

Kidane Fanta Gebremariam, Daniela Pawel og Heidrun Steberggløkken

Laboratorieforsøk og testforsøk for fjerning av maling på helleristningsfeltene Hell I, Stjørdal kommune, og Bardal I, Steinkjer kommune, Nord-Trøndelag

**NTNU Vitenskapsmuseet
arkeologisk rapport 2016-9**



NTNU Vitenskapsmuseet arkeologisk rapport 2016:9

Kidane Fanta Gebremariam, Daniela Pawel og Heidrun Stebergløkken

Laboratorieforsøk og testforsøk for fjerning av maling på helleristningsfeltene Hell I, Stjørdal kommune, og Bardal I, Steinkjer kommune, Nord-Trøndelag.

NTNU Vitenskapsmuseet arkeologisk rapport

Dette er en elektronisk serie fra 2014. Serien er ikke periodisk, og antall nummer varierer per år. Rapportserien benyttes ved endelig rapportering fra prosjekter eller utredninger, der det også forutsettes en mer grundig faglig bearbeidelse.

Tidligere utgivelser: <http://www.ntnu.no/vitenskapsmuseet/publikasjoner>

Referanse

Gebremariam, K. F., Pawel, D. og Stebergløkken, H. 2016: NTNU Vitenskapsmuseet arkeologisk rapport 2016/9. Laboratorieforsøk og testforsøk for fjerning av maling på helleristningsfeltene Hell I, Stjørdal kommune, og Bardal I, Steinkjer kommune, Nord-Trøndelag.

Trondheim, desember 2016.

Utgiver

NTNU Vitenskapsmuseet
Seksjon for arkeologi og kulturhistorie
7491 Trondheim
Telefon: 73 59 21 16/73 59 21 45
e-post: post@vm.ntnu.no

Ansvarlig signatur

Bernt Rundberget (seksjonsleder)

Kvalitetssikret av

Ellen Grav Ellingsen (serieredaktør)

Publiseringstype

Digitalt dokument (pdf)

Forsidefoto

Feltarbeid på Bardal. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

www.ntnu.no/vitenskapsmuseet

ISBN 978-82-8322-083-4
ISSN 2387-3965

Sammendrag

Gebremariam, K. F., Pawel, D. og Stebergløkken, H. 2016: NTNU Vitenskapsmuseet arkeologisk rapport 2016/9. Laboratorieforsøk og testforsøk for fjerning av maling på helleristningsfeltene Hell I, Stjørdal kommune, og Bardal I, Steinkjer kommune, Nord-Trøndelag.

Rapporten omhandler analysearbeid, laboratorietester og feltarbeid knyttet til malingsfjerning på de oppmalte helleristningsfeltene Hell I og Bardal I i Nord-Trøndelag. Dette har vært en arbeidsprosess som har som mål å kunne konstruere en løsemiddelgel tilpasset malingen på Hell og Bardal, som ikke påvirker eller skader berget. Dette har krevd omfattende testing av malingens sammensetting og analyser av bergarten. Videre ble det gjort et feltarbeid der løsemiddelgelen har blitt testet.

Nøkkelord: bergkunst – helleristninger – malingsfjerning – Hell – Bardal – Nord-Trøndelag

Gebremariam, K. F., Pawel, D. og Stebergløkken, H., NTNU Vitenskapsmuseet, Seksjon for arkeologi og kulturhistorie, NO-7491 Trondheim

Summary

Gebremariam, K. F., Pawel, D. og Stebergløkken, H. 2016: NTNU Vitenskapsmuseet arkeologisk rapport 2016/9. Laboratorieforsøk og testforsøk for fjerning av maling på helleristningsfeltene Hell I, Stjørdal kommune, og Bardal I, Steinkjer kommune, Nord-Trøndelag.

The report discusses the analysis, laboratory tests and fieldwork related to the paint removal on the rock art at Hell I and Bardal in Nord-Trøndelag. This work aims to construct a solvent gel custom-made to the paint on Hell and Bardal, which does not affect or damage the rock surface. This has required extensive testing of the paint composition and analysis of rock. The report also includes the fieldwork, in which solvent-gel has been tested.

Key words: rock art – paint removal – Hell – Bardal – Nord-Trøndelag

Gebremariam, K. F., Pawel, D. og Stebergløkken, H., NTNU University Museum, Department of Cultural History, NO-7491 Trondheim

Arkivreferanser

Journalnummer (ePhorte)
Fotonr

2015/20529
Da 61134

Bardal

AskeladdenID
Fylke
Kommune
Gårdsnummer
Gårdsnavn
Lokalitet
Anlegg
Datering

73347
Nord-Trøndelag
Steinkjer
464/1, 464/6
Bardal
Bardal I (A + B)
Bergkunst
Steinalder/bronsealder

Hell

AskeladdenID
Fylke
Kommune
Gårdsnummer
Gårdsnavn
Lokalitet
Anlegg
Datering

37071
Nord-Trøndelag
Stjørdal
162/30, 162/69
Hell nordre
Hell I (A + B)
Bergkunst
Steinalder

Innhold

Sammendrag	3
Summary	4
Arkivreferanser	5
Figurliste	6
Innhold	7
1. Innledning	8
2. Laboratorieanalyser og malingsfjerningsforsøk	9
2.1. Tid, deltagere	9
2.2. Problemstillinger.....	10
2.3. Metode	10
2.4. Dokumentasjon	10
Fase 1 Laboratorieforsøk	11
3. Arkiv informasjon om geologi og oppmaling	12
3.1. Hell lokalitet I, felt A og B	12
3.2. Bardal lokalitet I, felt A og B.....	13
4. Laboratorietests med forskjellige løsemiddelblandinger	15
4.1. Maling fra lokalitet Bardal.....	15
4.2. Stein fra lokalitetene Bardal og Hell.....	19
5. Resultatene fra de kjemiske analysene	22
6. Gel-konstruksjon av utvalgte løsemiddelblandinger	24
Fase 2 Feltarbeid.....	25
7. Malingsfjerningsforsøk.....	26
8. Oppsummering	39
9. Fotoliste	40
Vedlegg: Kjemisk analyserapport.....	42

Figurliste

<i>Figur 1 Hell I, felt B, figur 15 med to forskjellige gul malinger og et lag med rød maling.</i>	<i>13</i>
<i>Figur 2 Forsøk med røde og gule malingspartikkel i de forskjellige løsemiddelblandingerne og Abbeizsalbe.</i>	<i>19</i>
<i>Figur 3 Forsøk med løsemiddel på stein fra lokaliteten i Bardal etter en time</i>	<i>20</i>
<i>Figur 4 Forsøk med løsemiddel nr. 10 og Abbeizsalbe på stein fra lokaliteten i Bardal etter en time</i>	<i>20</i>
<i>Figur 5 Forsøk med løsemiddel på stein fra lokaliteten i Hell etter en time.....</i>	<i>20</i>
<i>Figur 6 Forsøk med løsemiddel nr. 10 og Abbeizsalbe på stein fra lokaliteten i Hell etter en time</i>	<i>21</i>
<i>Figur 7 Hærverk fra helleristningslokalitet Hell, nedenfor felt B, relativ dype linjer rissete med skarp gjenstand. Oppdaget 16. September 2016.....</i>	<i>26</i>
<i>Figur 8 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 17 med dokumentasjon av test områdene.</i>	<i>27</i>
<i>Figur 9 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figurene 15-17 med dokumentasjon av test områdene</i>	<i>27</i>
<i>Figur 10 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 15, før feltarbeid.</i>	<i>28</i>
<i>Figur 11 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 17, før feltarbeid.</i>	<i>28</i>
<i>Figur 12 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figurene 15-17, etter rengjøring med vann og utførte malingsfjerningstestene.....</i>	<i>30</i>
<i>Figur 13 Båtfigur med alger over rester av rød maling. De første to båt-strekkene er rensset fra algene.</i>	<i>31</i>
<i>Figur 14 Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av noen test områder.</i>	<i>32</i>
<i>Figur 15 Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av noen test områder.</i>	<i>32</i>
<i>Figur 16 Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av test område nr. 10.</i>	<i>33</i>
<i>Figur 17 Test nummer 4 med løsemiddelgel på okergul maling.....</i>	<i>34</i>
<i>Figur 18 Test nummer 4 etter vaskeprosessen.</i>	<i>35</i>
<i>Figur 19 Test nummer 9 med løsemiddelgel på rød maling.</i>	<i>36</i>
<i>Figur 20 Test nummer 9 etter vaskeprosessen.</i>	<i>36</i>
<i>Figur 21 Hærverk fra helleristningslokalitet Hell, felt B, rød maling er vokskritt fra September 2016</i>	<i>38</i>

1. Innledning

Helleristningslokalitetene Bardal I og Hell I har begge blitt malt opp flere ganger gjennom historien, uten å nødvendigvis fjerne gammel maling før ny ble påført. Denne malingen er nå i ferd med å flake av og fremstår i varierende forvitningsgrad. Situasjonen er både skjemmende for bergkunstfeltet, men også potensielt skadelig dersom malingen skulle løsne og ta med seg små steinkorn fra berget. Det er også vanskelig slik situasjonen er i dag, å gjøre detaljstudier av huggespor for å studere teknikk og regelmessighet i hvordan bergkunsten er hugd på grunn av alle malingslagene. Gjennom dette prosjektet var det derfor viktig å finne en måte å fjerne malingen på uten å skade berget. Prosjektet var derfor todelt; med et analysearbeid våren 2016, fase 1, for å finne de kjemiske løsemidlene som kunne løse opp bindemidlene i de ulike malingene, og som også ikke reagerte kjemisk med bergarten. Fase 2 i prosjektet var å prøve ut løsemiddelet som ble komponert som gel på mindre områder på bergene.

Helleristingene på Bardal består av både veideristninger og jordbruksristninger, og utgjør med sine ca. 400 figurer et av de største feltene med bergkunst i Norge. I gruppen av veideristninger dominerer hjortedyr, men vi finner også en bjørn, en 6 meter lang hval og sjøfugl på feltet. Blant jordbruksristningene dominerer båtfigurene. I tillegg er det hugget ut hester, spiralfigurer og skålgroper. Bardal A består av felt I og felt II.

Veideristningene på Hell ligger på Steinmohaugen, som i steinalderen har vært en liten holme. Ristningene skiller seg fra mange andre ristninger tilhørende samme gruppe ved å være skåret inn i berget. På bergflata, som er nesten vertikal, kan vi se to store figurer av rein samt et geometrisk mønster. På en liten flate nedenfor er det skåret inn 11 mindre dyrefigurer, også der rein. Hell I består av felt A og B.

Ristningene på begge felt er malt opp i flere omganger og med ulike farger.

2. Laboratorieanalyser og malingsfjerningsforsøk

Under feltarbeid i 2015 ble det tatt noen små prøver fra steiner og malingslag fra helleristningslokalitetene Bardal I og Hell I (Pawel og Henriksen 2015). Steinprøver ble samlet inn rundt lokalitetene, mens malingslagprøver er tatt ut av ristningssporene. Målet var å påvise bergets sammensetning og innholdsstoffene i malingen. Laboratorieanalyser (fase 1) kan identifisere bindemiddelene og tilleggsstoffer i malingen som for eksempel sikkativer (midler som øker tørkeegenskaper til oljemaling). Løsemiddel eller løsemiddelblandinger ble deretter tilpasset slik at malingsfjerningsprosessen går raskest mulig. Det er spesielt viktig at løsemidlene ikke skader berget og ristningssporene. Steinanalysene er derfor helt avgjørende for å finne en sikker malingsfjerningsmetode.

2.1. Tid, deltagere

Fase 1 Laboratorieforsøk

Laboratorieforsøk og analysene ble utført over 8 dager på laboratoriet ved NTNU Vitenskapsmuseet og 2 dager på kontor, med to deltagere: Kidane Fanta Gebremariam (kjemiker) og Daniela Pawel (malerikonservator). Heidrun Stebergløkken, prosjektleder for Bevaringsprogrammet for bergkunst (BERG) organiserte arbeidet. Kidane Fanta Gebremariam var innleid i to uker fra Universitetsmuseum Stavanger. Heidrun Stebergløkken og Daniela Pawel er begge ansatt ved NTNU Vitenskapsmuseet. Arbeidet ble utført mellom den 13. og 30. juni 2016.

