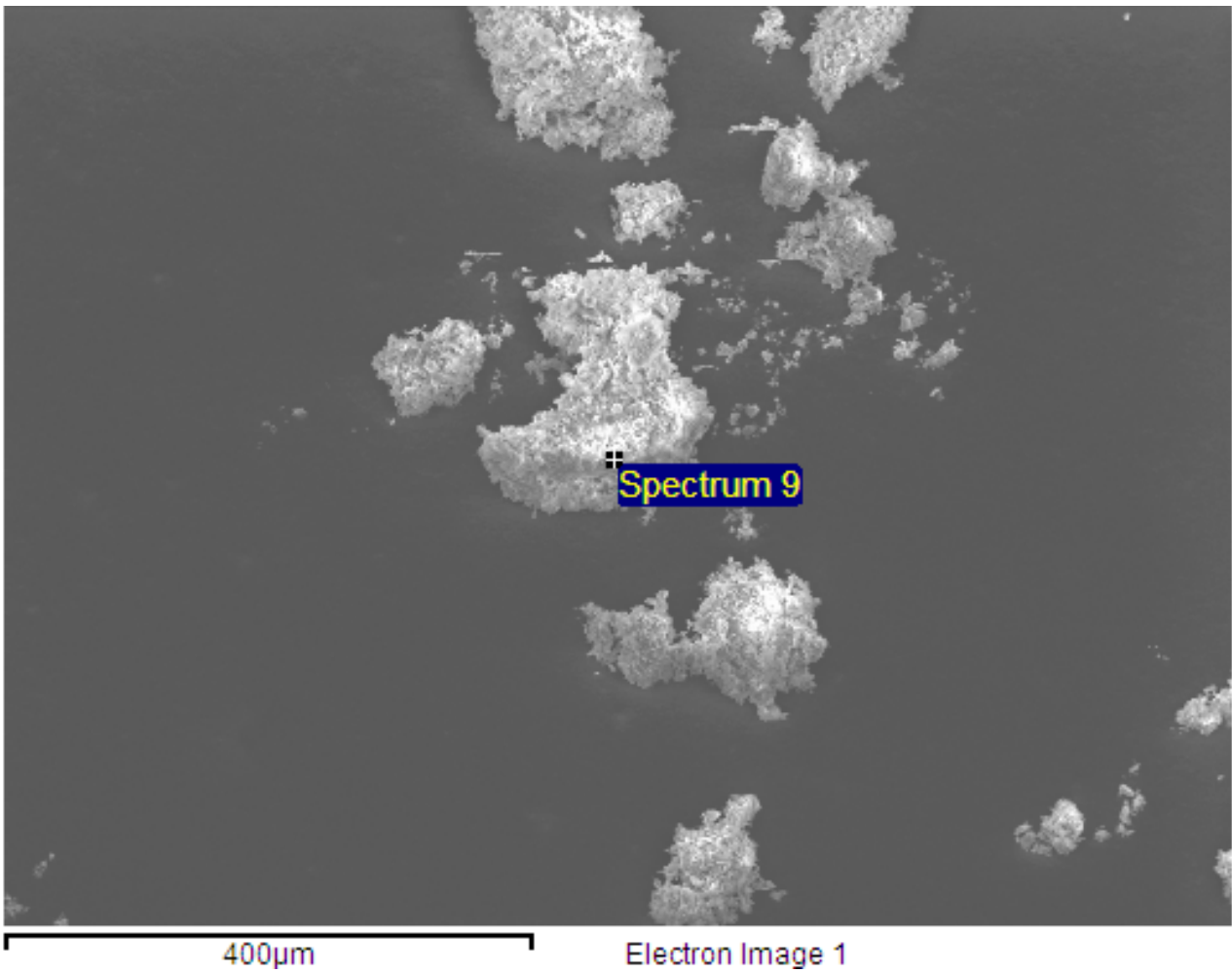
Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 2

Standard :

Al al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mac 16-Apr-2014 03:41 PM  
Si Wollastonite 16-Apr-2014 03:16 PM  
Fe O<sub>5</sub> olivine 7-May-2014 12:19 PM  
Sr Celestite 11-Jun-2014 12:16 PM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	0.09	4.94	0.17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	0.52	26.83	1.10	SiO <sub>2</sub>
Fe K	0.12	3.06	0.16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sr K	0.00	0.00	0.00	SrO
O	0.71	65.16		
Totals	1.44			



Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 1

Standard :

Al al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mac 16-Apr-2014 03:41 PM  
Si Wollastonite 16-Apr-2014 03:16 PM  
Fe O<sub>5</sub> olivine 7-May-2014 12:19 PM