Daniela Pawel gjorde forberedelsen til høstens feltarbeid med å utvikle løsemiddelblandingen til en gel. I alt tok dette 20 timer.

Fase 2 Feltarbeid

Feltarbeid ble delt opp i to tidsrom med to forskjellige team.

Fredag den 16.09.2016 gjennomførte og dokumenterte malerikonservatorene Izabela Rzadeczka-Juga og Daniela Pawel (NTNU Vitenskapsmuseet) malingsfjerningsforsøk ved felt B av helleristningslokalitet Hell. På samme dagen ble det oppdaget og rapportert hærverk på bergflaten rett nedenfor felt B.

Fra mandag den 19. til tirsdag den 20. September 2016 jobbet Kidane Fanta Gebremariam og Daniela Pawel med malingsfjerningsforsøk på helleristningsfelt Bardal.

Onsdag den 21.09.2016 dro Kidane Fanta Gebremariam og Daniela Pawel til helleristningsfeltet Hell. Dessverre ble det oppdaget nytt hærverk igjen. De planlagte malingsfjerningsforsøkene kunne ikke gjennomføres og hærverket ble dokumentert og rapportert.

2.2. Problemstillinger

Begge helleristningslokaliteter har blitt oppmalt med flere ganger i forskjellige farger. Oppmalingene har foregått over mange år. I dag fremstår oppmalingen sjenerende, fordi malingen har forskjellige fargetoner, flasser av fra berget og fremhever bare en mindre del av figurene. Mange av figurene er bare delvis oppmalt, og følger ikke huggesporene like presist alle steder. Et mulig løsemiddel eller løsemiddelblanding måtte dermed kunne fjerne oppmalingene uten å ha en negativ virkning på berget. Samtidig må løsemiddelet modifiseres slik at det forble liggende på malingen selv om bergflaten er tilnærmet vertikal (Hell A).

På de oppmalte helleristningene måtte dermed løsemiddelblandingene appliseres som en gel. Flytende løsemiddel vil nemlig renne nedover berget uten at de virker lenge nok inn på malingen. I tillegg vil løsemidlene fordampe raskt utendørs og mister dermed sin virkning. Løsemiddel fortykket i gel-form minker fordampningen. Den andre fordelene er at løsemiddelblandingene i gel-form kan appliseres nærmest vertikalt på bergflaten.

2.3. Metode

Kidane Fanta Gebremariam utførte analyser med Fouriertransformerende infrarød spektroskopi (FTIR), røntgenfluorescens spektroskopi (XRF), røntgendiffraksjon (XRD) og elektronmikroskopi-energidispersibel spektrometri (SEM-EDS). XRD og SEM-EDS kunne brukes hos Institutt for materialteknologi ved NTNU. Daniela Pawel utførte løsemiddeltester med malingslagsprøvene. De midlertidige resultatene viste at bindemiddel olje, antagelig linolje, er brukt ved mange av prøvene. Pawel gjennomførte derfor flere omfattende løsemiddeltester med løsemiddelblandinger som er spesielt godt egnet til å fjerne oljemaling. Pawel separerte malingslagene fra prøvene under mikroskop, slik at Kidane Fanta Gebremariam kunne analysere de enkelte malingslagene hver for seg. Dette arbeidet ga detaljert informasjon om malingssammensetning fra de forskjellige lagene. I tillegg ble opplysninger fra begge lokaliteter sjekket opp av Pawel mot dokumentasjonen som finnes i TopArk, Askeladden og dokumentasjonsstandardene. Informasjonen fra arkivet gir ytterligere støtte til analysene av malingslagsprøvene. Dessverre er noen av oppmalingene ikke dokumentert og resultatene fra analysene er her de eneste kildene for malingens sammensetning.

2.4. Dokumentasjon

Gjennomgang av arkivmaterialet, løsemiddeltestene og deres resultater blir beskrevet i denne rapporten. Løsemiddeltestene kunne bare gjennomføres med malingslagsprøver fra Bardal I. Prøvemateriale fra Hell I var for lite til å gjøre løsemiddeltestene. I tillegg ble steinprøvene (uten maling) fra Bardal og Hell testet på løsemiddelblandingene og Abbeizsalben (løsemiddelgel brukt ved Alta-prosjektet).

En omfattende analyserapport fra de kjemiske analysene følger denne rapporten som vedlegg.

Fase 1 Laboratorieforsøk

3. Arkiv informasjon om geologi og oppmaling

3.1. Hell lokalitet I, felt A og B

Geologi:

Den 2. mars 1981 tok det geologiske institutt ved NTNU i Trondheim en bergartsprøve fra lokaliteten Hell (ID 73071). Resultat av steinanalysen ble beskrevet som at hovedmaterialene er kvarts, kalkspat og muskovitt, med mindre mengder av feltspat (plagioklas) og kloritt. Kalkspaten er oppløst og har forsvunnet i forvitringssonen med dannelse av en porøs struktur, og det observeres en brunfarging fra jernutfellinger. Steinen er skifrig, kalkrik og finkornet.

12. oktober 2000 undersøkte Richard Binns steinen fra lokaliteten Hell (ID 73071). Binns observerer utpreget grusforvitring, slitasje fra tråkk på berget og sprekker som er tilknyttet bergets lagdeling og foliasjon. Steinen beskriver Binns som blandet bergart bestående av kalkholdig skifer og sandstein. Steinfargen er grå, skifrig og med en kornstruktur fra fin til middels store korn. Ristingene forekommer stort sett på sandsteinbenkene, i en bergart som veksler hurtig mellom fyllitisk skifer, sandsteinlinser og sandsteinslag.

Oppmaling:

Før **17.06.1967** (TopArk 007324): Kristen Mo gjennomførte oppmaling av de to store reinsfigurene med blå maling.

28.06.1967 (TopArk 007324): Kristen Mo prøvde å fjerne den blåfargede oppmaling med lynol og lakkfjerner, men uten hell.

30.06.1967 (TopArk 007324): Kristen Mo og en venn gjennomførte oppmaling av felt A med gul maling. Under oppmalingen var det regnvær og felt B kunne ikke males samtidig.

03.07.1967 (TopArk 007324): Kristen Mo og en venn malte helleristingene fra felt B og ga felt A et annet strøk med gul maling.

04.07.1967 (TopArk 007324): Kristen Mo og en venn malte helleristingene fra felt B for andre gang med gul maling. To strøk var nødvendig for å dekke over blå maling fra reinsdyrene. Samtidig fikk skoleelev Knut Hoas rester av gul malingen og to pensler for å oppfriske oppmalingene etter behov.

Etter 1967 finnes ingen informasjon i arkivet om oppmaling av helleristingene ved Hell. På lokaliteten er to forskjellige gul malinger synlig og øverst ligger et lag med rød maling.



Figur 1 Hell I, felt B, figur 15 med to forskjellig gul malinger og et lag med rød maling. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

Blå maling fra 17.06.1967 er ikke lenger synlig, men det var ikke mulig å ta ut prøver fra et av de to reinsdyrfigurene. Begge reinsdyrfigurene er for høyt opp på bergveggen.

Rengjøring:

I «Bardal Bergkunst Dokumentasjonsstandard 1997» står det at Kalle Sognes brukte natriumklorfenolat til å vaske helleristningene to ganger for å fjerne sopp og alger. I dag er det fortsatt synlig at berget har mindre vegetasjon ved området med helleristningene. Rett over felt A og ved begge sidene vokser mye mikro- og makrovegetasjon. Fra denne vegetasjonen renner næringsrikt vann over helleristningene som gir næring til lav, mose og alger ved ristningssporene.

3.2. Bardal lokalitet I, felt A og B

Geologi:

Det geologiske institutt ved NTNU i Trondheim tok en bergartsprøve fra lokaliteten Bardal i 1981. Bergarten ble beskrevet som kalkrik, finkornet sandstein. Hovedmineralene er kvarts, muskovitt, kalkspat og noen mindre andeler av kloritt og epidot. Bortsett fra at kalkspaten er oppløst i et tynt lag (omtrent 5mm) mot overflaten, er det ingen mineralogiske variasjoner av betydning (ID 73347).

I Dokumentasjonsstandardens finnes det en geologisk beskrivelse fra Mona Lindstrøm. Lindstrøm beskriver bergarten som kalkspatrik kvartsskifer. På østsiden av feltet ligger

en granatførende lag av kvartsglimmerskifer. Berget er finkornet, relativt massiv og består av kvarts, muskovitt, biotitt, mindre mengder av plagioklas, epidot og granat. Steinen er sterkt foliert med vekslende bånd av kvarts og glimmer. Bergarten på vestsiden av feltet er en kalkspatrik kvartsskifer. Den inneholder kvarts, kalkspat (ca. 25-30 %) med glimmer, kloritt, epidot, plagioklas og opakt mineral. Større korn av kvarts og kalkspat opptrer i bånd eller som avlange korn omgitt av de andre mineralene. I og nær overflaten av bergarten; de øverste 0,5-1 cm, er mineralene mer finkornet og nesten all kalkspat er borte. Denne bergarten er sannsynligvis representativ for selve helleristningsfeltet, der flere uregelmessige hull opptrer i overflaten, noe som kan tyde på forvitring og utvasking av kalk.

Oppmaling:

Før **1955** (TopArk 004632): brevet fra 11.01.1955 nevner at helleristningene er oppmalt og trenger ny overmaling. Antagelig av Kristen R. Möllenus fra Vitenskapsmuseet og malermester Haugset.

11.01.1955 (TopArk 004632): brevskriveren spør om malermester Haugset kan overmale ristningene om våren 1955. Malermester Haugset var med under siste oppmalingen sammen med Kristen R. Möllenus (fra Vitenskapsmuseet) og vet hvordan han skal male ristningene opp.

14.01.1955 (TopArk 004633): svarer Sverre Marstrander fra Vitenskapsmuseet at det ikke skulle være noe i veien for at malermester Haugset utfører ny oppmalingen av helleristningene.

I **1962** (ID 73347 og Skjøtselsplan Bardal I) står at helleristningene ble oppmalt i to forskjellige farger. Steinalder ristningene ble oppmalt i en annen farge enn bronsealder ristningene. Antagelig var det lyse gul og hvit (Rapport Henriksen & Pawel i 2015) som synes fortsatt under den nåværende malingen.

12.10.1971 (TopArk 005302) skrev Karl Erik Förssell brev til Kristen R. Möllenus og klaget over den sjokkerende tilstand av Bardal helleristningene. Förssell besøkte lokaliteten sommeren 1971 og sendte to fotografier sammen med brevet. Fotografiene viser ristningene med kraftig guloker oppmaling. Malingen har rent ned berget under de oppmalte huggesporene. Förssell beskriver denne tilstand som grov skadegjørende og elendig utført. Videre skriver han at dette er utført på ikke vitenskapelig-fagkyndig vis og fremstår slurvete. Sommeren 1972 besøkte Förssell Vitenskapsmuseet og hørte at Bardal helleristningene skulle vaskes og stelles våren/sommeren 1972.

Fra **25.07. til 28.07.1973** (TopArk 005306) ble Bardal helleristningsfeltet delvis oppmalt. Veideristningene ble malt med lyse gul oker maling. Oppmaling av jordbruksristningene ble påbegynt med engelsk rød linoljemaling. Oppmalingene ble gjennomført av Geir Tilseth og Harry Ellingsen.

I **2000 og 2001** (ID 73347 og Skjøtselsplan Bardal I) har Kalle Sognes de fleste ristningene «malt opp» med sprit. Dette antagelig for å fjerne den mørke algevekst fra overflaten av oppmalingene.

4. Laborrietester med forskjellige løsemiddelblandinger

4.1. Maling fra lokalitet Bardal

Forskjellige løsemiddelblandinger er testet for fjerning av oljemaling fra små malingspartikkel fra helleristningslokalitet Bardal

- 1 Stoddard solvent + MEK* + Etanol (20+50+30)
- 2 Stoddard solvent + MEK + Etyl acetat (20+50+30)
- 3 Stoddard solvent + MEK + Etanol + Etyl acetat (10+50+20+20)
- 4 Stoddard solvent + MEK + Etanol + Etyl acetat (50+30+10+10)
- 5 Stoddard solvent + MEK (50+50)

*Methyl Ethyl Keton

Tabell med observasjoner av testene for 1 ml løsemiddelblending med røde malingspartikkel fra Bardal

Tid	1	2	3	4	5
15 minutter	lett farget*	veldig svak farget	lett farget	ikke synlig farget	veldig svak farget
45 minutter	rosa	lett farget	sterk rosa	veldig svak farget	svak farget
45 minutter litt rørt om	litt myk maling som ikke deler seg	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	ikke myk maling som ikke deler seg
1,5 timer	sterk rosa	rosa	sterk rosa	veldig svak farget	rosa
1,5 timer litt rørt om	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	svært lite myk maling som ikke deler seg
3 timer	sterk rosa	brunrosa	sterk rosa	svak farget	Rosa
3 timer litt rørt om	litt myk maling som deler seg lett ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	myk maling som deler seg lett ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek
24 timer	intensiv rosa	rosa med brunlig tone	intensiv rosa	svak rosa	Rosa

* fargevurdering på hvit papir

Løsemiddelblending nummer 1 og 3 antas å egne seg best for å fjerne de røde oppmalingene. Blanding nummer 3 virker å ha litt bedre virkning enn nummer 1.

Tabell med observasjoner av testene for 1 ml løsemiddelblanding med gule malingspartikkel fra Bardal

Tid	1	2	3	4	5
15 minutter	ikke synlig farget*	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget
45 minutter	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget
45 minutter litt rørt om	litt myk maling som ikke deler seg	litt myk maling som ikke deler seg	litt myk maling som ikke deler seg	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	ikke myk maling som deler seg ved eldre sprek
1,5 timer	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget
1,5 timer litt rørt om	litt myk maling som ikke deler seg	litt myk maling som ikke deler seg	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek
3 timer	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget
3 timer litt rørt om	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek	litt myk maling som deler seg ved eldre sprek
24 timer	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget	ikke synlig farget

* kanskje gul maling farger løsemiddelblandinger for svak til å være synlig og de gule malingslagpartiklene er tykkere enn den røde malingen

Det er veldig liten forskjell ved reaksjon av de forskjellige løsemiddelblandinger på de gule malingsprøvene. Mest sannsynlig må løsemiddelblandingen stå litt lenger på gule malingslag.

Ut fra disse resultatene kan man se at rød maling løses bedre med løsemiddelblandinger som inneholder en høyere andel av aromatiske hydrogenkarboner, men trenger også relativt mye tilføring av mer polare løsemidler. De gule malingslagpartikler virker å løses bedre med mindre polare løsemiddel. Derfor blir 3 nye løsemiddelblandinger (nummer 6-8) testet med rød maling og 2 for gul maling (nummer 9+10).

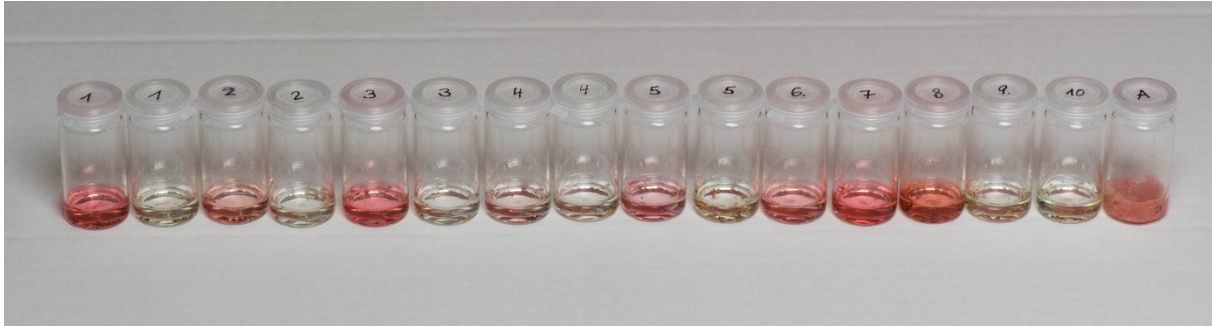
- 6 Stoddard solvent + MEK + Etanol + Etyl acetat (10+50+30+10)
- 7 Toloul + MEK + Etanol + Etyl acetat (10+50+20+20)
- 8 Stoddard solvent + MEK + Etanol + Etyl acetat (5+50+35+10)
- 9 Stoddard solvent + MEK (90+10)
- 10 Stoddard solvent + MEK + Etanol (80+10+10)

Tabell med observasjoner av testene for 1 ml løsemiddelblanding med røde malingspartikkel fra Bardal

Tid	6	7	8
15 minutter	veldig svak rosa farget	lett rosa farget	veldig svak rosa farget
45 minutter	svak rosa farget	rosa farget	svak rosa-brun farget
45 minutter litt rørt om	litt myk maling som deler seg ved eldre sprekker	myk maling som deler seg ved eldre sprekker	litt myk maling som deler seg ved eldre sprekker
1,5 timer	svak rosa farget	sterk rosa farget	rosa-brun farget
1,5 timer litt rørt om	myk maling som deles lett ved eldre sprekker	myk maling som deles lett ved eldre sprekker	myk maling som deles lett ved eldre sprekker
3 timer	svak rosa farget	sterk rosa farget	sterk rosa-brun farget
3 timer litt rørt om	myk maling som deles lett ved eldre sprekker	myk maling som deles lett ved eldre sprekker	myk maling som deles lett ved eldre sprekker

Tabell med observasjoner av testene for 1 ml løsemiddelblanding med gule malingspartikkel fra Bardal

Tid	9	10
15 minutter	ingen synlig fargeforskjell	ingen synlig fargeforskjell
45 minutter	ingen synlig fargeforskjell	ingen synlig fargeforskjell
45 minutter litt rørt om	litt myk maling som deler seg ved eldre sprekker	myk maling som deler seg ved eldre sprekker
1,5 timer	ingen synlig fargeforskjell	ingen synlig fargeforskjell
1,5 timer litt rørt om	litt myk maling som deler seg ved eldre sprekker	myk maling som deler seg ved eldre sprekker
3 timer	ingen synlig fargeforskjell	ingen synlig fargeforskjell
3 timer litt rørt om	myk maling som deler seg lett ved eldre sprekker	myk maling som deler seg lett ved eldre sprekker



Figur 2 Forsøk med røde og gule malingspartikkel i de forskjellige løsemiddelblandingene og Abbeizsalbe

Forsøket viser glassene med røde og gule malingspartikkel i de forskjellige løsemiddelblandingene og Abbeizsalbe. Tallene indikerer hvilken løsemiddelblanding som befinner seg i glassene. Fra nummer 1 til 5 ble først røde malingspartikkel lagt inn i 1 ml løsemiddel og det andre glasset viser resultatet med gule malingspartikkel. Nummer 1 til 5 vises etter 48 timer. Forsøkene 6 til 10 er mer tilpasset etter de foregående testene. Glass 6 til 8 har røde malingspartikkel i løsemiddelet og nummer 9 og 10 er tilpasset de gule malingsprøvene. Nummer 6 til 10 er fotografert etter 24 timer. Rød maling er løst med Abbeizsalben og resultatet vises etter 20 minutt.

Overmalingene av helleristninger i Alta består av oljemaling. Malingslagene kunne løses med Abbeizsalben basert på natriumhydroksid, derfor blir en siste test utført med Abbeizsalben. Etter bare 20 minutter hadde alt av den røde malingspartikkelen fra Bardal løst seg opp i natriumhydroksid blandingen. Dessverre kan denne metoden ikke brukes på grunn av den kalkholdige steinsammensetningen på Bardal og Hell. Natriumhydroksid skal nøytraliseres med sterk syre og syren vil mest sannsynlig løse opp kalken fra bergoverflaten. Eventuelt er det mulig å finne en metode hvor natriumhydroksidet bare fjernes manuelt og etter-renses med vann.

4.2. Stein fra lokalitetene Bardal og Hell

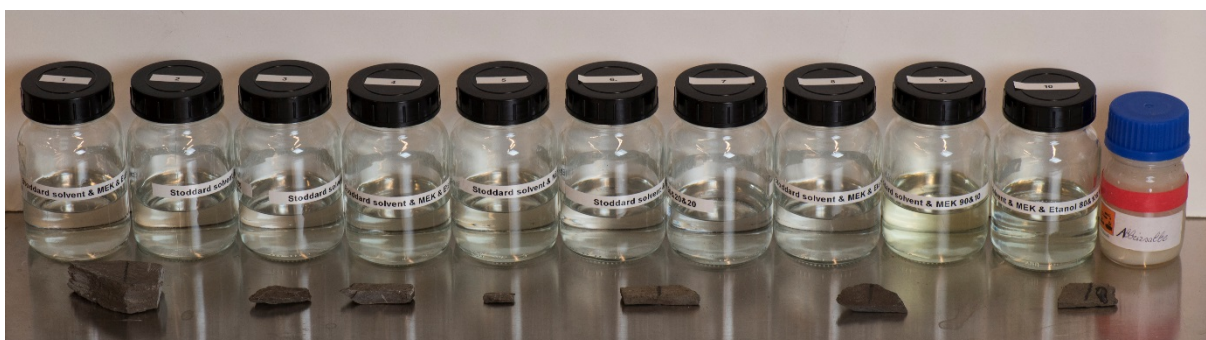
På steinprøver fra begge helleristningslokaliteter i Bardal og Hell ble det testet om bergoverflaten reagerer på de forskjellige løsemiddelblandingene og Abbeizsalben (natriumhydroksid). Testene er utført med omtrent 0,5 ml løsemiddel og innvirkningstid på en time. Abbeizsalben er tørket bort med bomullspinne og vasket med vann etter en time. Ingen negative reaksjoner var synlig og steinene fremstår optisk som før. Området med Abbeizsalben må antagelig kontrolleres gjennom analyser.



Figur 3 Forsøk med løsemiddel på stein fra lokaliteten i Bardal etter en time



Figur 4 Forsøk med løsemiddel nr. 10 og Abbeizsalbe på stein fra lokaliteten i Bardal etter en time



Figur 5 Forsøk med løsemiddel på stein fra lokaliteten i Hell etter en time



Figur 6 Forsøk med løsemiddel nr. 10 og Abbeizsalbe på stein fra lokaliteten i Hell etter en time

Under stereomikroskop under opptil 400x forstørrelser blir det synlig at Abbeizsalben har fjernet det tynne vegetasjonslaget på steinen. Antagelig er også en tynn hinne på steinen angrepet av det alkaliske løsemiddelet. På steinprøven fra Bardal fjernet Abbeizsalben til og med skorpelav. Abbeizsalben er ikke egnet som malingsfjerner for helleristningene på Bardal og Hell. Malingslagene løses fint, men virkningen på steinoverflaten er negativ.

De andre løsemiddelblandinger viser ingen synlig effekt på steinoverflaten.

5. Resultatene fra de kjemiske analysene

Dette delkapittelet er en oppsummering av de kjemiske analysene utført av Kidane Fanta Gebremariam. For fullstendig rapport se vedlegg.

Hell og Bardal er begge oppmalt med ulike typer maling, for det meste utført fra 1960 som arkivmaterialet fra NTNU Vitenskapsmuseet viser (jf. kap. 3). Malingen som ble brukt i ulike perioder er i ferd med å flasse av. For å sikre effektive resultater, er det nødvendig å ha god forståelse for bergmaterialet/bergsammensetningen og ikke minst sammensetningen av malingen som har blitt brukt til oppmaling. Bedre innsikt i steinmaterialets sammensetning, hvordan berget forvitrer, hvilke faktorer som bidrar til en fremskyndet forvitring og mekanismene som er involvert i forandring av mineralkomponenter er avgjørende for å sikre bevaring av bergkunst for fremtidens generasjon.