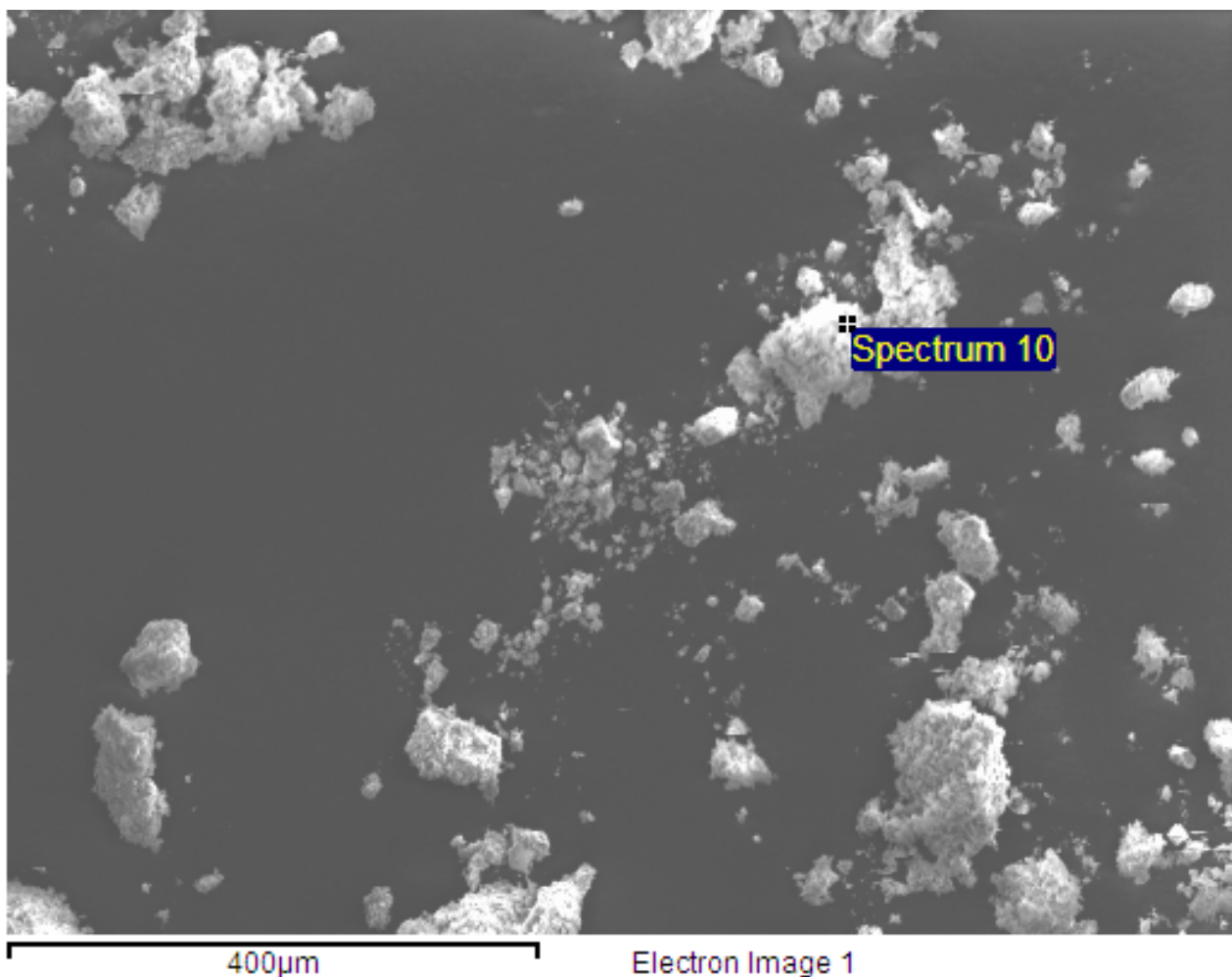
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	0.02	2.18	0.05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	0.29	24.31	0.61	SiO <sub>2</sub>
Fe K	0.22	9.27	0.30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O	0.43	64.23		
Totals	.96			

## Bilag 6 – SEM-EDX-udskrift, A1R

SEM-EDX- mikrografer og –grundstofanalyser af A1R.

A1R\_1

3/15/2016 3:54:52 PM

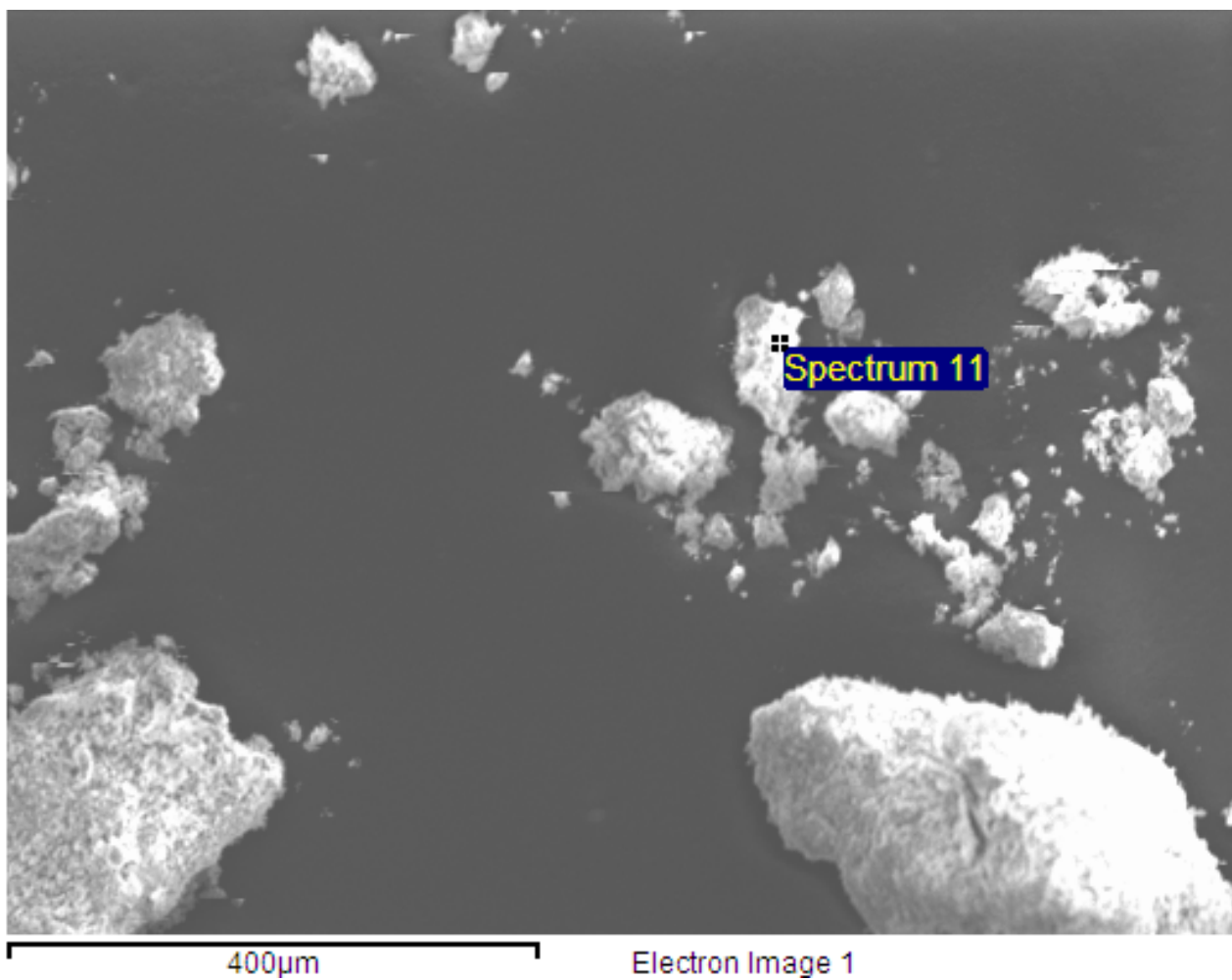


Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 1

Standard :  
Fe O5 olivine 7-May-2014 12:19 PM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Fe K	0.03	42.92	0.05	Fe2O3
O	0.01	57.08		
Totals	.05			