Selv om hovedfokuset ved arbeidet er å finne egnet løsemiddel (er) for fjerning av maling på Hell og Bardal, er det ikke dette tilstrekkelig. Det er absolutt nødvendig å teste om dette løsemiddelet vil få negative konsekvenser for bergflaten. Denne rapporten dekker undersøkelse utført både på steinprøver og malingsprøver samlet inn fra Bardal og Hell, og kort beskrivelse av prosessen med utvelgelse og testing av løsemidler for fjerning av maling. Steinprøvene og malingsprøvene ble samlet inn i løpet av et feltarbeid som omhandlet prøvetaking i 2015 (Pawel og Henriksen 2015). Siden hovedmålet var å finne bindemiddelet i malingene ble det ikke utført grundige undersøkelse av pigmenter. Likevel er de mest brukte pigmentene i prøvene identifisert gjennomført de kjemiske analysene og rapportert.

En kombinasjon av analytiske teknikker ble anvendt for bestemmelse av sammensetning og struktur av prøvematerialet. De ulike teknikkene var nødvendig med tanke på kompleksiteten og sammensetningen av prøvene. Resultatene er presentert i henhold til hvilke analytiske metoder som ble benyttet. Beskrivelse av prosessen bak utvelgelsen av løsningsmidlet er inkludert sammen med observasjonene av testene som ble utført.

Optical Microscopy (OM), Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF) brukt på konserveringslaben, Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectrometry (ATR-FTIR) og X-ray Diffraction (XRD) ble brukt for å analysere og identifisere steinens oppbygging og karakteristikk. Mens pXRF, OM, SEM-EDS, Micro-FTIR, ATR-FTIR and Py-GC/MS ble brukt til å analysere og identifisere malingens sammensetning.

Gjennom de ulike analytiske metodene er sammensetningen og mikrostrukturene av både steinen og malingen identifisert. Malingen er olje- og alkydbasert og laget av umettede fettsyrer, polyoler og tobasiske syrer ble identifisert. Malingens struktur og noen av pigmentene og tilsetningsstoffer ble også påvist. På begge lokaliteter ser man metamorfe (fyllitt) bergarter som består av kvarts, kloritt og glimmer (muskovitt). Prøvene fra Hell, spesielt de fra foliasjonen (grå og hvite lag), inneholder høye

konsentrasjoner av kalsitt i de lyse lagene. Det gjør de kalsittrike lagene er utsatt for oppløsning i surt miljø.

Utover analyse av malingen og dens sammensetning, ble det utført systematiske tester av malingens evne til oppløsning gjennom forskjellige løsemiddeltester. Dette for å kunne velge passende løsemiddel for effektiv fjerning av maling, men som var skånsom mot berget flate.

6. Gel-konstruksjon av utvalgte løsemiddelblandingene

Etter laboratorieforsøkene ble det tydelig at noen av løsemiddelblandingene egner seg til å mykne og løse opp malingene. Spesielt blanding nummer 1, nummer 7 og nummer 8 viste gode løsemiddel-egenskaper på malingsflakene fra Bardal feltet. Løsemiddelblanding nummer 10 myknet også opp de gule malingsflakene fra Bardal svært godt. Dessverre gir den høye andelen av aromatiske løsemiddel utfordringer med å finne et egnet produkt for konstruksjon av gel til malingsfjerningsforsøk i felt.

Forberedelsen for feltarbeid var gjøre de aktuelle løsemiddelblandingene om til gel. Løsemiddelblandinger nummer 1, 7 og 8 har en relativ stor andel av polare løsemiddel og kunne fortykkes med et produkt som består av hydroksypropylcellulose/celluloseether med handelsnavn Klucel M (fra firma Aqualon, bestilt fra firma Deffner & Johann). Disse løsemiddel sammensetninger ble blandet med Klucel M for kunne konstruere en gel.

Løsemiddelblanding nr. 1: Stoddard solvent + MEK + Etanol (20 + 50 + 30)

Løsemiddelblanding nr. 7: Toluol + MEK + Etanol + Etyl acetat (10 + 50 + 20 + 20)

Løsemiddelblanding nr. 8: Stoddard solvent + MEK + Etanol + Etyl acetat (5 + 50 + 35 + 10)

5 prosent Klucel M røres inn i de utvalgte løsemiddelblandingene og etter noen timer var konsistensen tykk nok til å kunne påføres med pensel eller liten spatel. Samtidig var gelen tykk nok til å ikke gli betydelig nedover en skrå flate.

Dessverre var det ikke mulig å danne gel av løsemiddelblanding nummer 10. Den høye andelen aromatiske løsemiddel gjør at produkter basert på hydroksypropylcellulose, celluloseether eller methylcellulose ikke sveller ikke nok opp. Den vil derfor ikke kunne omdannes til en gel.

Det må presiseres at denne framgangsmåten for å lage løsemiddelgel er spesielt utviklet for bergartene på Hell og Bardal. Viktige kjemiske analyser (jf. kapittel 5 og vedlegg) har blitt utført for å sjekke at løsemidlene ikke er skadelig for berget. Det er derfor ikke nødvendigvis slik at disse gel-typene kan brukes på andre felt med annen steinsammensetting. Kjemiske analyser av berget er derfor like viktig som analysene av malingsammensettingen for utvikling av løsemiddelgel.

Fase 2 Feltarbeid

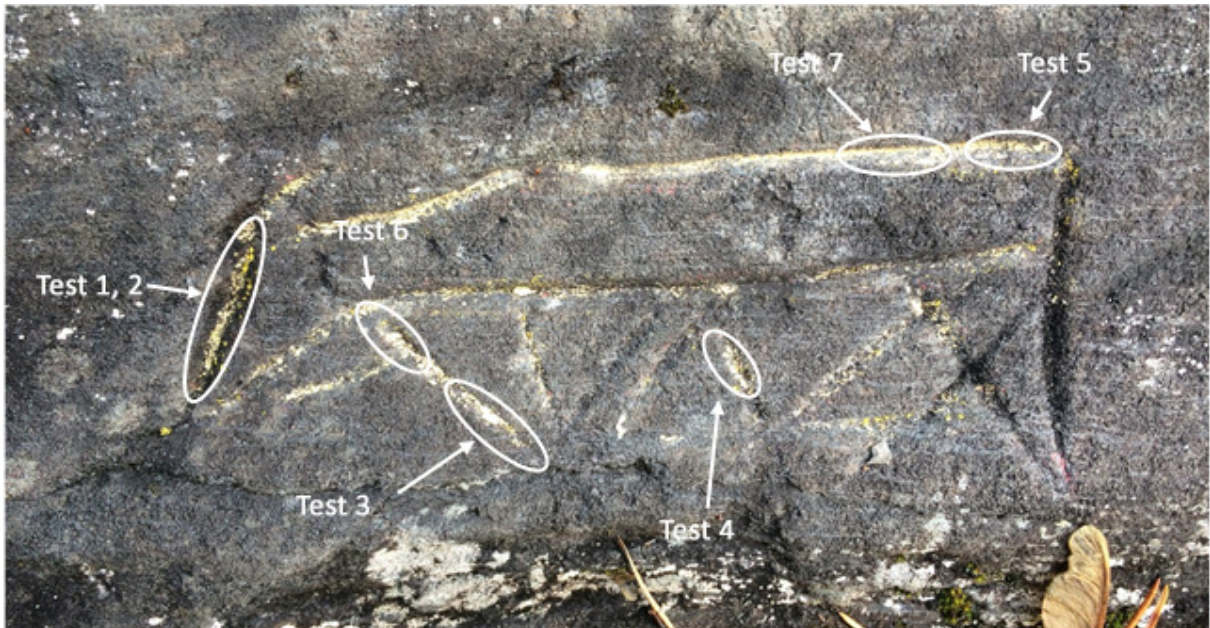
7. Malingsfjerningsforsøk

Fredag den 16.09.2016 gjennomførte og dokumenterte Izabela Rzadeczka-Juga og Daniela Pawel, begge to er malerikonservator ved NTNU-Vitenskapsmuseet, malingsfjerningsforsøk ved felt B av helleristningslokalitet Hell. På samme dagen ble det oppdaget og rapportert hærverk på bergflaten rett nedenfor felt B.

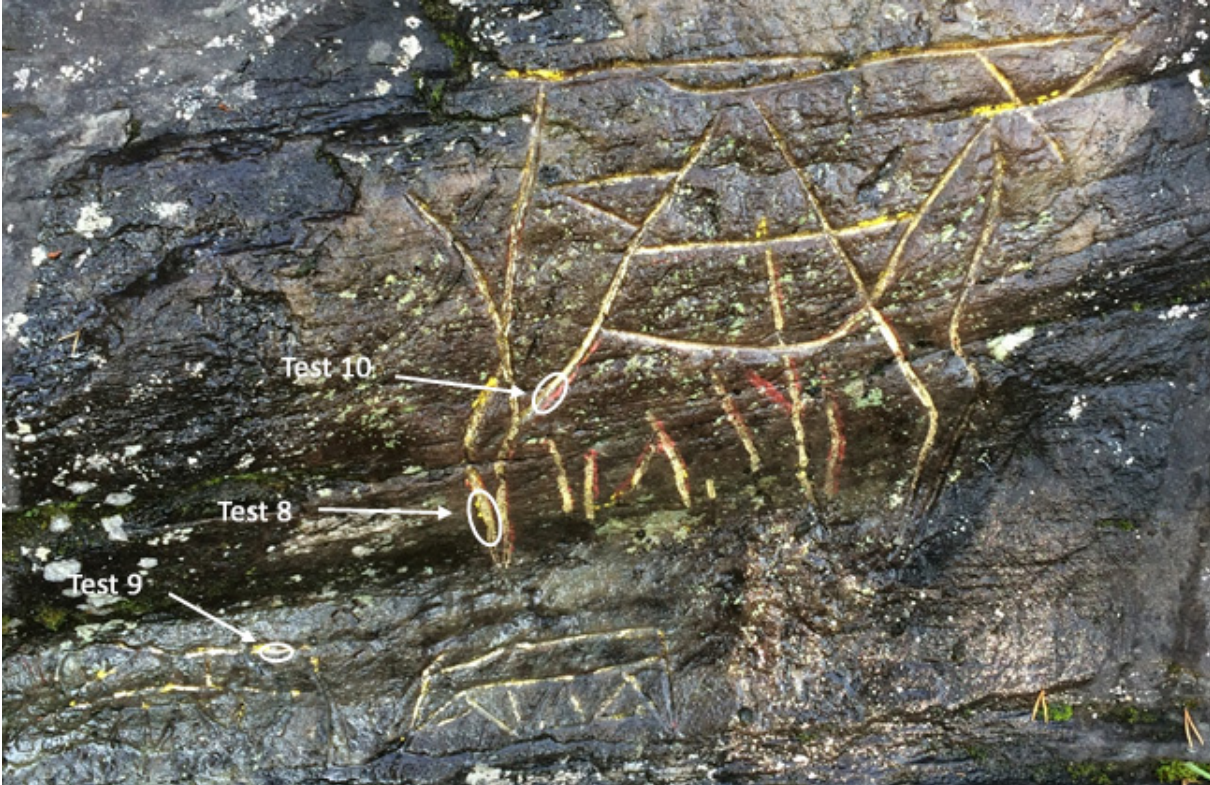


Figur 7 Hærverk fra helleristningslokalitet Hell, nedenfor felt B, relativ dype linjer rissete med skarp gjenstand. Oppdaget 16. September 2016. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

Felt B ble valgt til forsøkene fordi det ligger bedre tilgjengelig og bergflaten er mindre vertikal enn hovedfeltet (felt A). Gelene kunne her påføres og observeres på en enklere måte. Alle tre løsemiddelblandinger i gel-form ble testet ut. Løsemiddelgelene er testet på forskjellige oppmalinger (lysegul, mørkegul og rød), med ulik innvirkningstid, på forskjellig malingslagtykkelse og delvis i to arbeidsomganger. Etter innvirkningstiden var avsluttet ble gelen med den løseste malingen fjernet manuelt med trepinner eller bomullspinner og vasket deretter med mye vann og myk tannbørste for å fjerne alle rester av gelen.