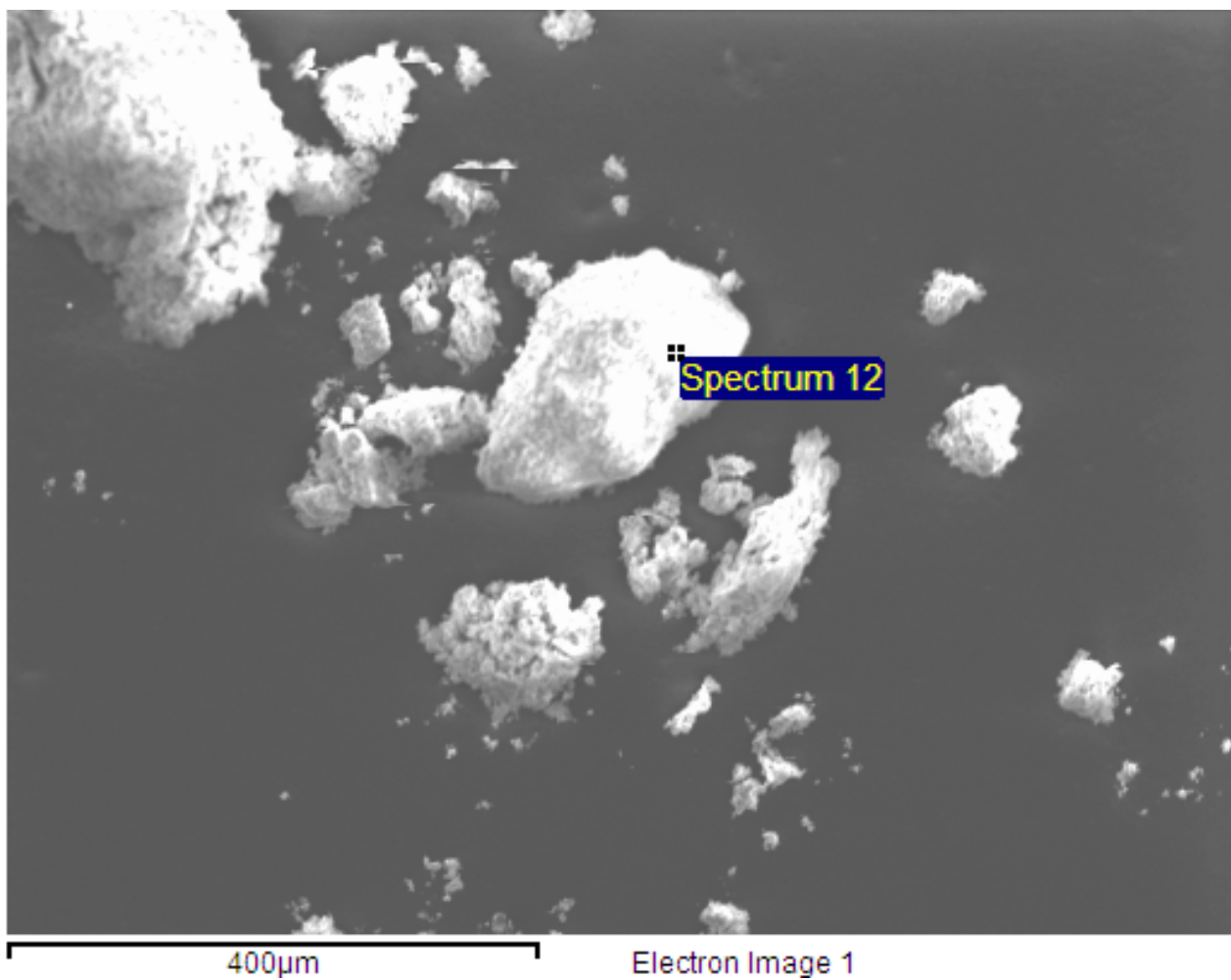


Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 1

Standard :  
Fe O5 olivine 7-May-2014 12:19 PM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Fe K	0.06	42.92	0.08	Fe2O3
O	0.02	57.08		
Totals	.08			



Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 1

Standard :  
Fe O5 olivine 7-May-2014 12:19 PM

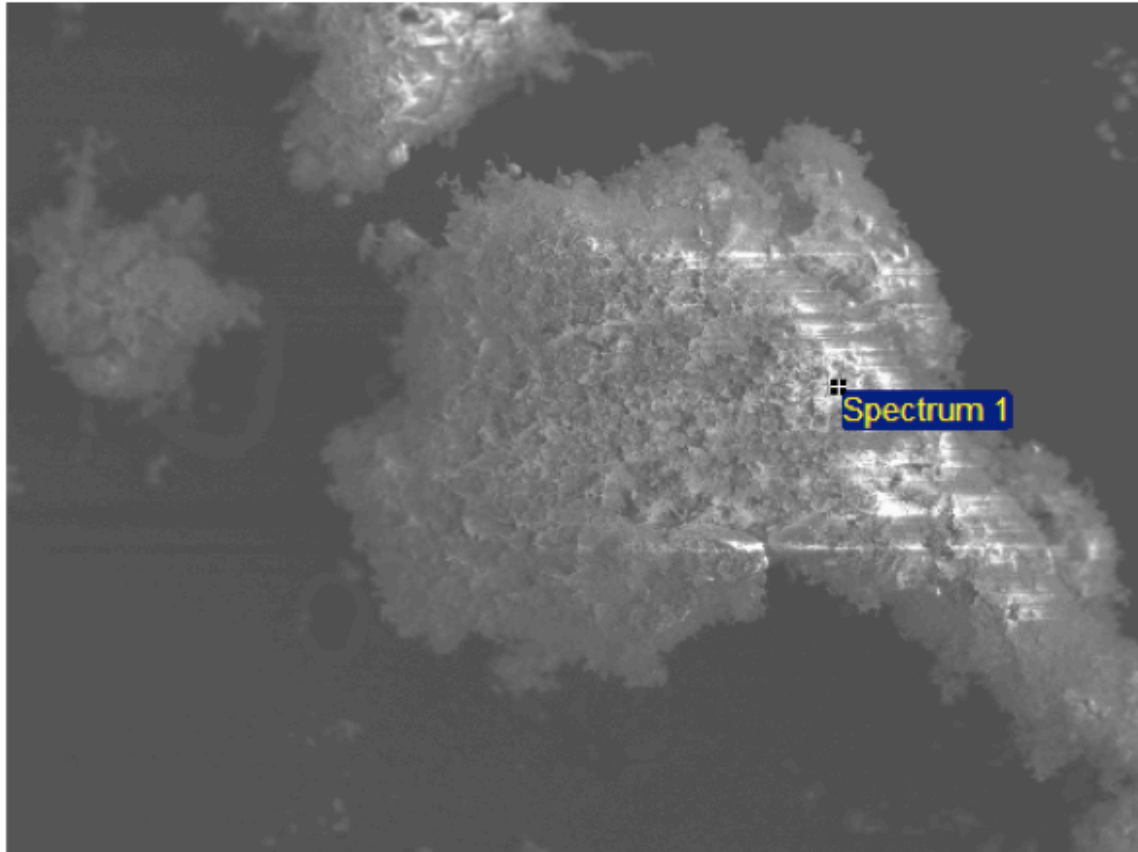
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Fe K	0.11	42.92	0.15	Fe2O3
O	0.04	57.08		
Totals	.15			

## Bilag 7 – SEM-EDX-udskrift, R1G

SEM-EDX- mikrografer og –grundstofanalyser af R1G.

R1G\_1

4/8/2016 3:15:34 PM



300µm

Electron Image 1

Spectrum processing :

Peak possibly omitted: 8.051 keV

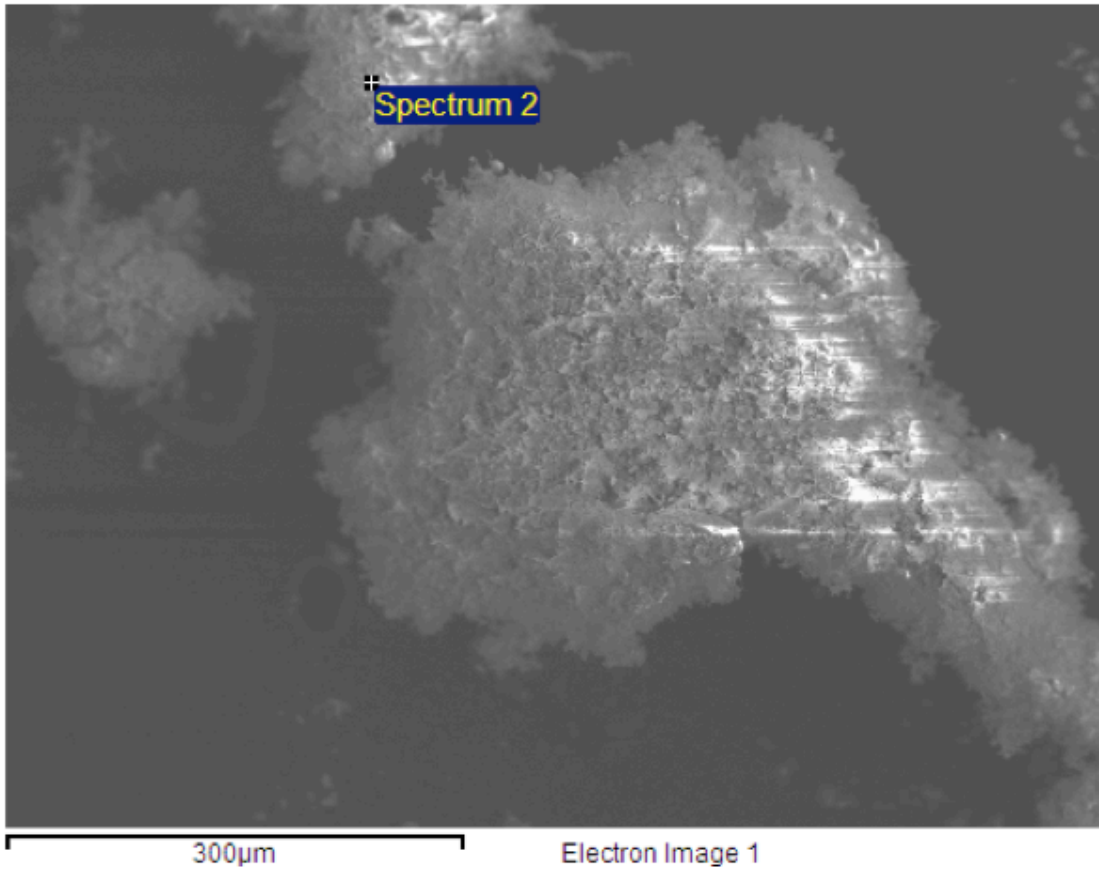
Processing option: Oxygen by stoichiometry

Number of iterations = 3

Zn Zn Metal 11-Jun-2014 10:59 AM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	-0.01	-0.03	-0.02	Na2O
Mg K	0.05	0.12	0.08	MgO
Al K	4.72	10.94	8.92	Al2O3
Si K	8.57	19.07	18.33	SiO2
Cl K	0.02	0.04	0.00	
K K	0.16	0.25	0.19	K2O
Ca K	0.10	0.16	0.14	CaO
Ti K	0.08	0.10	0.13	TiO2
Mn K	-0.01	-0.01	-0.01	MnO
Fe K	6.35	7.10	8.16	FeO
Zn K	0.01	0.01	0.01	ZnO
O	15.93	62.25		
Totals	35.96			