Figur 8 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 17 med dokumentasjon av test områdene. Fotodokumentasjon Izabela Rzadeczka-Juga, NTNU Vitenskapsmuseet



Figur 9 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figurene 15-17 med dokumentasjon av test områdene. Fotodokumentasjon Izabela Rzadeczka-Juga, NTNU Vitenskapsmuseet



Figur 10 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 15, før feltarbeid. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet



Figur 11 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 17, før feltarbeid. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

Løsemiddelgelen nummer 1 er testet på lysegul maling (test 1-5). Selv om feltet ikke er utsatt for direkte sol fordampes løsemidlet veldig raskt i et tynt lag med gel (test 1). Gelen tørket nesten inn etter kun to minutt. På samme område ble derfor testen gjentatt med et tykkere lag gel og 12 minutt virketid (test 2-3). Etter 10 til 12 minutter kunne vi se at malingen tydelig sveller opp. Den ble myk og krøllet seg litt opp ved kantene, men malingen løser seg likevel ikke fullstendig opp i gelen. Etter vaskeprosessen satt fortsatt maling igjen på steinoverflaten (test 2-3). Virketiden ble videre utvidet til 20 minutter (test 4). Gelen ble påført tykt, slik at den ikke skulle fordampe fullstendig i løpet av virketiden. Etter vaskeprosessen lå noe gul maling igjen i ristningssporene.

Siste test med løsemiddelblanding nummer 1 ble utført på et område med to gule malingslag over hverandre (test 5). Mørkegul maling lå her direkte på berget, mens lysegul maling var påført over den mørkegule. Det ble testet med en virketid på 15 minutt. Alt av den lysegule malingen kunne fjernes. Den mørkegule malingen derimot ble ikke fjernet samtidig. Antagelig har løsemiddelet virket bare på det øvre malingslaget, men mistet styrken før det kom til den eldre malingen. Løsemiddelgelen trenger sannsynligvis direkte kontakt med malingen.

Løsemiddelgelen nummer 8 ble testet på gul og rød maling (test 6-9). Virketiden lå på 15-20 minutt. I alle testene fjernet den lysegule malingen seg lettere enn den mørkegule malingen. Bindemiddelet i begge malingene er like og dermed skulle de løses omtrent like godt. Forskjellen i løse-egenskapene kan også her skyldes at løsemiddelgelen virker hovedsakelig på det øverste malingslaget. Antagelig oppnås et bedre resultat hvis man appliserer gelen i to omganger over det samme området, slik at man fjerner lysegul i første og mørkegul i andre arbeidstrinn. Tester på rød maling viser at malingen ble myk og løsnet i store flak, framfor at den løser seg opp i løsemiddelgelen. De myke malingsflakene kan da lett tas opp sammen med gelen. Den øvre delen av malingslaget har direkte kontakt med løsemiddel og myknes sterkere enn de nedre områder av malingen som ligger mot steinoverflaten.

En siste test (test 10) ble gjennomført med løsemiddelgel nummer 7 og 20 minutt innvirkningstid. Gelen ble påført over et område med 3 forskjellige malingslag (lysegul, mørkegul og rød). Ingen av malingslagene ble fullstendig borte etter fjerning av gelen og vaskeprosessen var avsluttet.



Figur 12 Helleristningslokalitet Hell, felt B, figurene 15-17, etter rengjøring med vann og utførte malingsfjerningstestene. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

Konklusjonen på malingsfjerningsforsøkene på Hell blir dermed at alle de tre forskjellige løsemiddelgelene sveller og mykner oppmalingene. Malingen løser seg ikke fullstendig opp i gelen, men mykner. Rød maling løsner imidlertid i flak. Virketid under 15 minutt har mindre effekt, mens ved virketid over 20 minutt tørker gelen inn. Etter kun én malingsfjerningsrunde var det fortsatt malingslagrester i helleristningsfigurene. I tilfeller hvor flere malingslag ligger over hverandre myknes det øvre laget mest. Enten må prosessen gjentas flere ganger, eller så må man finne en mer effektiv måte å etterrengjøre helleristningssporene. Valg av et sterkere løsemiddel er ikke til å anbefale på grunn av mulige skader på steinen. Forsøkene denne dagen tydet på at blanding nummer 8 virket mest tilfredsstillende, men forskjellene er små.

Under malingsfjerningen ble det tydelig at alger og mikrovegetasjon i helleristningssporene delvis dekket over oppmalingene. Løsemiddelgelene fjernet både alger og mikrovegetasjon og lar malingslagrester komme bedre frem. Under feltarbeidet ble noen figurer fra felt B renset med vann og myk tannbørste (figurene 15-17). Dette resulterte i bedre synliggjøring av langt flere malingslag enn tidligere forventet. En grundig rengjøring av helleristningslokalitet Hell må derfor være første skritt i malingsfjerningsprosessen. Fjerning av alger og mikrovegetasjon vil bevare berget og dermed ristningene bedre for nedbrytningsprosesser. Mikrovegetasjonen trekker næring fra både malingen og steinen.

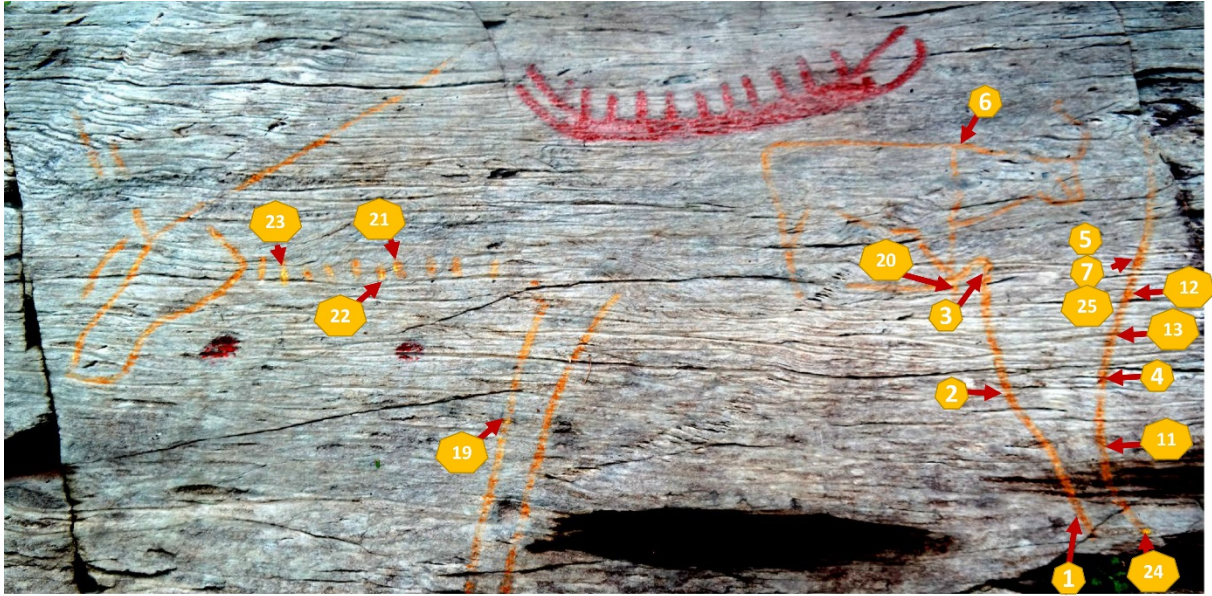
Fra mandag den 19. til tirsdag den 20. September 2016 jobbet Kidane Fanta Gebremariam og Daniela Pawel med malingsfjerningsforsøk på helleristningsfeltet Bardal.

Bardal ligger mer åpent til og er dermed mer utsatt for sollys. I tillegg har berget her blitt rensset og vintertildekket i mange år. Derfor finnes det mindre alger og mikrovegetasjon på denne lokaliteten. Her ble det tydelig at den røde malingen gir næring til alger, fordi de røde malingslagene var dekket med alger. Rengjøringstester viser imidlertid at algene lett kan fjernes med 50% etanol i vann og myk tannbørste.

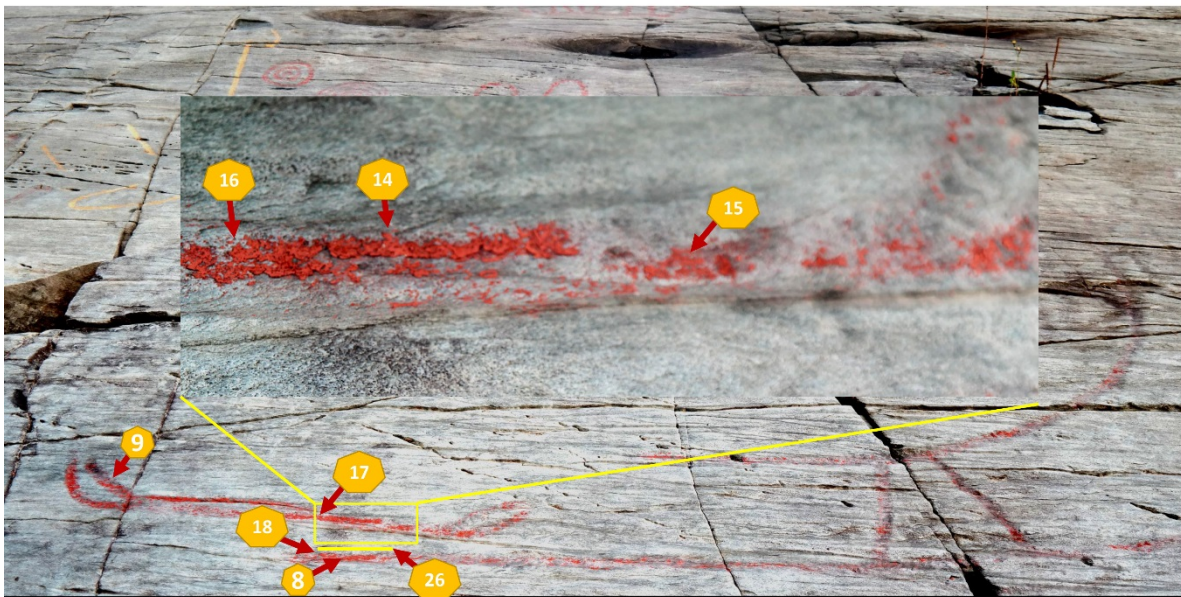


Figur 13 Båtfigur med alger over rester av rød maling. De første to båt-strekkene er rensset fra algene. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

Malingsfjerningsforsøkene her ble konsentrert på den nedre høyre delen av helleristningsfeltet. Fjerning av gule malingslag ble testet ved den store elgen. Forsøkene for fjerning av rød maling ble gjennomført ved båtfiguren over elgen og ved båtene litt lenger til høyre nedenfor bakfoten til bjørnen (se figur 14).



Figur 14 Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av noen test områder. Fotodokumentasjon: Kidane Fanta Gebremariam, Universitetsmuseet i Stavanger



Figur 15 Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av noen test områder. Fotodokumentasjon: Kidane Fanta Gebremariam, Universitetsmuseet i Stavanger



Figur 16 Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av test område nr. 10. Fotodokumentasjon: Kidane Fanta Gebremariam, Universitetsmuseet i Stavanger

Til malingsfjerningsforsøkene på Bardal ble løsemiddelgelene nummer 1, 7 og 8 testet. I tillegg ble løsemiddelblandingene nummer 9 og 10 testet med bomullspinner direkte på oppmalingene. De siste to løsemidlene ble testet på grunn av deres høye innhold av aromatiske løsemidler (Stoddard solvent), noe som myknet malingen godt opp under laboratorietestene. I felt hadde blanding nummer 9 ingen synlig effekt, men blanding nummer 10 fjernet litt maling. Ingen av de to blandingene kunne bindes som gel og derfor kunne ingen av dem virke på malingen over lengere tid. I dokumentasjonen beskrives disse testområdene med nummer 11 og 12 for gul maling. Test nummer 17 og 18 viser til forsøkene på rød maling og nummer 22 og 23 markerer forsøksområder for lysegul maling. Ingen av disse forsøkene hadde en tilfredsstillende effekt. Test nummer 11, 17 og 22 henviser til løsemiddelblanding nummer 9.

Løsemiddelgelen nummer 8 hadde marginal best effekt ved fjerning av oppmalingen på helleristningslokalitet Hell. Malingsfjerningsforsøkene ved Bardal begynte dermed med gel nummer 8 på okergul maling (test område 1-3). Innvirkningstiden økte fra 10, 15 og til 20 minutt. Først etter 20 minutt var malingen veldig myk og delvis oppløst i gelen. Under fjerning av gelen ble den myke malingen bare delvis tatt opp, derfor ble områdene etterrenset med bomullspinne dynket i samme løsemiddelblanding. Med denne metoden kunne langt mer av malingen tas opp fra steinoverflaten. Rengjøringsprosessen med mye vann og myk tannbørste avsluttet forsøkene.

Ved de etterfølgende forsøkene med gel ble innvirkningstiden satt til 15-20 minutt. Løsemiddelgelen nummer 7 ble testet på samme okergul maling, både med 15 og 20 minutt (test områder 4-5). Denne løsemiddelblanding virket mye bedre enn nummer 8. Malingen myknet og løste seg i mindre flak som lot seg godt fjerne med gelen. Rengjøring med bomullspinne og samme løsemiddel tok opp neste alt av den oppmyknede malingen. Etter rensing med vann var kun noen rester av malingen igjen. Testområde nummer 5 viste veldig god effekt og alt av den okergule malingen ble

fjernet, mens den lysegule malingen under det okergule var igjen på steinen. Antagelig virker løsemiddelblandingen ikke dypt nok og reagerer mest med det øvre malingslaget også her.



Figur 17 Test nummer 4 med løsemiddelgel på okergul maling. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet



Figur 18 Test nummer 4 etter vaskeprosessen. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

Ved testområde nummer 6 ble løsemiddelgel nummer 1 påført med 15 minutt virketid. Effekten var mindre enn ved løsemiddelgel nummer 7. Testene nummer 7-10 gjennomføres med løsemiddelgel nummer 7 som virker å være best egnet. Den første testen ble påført over det tidligere rensete området nummer 5. Her ble det forsøkt å fjerne den lysegule malingen, men noe malingslagrester ble igjen i porene av berget også etter andre arbeidstrinn. De andre tre testene (test områder 8-10) ble utført på rød maling fra båtfigurene med 20 minutters virketid. Mindre flak med myk rød maling kunne løftes opp med en spiss trepinne sammen med gelen. Når steinoverflaten var mer porøs ble mer maling igjen i helleristningsfurene. Test nummer 10 hadde hvit maling under rød maling, her kunne bare den røde malingen fjernes, mens den hvite malingen virket uforandret og lite myk.



Figur 19 Test nummer 9 med løsemiddelgel på rød maling. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet



Figur 20 Test nummer 9 etter vaskeprosessen. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

Ved testområde nummer 13 ble gul maling fjernet med løsemiddelgel nummer 7. Både på rød og gul maling virket denne løsemiddelblanding veldig bra, men fjernet ikke alt av malingen fra porene i berget.

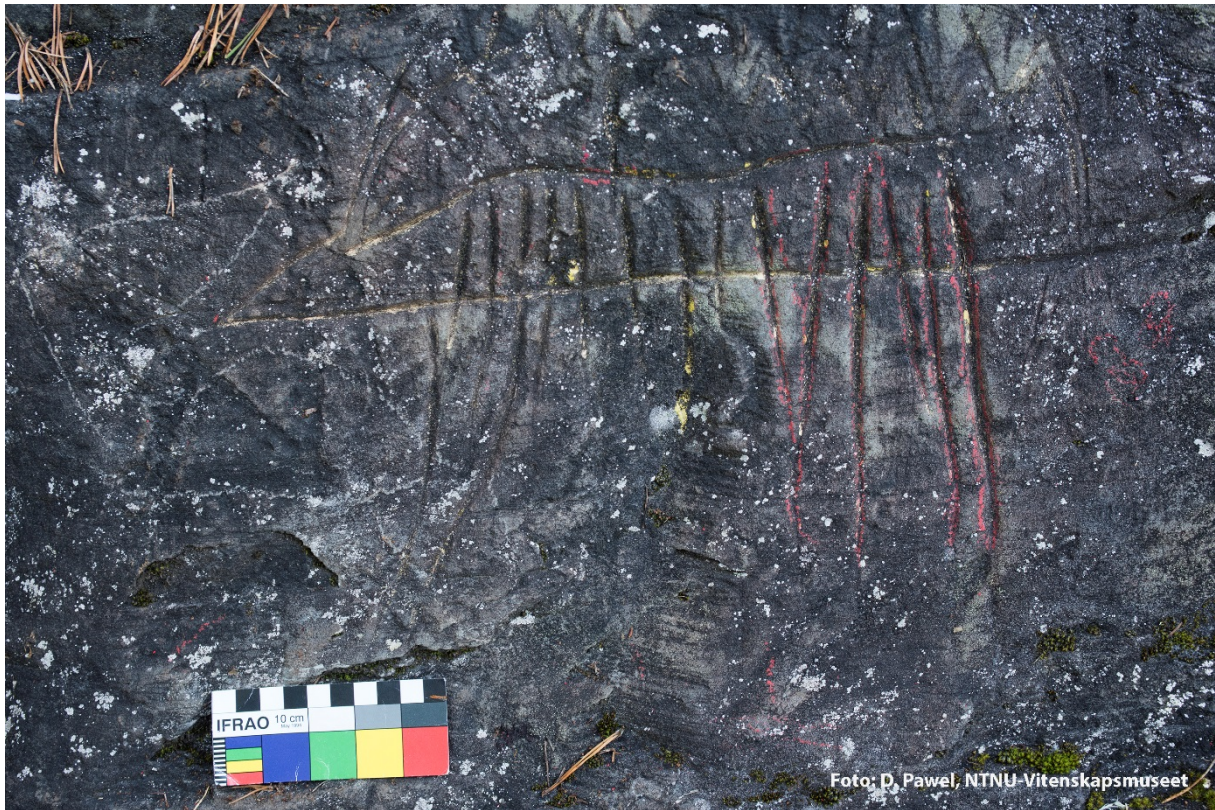
Løsemiddelblanding nummer 1 var mindre effektiv på rød maling (test område 14), mens den virket bedre på gul maling (test område 20). Rød maling uten hvit maling som første malingslag fjernes mest effektivt med løsemiddelgel nummer 7 og litt mindre effektivt med løsemiddelgel nummer 8 (test område 15-16).

På testområdene 19-21 ble det gjennomført forsøk med de tre løsemiddelblandingene uten Klucel M, men på bomullspinne. På lysegul maling skulle det testes om løsemidlene hadde god effekt selv uten lengre innvirkningstid. Alle løsemiddelblandingene virket på malingen. Hvor malingen hadde mindre godt feste til berget ble faktisk nesten alt fjernet med bomullspinner.

Løsemiddelgel nummer 7 ble testet i de siste tre forsøkene. Ved test område 24 appliseres gelen på lysegul maling. Etter 20 minutt virketid kunne det meste av malingen fjernes med trepinne og etterfølgende med løsemiddelet på bomullspinne. Likevel står noe malingslagrester igjen. Test nummer 25 ble utført over et område hvor et lag med gul maling ble fjernet i to arbeidstrinn (test 5 og 7) tidligere. Dessverre var det tredje arbeidstrinnet heller ikke nok til å fjerne absolutt alt av malingen. Under forsøket kom sola rett på berget og steinen var veldig varm. Antagelig har løsemiddelet fordampet før den kunne virke på malingen. Ved rengjøringsprosessen med vann og tannbørste dannet det seg skum og tok lengre tid enn før. Oppvarmet bergflate og sol virker ugunstig på malingsfjerning.

Det siste forsøket med nummer 26 i fotodokumentasjon var omtrent 20 centimeter langt. Her skulle det testes hvordan gel nummer 7 oppførte seg under en mer realistisk malingsfjerningsprosess. Været ga dessverre utfordringer og gel-filmen tørket opp etter bare 7 minutt. Gelen ble fjernet med en gang, test-området var litt for stort. Det tok langt tid før den tørkede gelen kunne fjernes fra bergoverflaten. Først ble den fjernet med løsemiddel og etterpå vasket med mye vann og myk tannbørste. Det dannet seg skum også nå, men dette forsvant under rengjøring med vann.

Onsdag den 21. September 2016 skulle malingsfjerningsforsøk fortsette på helleristningsfeltet Hell, men dessverre oppdaget vi igjen hærverk rett ved og i figurene av felt B (vokskritt). Forsøk med løsemiddel og vann ville antagelig ha fjernet hærverk før det ble dokumentert og politianmeldt. Derfor ble det valgt å dokumentere det nye hærverk gjennom fotografier og informere ansatte fra Bergkunstmuseet i Stjørdal og Nord-Trøndelag fylkeskommune. Dagen fortsatte med dokumentasjon på NTNU Vitenskapsmuseet i Trondheim.



Figur 21 Hærverk fra helleristningslokalitet Hell, felt B, rød maling er vokskritt fra September 2016. Foto: Daniela Pawel, NTNU Vitenskapsmuseet

8. Oppsummering

Begge helleristningslokalitetene, Bardal I felt A + B og Hell I felt A + B, fremstår med varierende grad av oppmalte figurer i dag. Oppmalingen er sjenerende og figurene er ikke tydelig synlig. Begge lokalitetene har flere malingslag over hverandre i ristningsfurene. Bergartene er forskjellige ved Bardal og Hell, men det begge har et forholdsvis høyt kalkinnhold.

Tidligere analyser og arkivstudier og analysearbeidet viser at det er olje og akryl som er bindemiddelet i malingen. Ved de oppmalte helleristningene i Hjemmeluft, Alta var bindemiddelet olje og malingsfjerningsmetoden basert på natriumhydroksid og nøytralisering gjennom syre. Dessverre er det ikke mulig å bruke samme metode ved lokalitetene Bardal og Hell. Dette tydeliggjør hvor viktig det er å analysere bergarten så vel som bindemiddelet før man setter i gang malingsfjerning.

Det ble utviklet 3 ulike gel-produkter som ble testet i felt høsten 2016. Utfordringen er at de to lokalitetene er svært forskjellige. Hell har mye skygge og mye mikrovegetasjon på bergflaten. Bardal derimot har en veldig ren flate (pga. årlig tildekking og skjøtselsarbeid) og er veldig eksponert for sol. Dette får derfor konsekvenser for hvor mye rensing som må til før malingsfjerning og ikke minst hvor fort gelen tørker inn og fordamper på feltet.

Hell har i tillegg noen utfordring når det gjelder formidling. Den videre planen er å få til nye skilt, men også jobbe for å få til en liten platting i nedkant av felt B. Dette vil gjøre det enklere for folk å stå å se på bergkunsten, og det vil heller ikke lede folk ut på berget (felt B). Ved en slik platting er det også mulig å leie en liten lift for å utføre malingsfjerningen på felt A. Dette er per i dag ikke mulig.