**INCA**



Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option.: Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 3

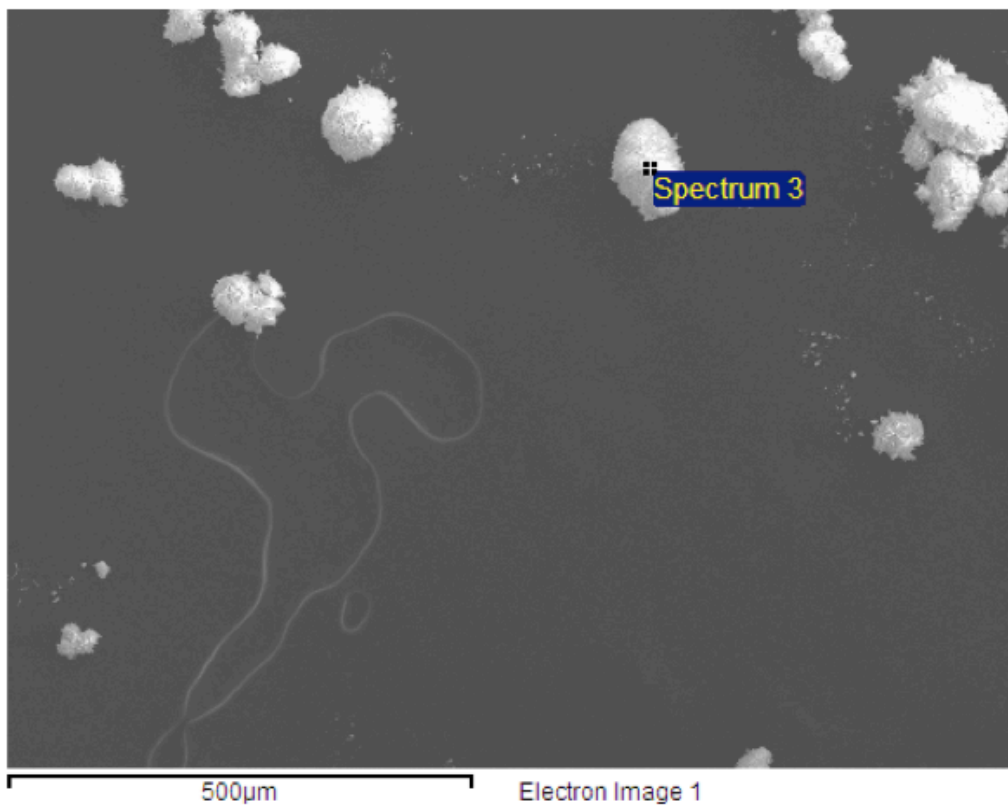
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	0.00	0.01	0.01	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.06	0.14	0.10	MgO
Al K	4.55	10.12	8.61	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	7.81	16.66	16.71	SiO <sub>2</sub>
Cl K	0.00	0.00	0.00	
K K	0.22	0.34	0.27	K <sub>2</sub> O
Ca K	0.08	0.12	0.11	CaO
Ti K	0.07	0.09	0.12	TiO <sub>2</sub>
Mn K	-0.02	-0.02	-0.02	MnO
Fe K	10.85	11.65	13.96	FeO
Zn K	0.08	0.07	0.09	ZnO
O	16.24	60.82		
Totals	39.96			

## Bilag 8 – SEM-EDX-udskrift, R1R

Bilag X – SEM-EDX- mikrograf og –grundstofanalyse af R1R.

R1R\_1

4/8/2016 3:20:54 PM



Spectrum processing:  
Peak possibly omitted: 8.032 keV

Processing option: Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 2

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	-0.04	-0.15	-0.05	Na <sub>2</sub> O
Mg K	0.00	0.01	0.00	MgO
Al K	0.01	0.04	0.02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	0.56	1.75	1.21	SiO <sub>2</sub>
Cl K	0.01	0.03	0.00	
K K	-0.01	-0.02	-0.01	K <sub>2</sub> O
Ca K	0.00	0.00	0.00	CaO
Ti K	-0.02	-0.03	-0.03	TiO <sub>2</sub>
Mn K	0.00	0.00	0.00	MnO
Fe K	30.44	47.55	39.16	FeO
Zn K	-0.06	-0.08	-0.07	ZnO
O	9.33	50.89		
Totals	40.24			