Gjennom analysene og arbeidet utført i 2016, ser vi at en total malingsfjerning vil måtte ta 2-4 år, avhengig av hvor stort personell og hvilke utfordringer som vil oppstå. På nåværende tidspunkt belager vi oss på å bruke to konservatorer fra NTNU Vitenskapsmuseet på det videre arbeidet. Det er liten erfaring med malingsfjerning på landsbasis, men Daniela Pawel har vært involvert i dette prosjektet og Altaprojektet, og har opparbeidet seg god kompetanse på området. En ytterligere kompetanseheving ved å delta på kurs og/eller konferanser innenfor dette tema hadde vært svært viktig for prosjektets videreføring, og en metodeutvikling vil kunne korte ned tiden av totalfjerning av maling på disse to lokalitetene.

Vår anbefalte videreføring av prosjektet i 2017 er av vi starter med å fjerne hæverket (vokskritt) på Hell og rengjøre bergflaten godt slik at all maling blir synlig. Dette vil involvere et arbeid på to konservatorer i en uke. Når vi da har oversikt over omfanget, vet vi hvordan prosessen kan gå videre på Hell.

Når det gjelder Bardal så er denne bergflaten ren på grunn av skjøtselstiltakene og vi kan begynne med malingsfjerningen med en gang. Dette må imidlertid gjøres i tre trinn. Først fjerning av alger over områder med rød maling, dette forsvinner ikke gjennom skjøtsel. Det neste trinnet er å fjerne de røde oppmalingene. Tredje og siste trinn blir å fjerne den gule oppmalingen, og denne er mer krevende. Et realistisk mål for 2017 er derfor trinn en, og komme godt i gang med trinn to – stipulert til 2 ukers arbeid.

9. Fotoliste

Filnavn	Motiv	LokalitetsID	Fotograf	Opptaksdato
Da_61134_01.tif	Hell I, felt B, figur 15 med to forskjellig gul malinger og et lag med rød maling.	37071	Daniela Pawel	17.09.2016
Da_61134_02.tif	Forsøk med røde og gule malingspartikkel i de forskjellige løsemiddelblandingene og Abbeizsalbe.		Daniela Pawel	22.06.2016
Da_61134_03.tif	Forsøk med løsemiddel på stein fra lokaliteten i Bardal etter en time	73347	Daniela Pawel	28.06.2016
Da_61134_04.tif	Forsøk med løsemiddel nr. 10 og Abbeizsalbe på stein fra lokaliteten i Bardal etter en time	73347	Daniela Pawel	28.06.2016
Da_61134_05.tif	Forsøk med løsemiddel på stein fra lokaliteten i Hell etter en time	37071	Daniela Pawel	28.06.2016
Da_61134_06.tif	Forsøk med løsemiddel nr. 10 og Abbeizsalbe på stein fra lokaliteten i Hell etter en time	37071	Daniela Pawel	28.06.2016
Da_61134_07.tif	Hærverk fra helleristningslokalitet Hell, nedenfor felt B, relativ dype linjer rissete med skarp gjenstand. Oppdaget 16. September 2016	37071	Daniela Pawel	16.09.2016
Da_61134_08.tif	Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 17 med dokumentasjon av test områdene	37071	Izabela Rzadeczka-Juga	16.09.2016
Da_61134_09.tif	Helleristningslokalitet Hell, felt B, figurene 15-17 med dokumentasjon av test områdene.	37071	Izabela Rzadeczka-Juga	16.09.2016
Da_61134_10.tif	Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 15, før feltarbeid	37071	Daniela Pawel	16.09.2016
Da_61134_11.tif	Helleristningslokalitet Hell, felt B, figur 17, før feltarbeid	37071	Daniela Pawel	16.09.2016
Da_61134_12.tif	Helleristningslokalitet Hell, felt B, figurene 15-17, etter rengjøring med vann og utførte malingsfjerningstestene	37071	Daniela Pawel	16.09.2016
Da_61134_13.tif	Båtfigur med alger over rester av rød maling. De første to båt-strekkene er renset fra algene	73347	Daniela Pawel	19.09.2016
Da_61134_14.tif	Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av noen test områder	73347	Kidane Fanta Gebremariam	19.09.2016
Da_61134_15.tif	Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av noen test områder	73347	Kidane Fanta Gebremariam	19.09.2016
Da_61134_16.tif	Helleristningslokalitet Bardal med dokumentasjon av test område nr. 10.	73347	Kidane Fanta Gebremariam	19.09.2016
Da_61134_17.tif	Test nummer 4 med løsemiddelgel på okergul maling	73347	Daniela Pawel	19.09.2016
Da_61134_18.tif	Test nummer 4 etter vaskeprosessen	73347	Daniela Pawel	19.09.2016
Da_61134_19.tif	Test nummer 9 med løsemiddelgel på rød maling	73347	Daniela Pawel	20.09.2016
Da_61134_20.tif	Test nummer 9 etter vaskeprosessen	73347	Daniela Pawel	20.09.2016
Da_61134_21.tif	Hærverk fra helleristningslokalitet Hell, felt B, rød maling er vokskritt fra September 2016	37071	Daniela Pawel	21.09.2016

Referanser:

Lindgaard, E. og Vangen Stuedal, H. NTNU Vitenskapsmuseet. *Skjøtselsplan for helleristningslokalitetene på Bardal, Steinkjer kommune, Nord-Trøndelag Fylkeskommune 2002, revidert 2005 og revidert 2009*

Pawel, D. og Henriksen, M. NTNU Vitenskapsmuseet arkeologisk rapport *Vurdering av metoder for fjerning av maling på helleristningsfeltene Hell I, Stjørdal kommune, og Bardal I, Steinkjer kommune, Nord-Trøndelag 2015*

Bardal Bergkunst Dokumentasjonsstandard 1997

Askeladden-referanser:

Askeladden Hell ID 37071 (X:295899, Y:7041654)

Hell Bergkunst Dokumentasjonsstandard 1997

Askeladden Bardal ID 73347 (X:323841, Y:7107001)

Askeladden Bardal ID 73347 (X:323839, Y:7106999)

TopArk-referanser:

TopArk 007324 (Kristen Mo, Trondheim)
5. juli 1967

TopArk 004632 (Nord-Trøndelag historielag)
11. januar 1955

TopArk 004633 (Sverre Marstrander, NTNU Vitenskapsmuseet)
14. januar 1955

TopArk 005302 (Karl Erik Förssell)
10. desember 1971

TopArk 005306 (Harry Ellingsen)
August 1973

Vedlegg: Kjemisk analyserapport

av Kidane Fanta Gebremariam



Investigation of Rock Materials and Outlining Paints at Bardal and Hell Rock Art Sites

Kidane Fanta Gebremariam

October 27, 2016



Table of Contents

1. Introduction	3
2. Brief account of the observation during the visit to Hell rock art site	4
3. Analytical methods and sample preparations	11
4. Results of XRF analysis	13
4.1. Rock samples from Bardal and Hell sites	13
4.2. Paint samples	14
5. Results of XRD analysis	17
6. Results of OM and SEM-EDS analyses	20
6.1. Rock sample analyses	20
6.1.1. Rock samples from Hell rock art site	20
6.1.2. Rock sample from Bardal site	31
6.2. Analysis of the paint layers' cross-section preparations	35
6.2.1. Bardal rock art site, red paint	35
6.2.2. Bardal rock art site, yellow paint	39
7. Results of FTIR Analysis	42
7.1. Rock Materials	42
7.1.1. Rock samples from Bardal site	42
7.1.2. Rock samples from Hell site	43
7.2. Paint sample analysis	44
7.2.1. Paints used at Bardal rock site	44
<i>Dark red paint (Bardal sample 2)</i>	45
<i>Bardal sample 3</i>	47
<i>Orange paint applied below the dark red paint</i>	50
<i>Yellow paints</i>	51
<i>Yellow paint applied under red paint layer</i>	52
7.2.2. Paints used at Hell rock art site	53
<i>Yellow paint layer on the top</i>	55
<i>Yellow paint between yellow and red paints</i>	57
<i>Red under two yellow layers</i>	58
<i>Yellow paint sample 5</i>	59

8. Results of Py-GC\MS analysis	59
8.1. Analysis of paint samples from Bardal site	59
8.1.1. Red paint applied on the top	59
8.1.2. Another red sample applied on the top	62
8.1.3. Yellow paint applied on the top	63
8.2. Paint samples from Hell site	64
8.2.1. Yellow paint (sample 1)	64
8.2.2. Red paint under two yellow paint layers	66
8.2.3. Yellow paint sample between yellow and red paint layers	67
9. Selection of solvent system for removal of the outlining paints	67
10. Summary	69
11. References	70

1. Introduction

The two rock art sites, Bardal in Steinkjer and Hell in Stjørdal located in Nor-Trøndelag, are composed of petroglyphs. The petroglyphs at both sites were outlined in different types of paints to enhance their visibility, mostly carried out starting from 1960s as documentations of NTNU Museum indicated. The paints that were applied in different periods are in the process of being cleaned off the petroglyphs. To ensure well informed conservation treatment with effective results, it is necessary to have good understanding on the rock materials on which the art was carved in and the nature of paints used for highlighting the petroglyphs. Better insight into the nature of the rock materials, its tendencies to weathering, factors contributing to a speeded up weathering and mechanisms involved in transformation pathways of the mineral components are crucial for ensuring the preservation of the rock art for the future generation. Though the main focus is on selection of suitable solvent(s) for the removal of the paints used in different periods at the two rock art sites, an attempt is made to add to the previous attempts to characterize the rock materials using different techniques. This report covers the investigation carried out both on rock materials and paint samples collected from Bardal and Hell rock sites and short description of the process of selection and testing of solvent(s) for removal of the outlining paintings. The rock and paint samples are the same ones collected during a fieldwork conducted for conservation, documentation and sampling in 2015 as mentioned in the preliminary report submitted last year. Since the binding media used in the paints is the main concern for the solvent selection, thorough investigation on the pigment materials was not carried out. Nevertheless, the most commonly used pigments in the samples are identified in the investigation conducted and reported.

A combination of analytical techniques are employed for the determination of the composition and structure of the different sample materials. The information obtained on the same sample from complementary techniques were necessary considering the complexity and heterogeneity of the samples. The results are presented following the analytical methods used. Some description about the solvent selection process and the basis for it along with the observation on the solvent test conducted, would also be included. More report on this aspect is covered in another report.

During the course of the project period, I have got the opportunity to visit the two rock art sites under investigation. That has prompted a short account of the observation made at Hell rock art

site supported with pictures. The extent of weathering on this site is apparently more pronounced compared to the one observed at Bardal rock art site.

Optical Microscopy (OM), Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF), Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM- EDS), Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectrometry (ATR-FTIR) and X-ray Diffraction (XRD) are used for the characterization of the rock material where as pXRF, OM, SEM-EDS, Micro-FTIR, ATR-FTIR and Py-GC\MS are used for the characterization of the outlining paints.

2. Brief account of the observation during the visit to Hell rock art site

Biological infestation in the form of algal growth associated with the paints was observed in both sites when we examined the samples. I have observed another form of the biological infestation when I visited the site. The rock art site, particularly the area covered by the petroglyphs looks cleared off most of the biological growth. The measures that had been taken earlier looked working. However, there is a large area surrounding the rock art site, especially from the top part that still possess risk to the wellbeing of the rock art. The vegetation on the top seems to have promoted the growth of the mosses and lichens as can be seen from Figure 1. These biological growth so close to the petroglyphs have detrimental effects as they promote enhanced weathering of the underlying rock material. The decay from the vegetation and the mosses growth could possibly lead to release of acidic solutions that would be drained down the surface of the rock on which the rock art is carved. The moss growth can also exacerbate the freeze-thaw effect when they find their way into the cracks and fissures. The schistose rock on which the rock art is executed, is prone for such deterioration as can clearly be seen on the right side of the carved area (Figures 2 and 3). The moss growth into the exfoliation following the layer of the relatively easily weathered mineral components can lead to further enhanced deterioration. The losses following the layered structure is clearly visible in Figure 3. Though it is not possible to stop the natural weathering process, the rate exacerbated by the biological growth can be slowed down. In the close by area to the petroglyph site, examples of the effect of the mosses on the same type of rock material can clearly be seen (Figure 4 and 5).