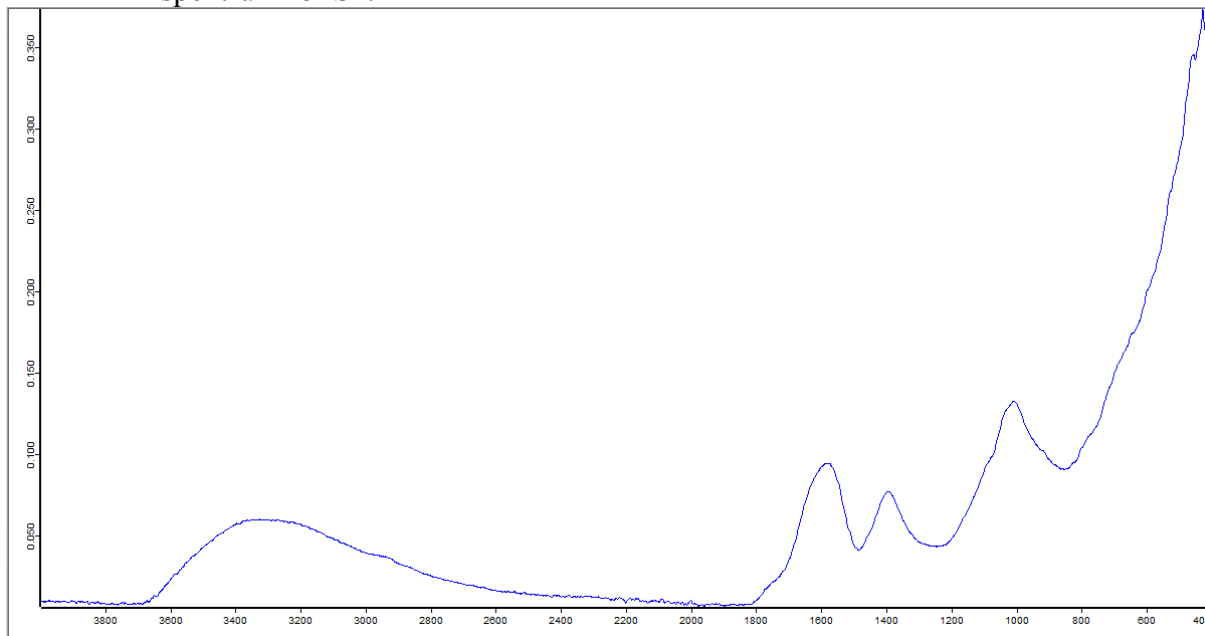
Inca



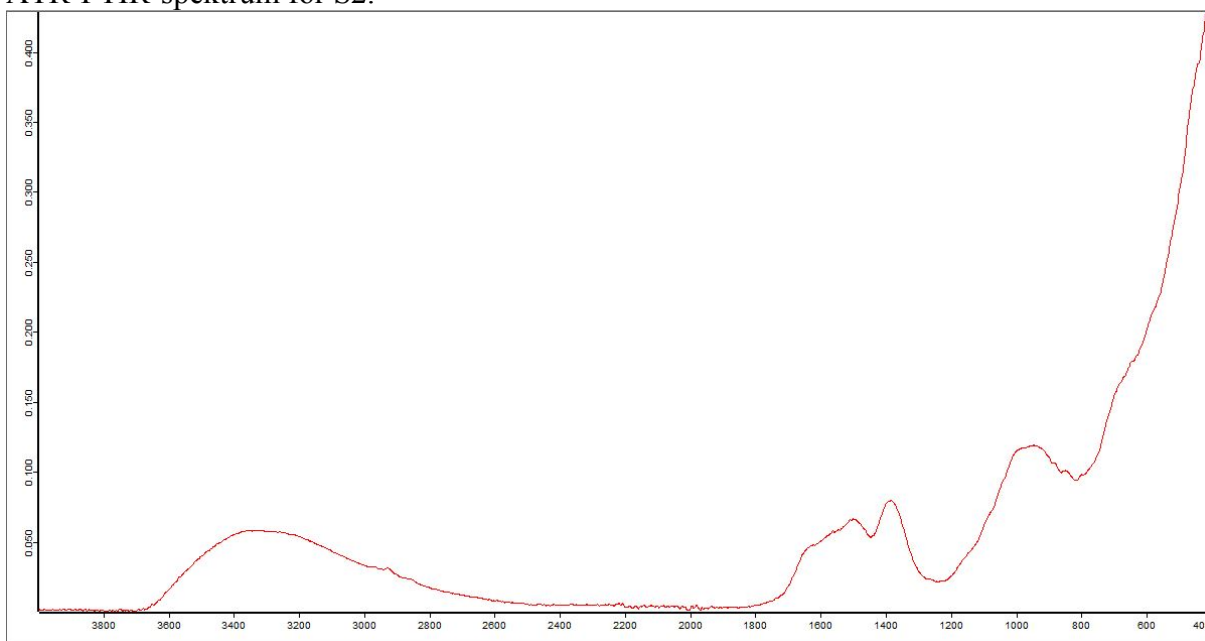
## Bilag 9 – ATR-FTIR-spektre; S1, S2, A1G, R1G, A1R og R1R

ATR-FTIR-spektre for S1, S2, A1G, R1G, A1R og R1R.

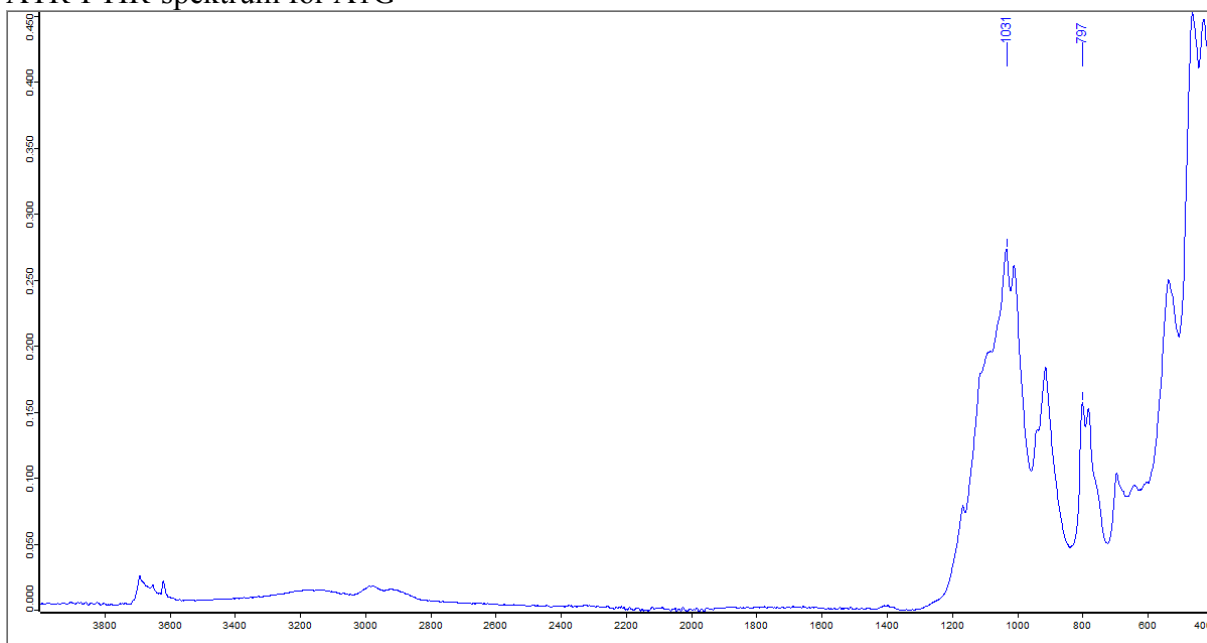
ATR-FTIR-spektrum for S1.



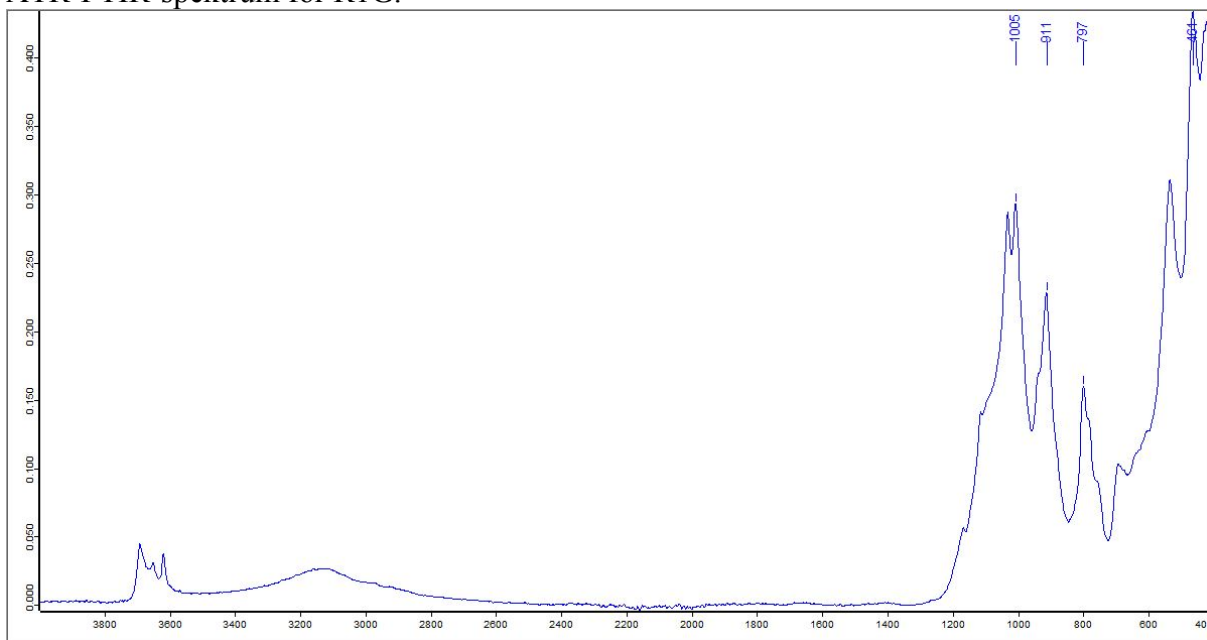
ATR-FTIR-spektrum for S2.



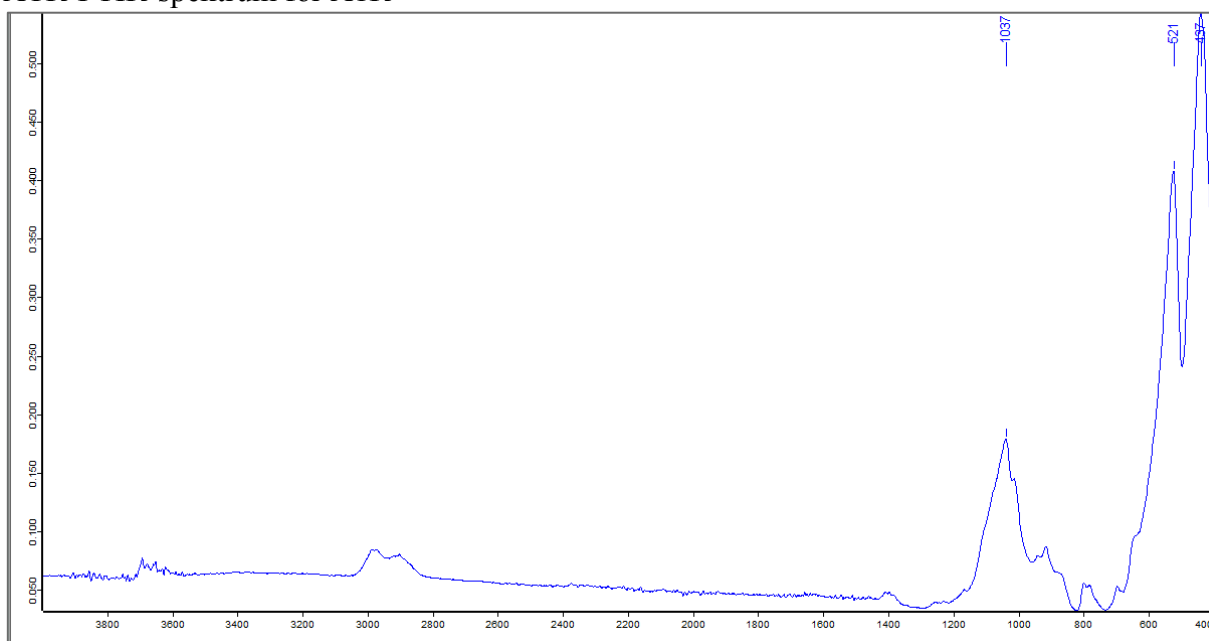
ATR-FTIR-spektrum for A1G



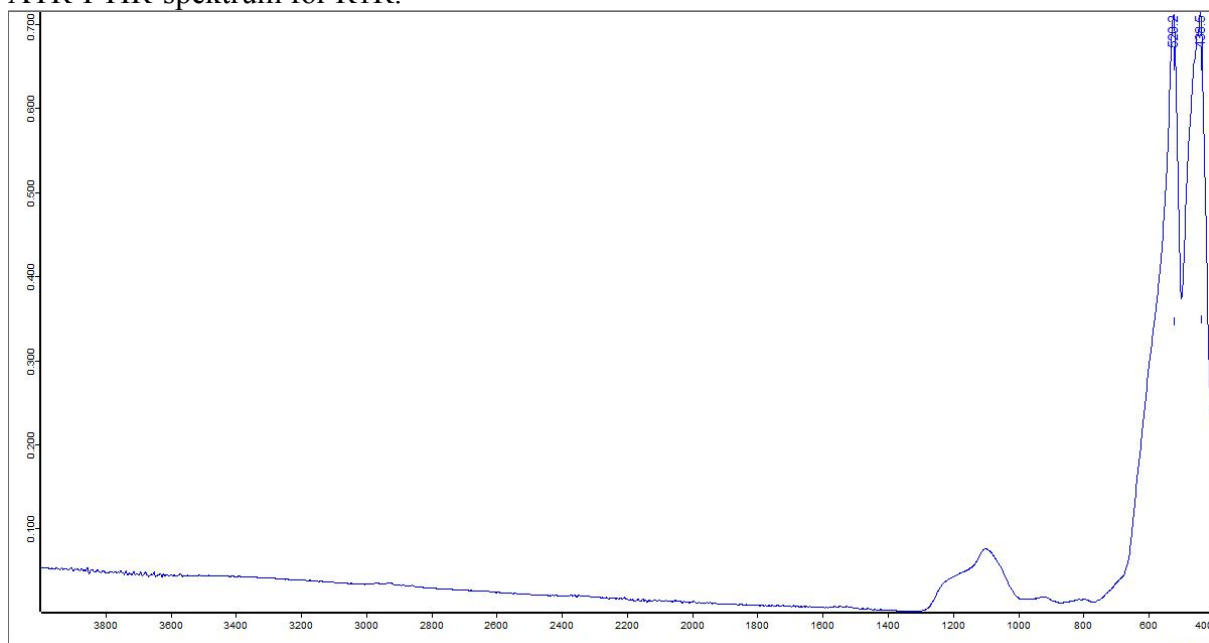
ATR-FTIR-spektrum for R1G.



ATR-FTIR-spektrum for A1R



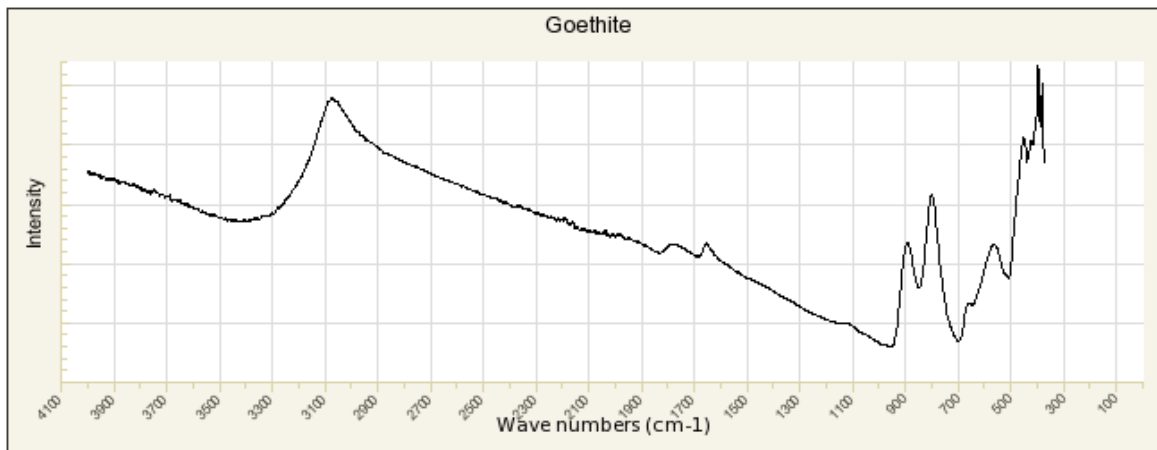
ATR-FTIR-spektrum for R1R.



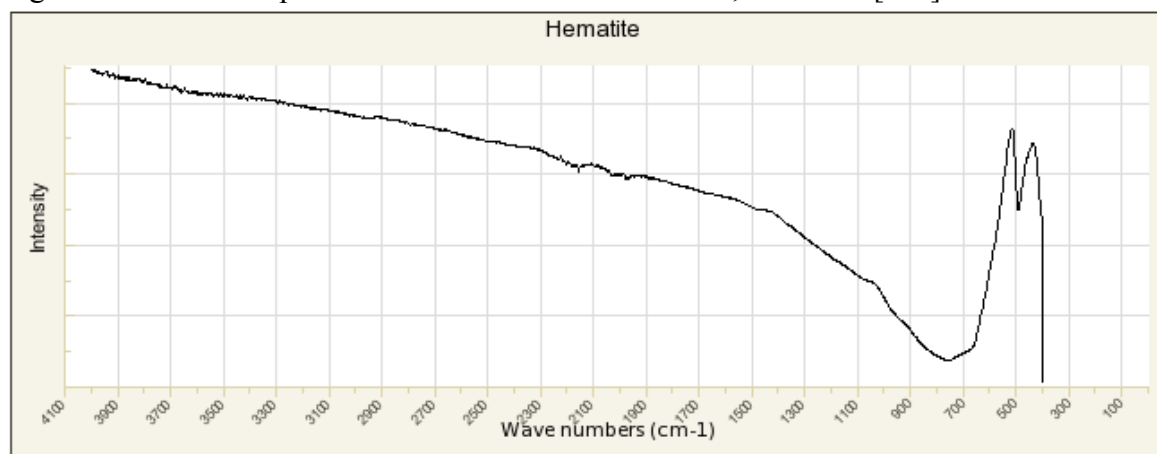
## Bilag 10 – ATR-FTIR-referensespektre

Reference-ATR-FTIR spektre af goethit og hæmatit.

Figur 1. ATR-FTIR-spektrum for goethit. Efter RRUFF, Goethite [u.å.].



Figur 2. ATR-FTIR-spektrum for hæmatit. Efter RRUFF, Hematite [u.å.].



## Bilag 11 – Stenalderlokaliteter med bjergkunst i Skandinavien.

Et oversigtbillede af kendte lokaliteter med bjergkunst i det nuværende Norge, Sverige og Finland. De røde prikker på kortet viser lokaliteter med hellemalerier dateret som hørende til den skandinaviske stenalder. Efter Gjerde 2010, s.178.