Figure 1. The rock carving site at Hell when we visited it on 18.06.2016



Figure 2. The vegetation upon decay and the mass of the mosses on the top of the petroglyph could release acidic solution.



Figure 3. Close-up view of the area affected by moss growth following the foliation of the rock and indicated by the arrow in Figure 2.

The combined disastrous effects of the physical and chemical weathering on the rock material are unleashed when mosses grow into the already weakened rock layers exacerbating further erodibility and risking the rock art site.



Figure 4. Rock less affected by the moss growing in the foliated layers



Figure 5. Rock whose weathering rate hastened by the mosses growing into its layered structure. The biological growth contribute to both chemical and physical weathering of the rock.

There is a conducive environment for the growth of mosses and lichens as can be seen in the nearby surroundings (Figure 6).



Figure 6. Growth of mosses and lichens favored by the moisture and nutrients from the host plants

Though the focus can be primarily the carved rock art area, the conservation of the rock on which it is executed and its surrounding environment have to be given attention as well. It needs some measure to deter the progress of the rock deterioration that can head to the carved area. One of the clear factors contributing to it, with its multiple impact, is the biological infestation. The alarmingly deteriorating part to the left of the petroglyphs needs stabilization and clearing of the mosses infesting it. The plantations on the top have also contributed to the spread of mosses by providing the moisture and decayed organic material. Seasonal cleaning to avoid accumulation of a mass of tree leaves and other vegetation on the top part of the rock art site is necessary.

3. Analytical methods and sample preparations

The rock sample materials and outlining paints were investigated using a combination of analytical techniques to get complementary information. The samples were run without preparation or after cross-section preparation as deemed necessary for the method to be applied. The rock samples, for example, were polished, ground into powder, or measured without preparation. The instrumental methods: OM, XRF, micro-FTIR, ATR-FTIR, XRD, SEM-EDS and Py-GC\MS were used. Some description about the experimental conditions is given below:

Optical Microscopy (OM)

The examinations of non-embedded rock samples and cross-section preparations for the paints were performed using a stereomicroscope, fitted with digital camera.

Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF)

The pXRF investigations were carried out *in situ* using a Niton XL3t 900 (Thermo Fisher Scientific) portable energy-dispersive XRF analyser, equipped with a miniaturized X-ray tube coupled to a high-performance, thermoelectrically cooled Si-PIN diode detector. A silver anode X-ray tube (50 kV, 40 μ A, 2 W maximum) to access the energies of a wide range of elements including the light ones. The concentrations of the elements were obtained by means of the algorithm for the fundamental parameters using the factory-set internal calibrations. The data, which were treated as semi-quantitative, were used just to estimate the relative proportions of the elements. Qualitative identification of the elements based on the spectral interpretation was used for partial characterization of the composition of the rock materials and paint samples.

Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM- EDS)

A HITACHI S-3400N scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive spectrometer (Oxford AZtec Microanalysis System, with an 80 mm² X-MaxN Silicon Drift Detector) was used for the elemental analysis and mapping. The accelerating voltage was 15 kV and the working distance set at 10 mm. The cross-sectioned paint samples and the polished rock samples were sputter-coated with carbon to avoid charging effects prior to SEM-EDS examination.

Micro-Fourier Transform Infrared Spectrometry (Micro-FTIR) and Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectrometry (ATR-FTIR)

For the micro-FTIR measurement, a Perkin-Elmer Spotlight 200 infrared imaging microscope interfaced to a Spectrum One Fourier transform infrared spectrophotometer (Perkin Elmer) was used. The IR system uses a 100x100 mm liquid nitrogen-cooled mercury cadmium telluride (HgCdTe) detector. Samples for measurement were prepared by pressing small grains of the sampled material in a diamond anvil cell. The measurements were carried out in transmission mode using aperture sizes 50x50 and 100x100 micrometers. Following the application of pressure, the samples adhering to each diamond window were investigated. A clean part of the diamond cell was used to collect the background spectrum. Each spectrum collected in the infrared range of 4000–550 cm⁻¹ represents the average of at least 16 individual scans and has a 4 cm⁻¹ spectral resolution. The software Spectrum and Image were used in the data collection and processing. The spectroscopy software Spekwin32 [6] was also used in processing the data. Some samples are also run in ATR mode without the need for sample preparation.

X-ray Diffraction (XRD)

The rock samples ground into powder were analysed by powder X-ray diffraction to identify the mineralogical phases. A Bruker-AXS D8 FOCUS diffractometer, operating in Bragg–Brentano geometry and equipped with an X-ray tube (Cu–K α radiation: 1.5406 Å, 40 kV and 40 mA) and a LynxEye Position Sensitive Detector (PSD), was used for the investigation. The diffraction patterns were generally collected over a 2 θ range from 5° to 65°. The Bruker DiffracPlus EVA software and the ICDD PDF4 database were used for processing of the data and identification of phases.

Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Py-GC/MS)

To make the sample components more volatile, methylation was carried out using tetramethylammonium hydroxide (TMAH). Samples (about 0.1 mg or less, placed on a platinum filament with indentation) were admixed with about 8 μ l of TMAH solution (25% in water, Sigma-Aldrich) and pyrolysed at 700°C. Pyrolysis was performed with PYROLA-2000, (Pyrol AB). The pyrolyser was coupled (online) to a Thermo Scientific TRACE GC Ultra gas chromatography system (GC) interfaced with a Thermo Scientific ITQ 1100 mass spectrometer (MS). The GC–MS ChemStation software was used for data collection and the NIST 08 MS Library for identifying the pyrolysis products.

4. Results of XRF analysis

4.1 Rock samples from Bardal and Hell sites

The XRF result (Table 1) is better interpreted by taking the XRD results, acquired afterwards, into account. XRF analysis of rock samples both from Bardal and Hell site showed potassium due to their muscovite mineral contents. Iron and magnesium belong to chlorite. Apparently, the light element magnesium is not detected mostly in rock samples from Bardal. This is due to possibly the low relative concentration in the samples and the difficulty to detect the signal from lighter elements by the technique. Elements like sodium cannot be detected making the detection of albite, for example, impossible using this approach.

SAMPLE	Al	Mg	Bal	Si	K	Ca	Fe
BARDAL SAMPLE 1	0	0	93.637	0	1.215	0.46	4.269
BARDAL SAMPLE 2	0	0	93.663	0	1.321	0.847	3.809
BARDAL SAMPLE 3	0	0	94.31	0	4.016	0.473	0.907
BARDAL SAMPLE 4	0	0	23.848	0	0	0.404	0.546
BARDAL SAMPLE 5	0	0	92.164	0	2.181	0.845	4.25
BARDAL SAMPLE 6	0	0	92.076	0	1.785	1.021	4.638
HELL SAMPLE 1	5.763	2.23	57.127	27.473	1.801	0.106	4.859
HELL SAMPLE 2	0	0	0	11.179	1.2	2.837	1.607
HELL SAMPLE 3	5.065	1.859	66.407	17.336	2.139	0.456	5.737
HELL SAMPLE 4	7.221	3.053	52.88	26.489	2.607	1.414	5.196
HELL SAMPLE 5	4.617	1.611	65.427	21.102	2.536	0.249	3.861
HELL SAMPLE 6	1.645	0	82.135	6.739	2.767	0.819	5.13
HELL SAMPLE 6-2	3.306	1.269	57.661	13.746	1.197	18.74	3.554

Table 1. XRF results on analysis of stone samples from Bardal and Hell Rock art sites. 0 means the concentration detected is below the limit of detection of the instrument. Bal represents the balance accounting to lighter elements that cannot be detected by the portable XRF (those elements lighter than magnesium).

The XRF analysis shows quite distinction between the samples from Hell and that of Bardal in terms of relatively elevated concentrations of silicon, and magnesium implying higher abundance of chlorite minerals in the Hell rock samples. The concentration of calcium in rock samples from Hell is generally higher than that from Bardal site indicating lesser calcite content in the later case. The highest one for sample 6 from Hell site is obtained from the stratified layer of a sample that is softer and greyish white. Its SEM-EDS mapping has shown that the higher calcium concentration is due to the calcite content in alternating layers that appear lighter in colour than the darker ones. The grey parts do not contain calcite.

4.2 Paint samples

The red and yellow paint samples from Bardal were subjected to pXRF analysis for quick assessment of the nature of the pigment used. The results are given qualitatively in the two spectra (Figure 7 and 8). The high concentration of iron is common for the samples. Both show the use of iron based pigments though the information does not take localization in the different stratigraphy into consideration. There are multiple layers of paint from application of the paintings at different periods as shown in the Figure 9 for the red paint sample from Bardal. Red ochre and

yellow ochre appear to be the primary colorants, in the red and yellow colourants. The calcium could be part of the extender used in the paint. It could be in dolomitic form in which case magnesium is difficult to detect at low concentration with the portable XRF. The same holds true for the aluminosilicates and potassium when it comes to the possible use of materials as extender in the pigments. Contamination originating from the rock material can also be considered. The low lead concentration detected could be due to lead white used as facilitator for possibly used drying oils. It is found in both paints and is not in sufficient concentration to be considered as colourant. Due to its high atomic number, it is easy to detect by the XRF technique. The appearance of some of the paints used in cross-sectional view are given in figures 9 and 10.

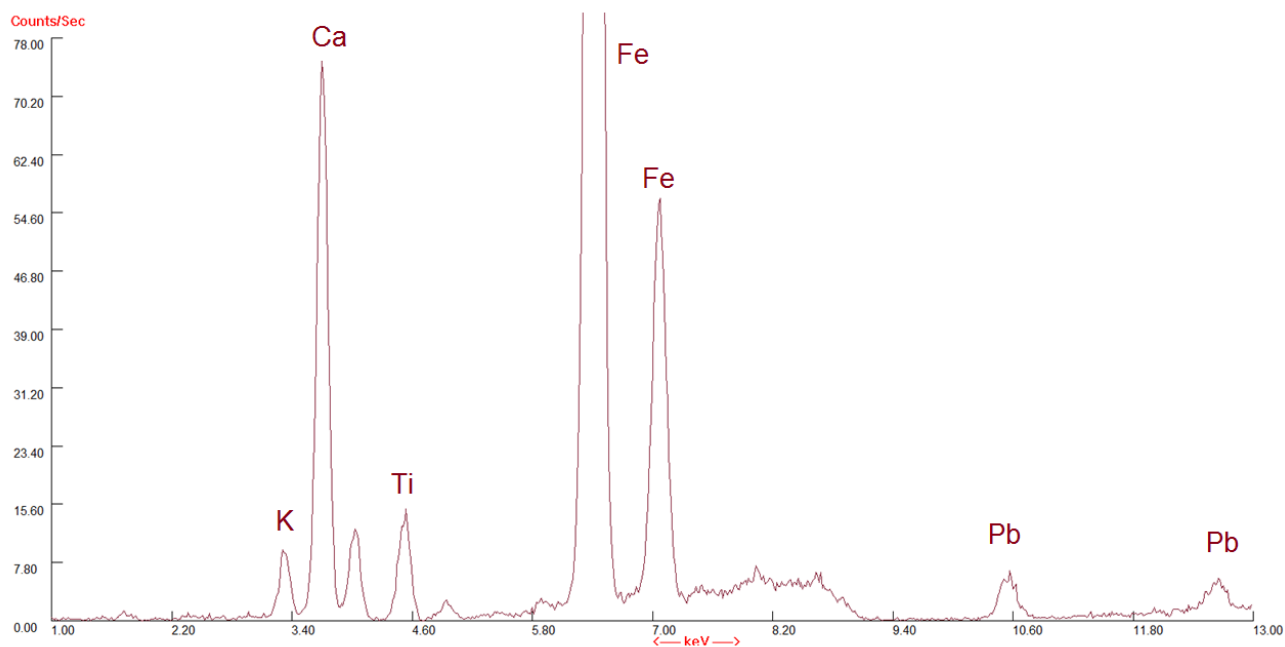


Figure 7. XRF spectrum of a red paint used in Bardal rock art site

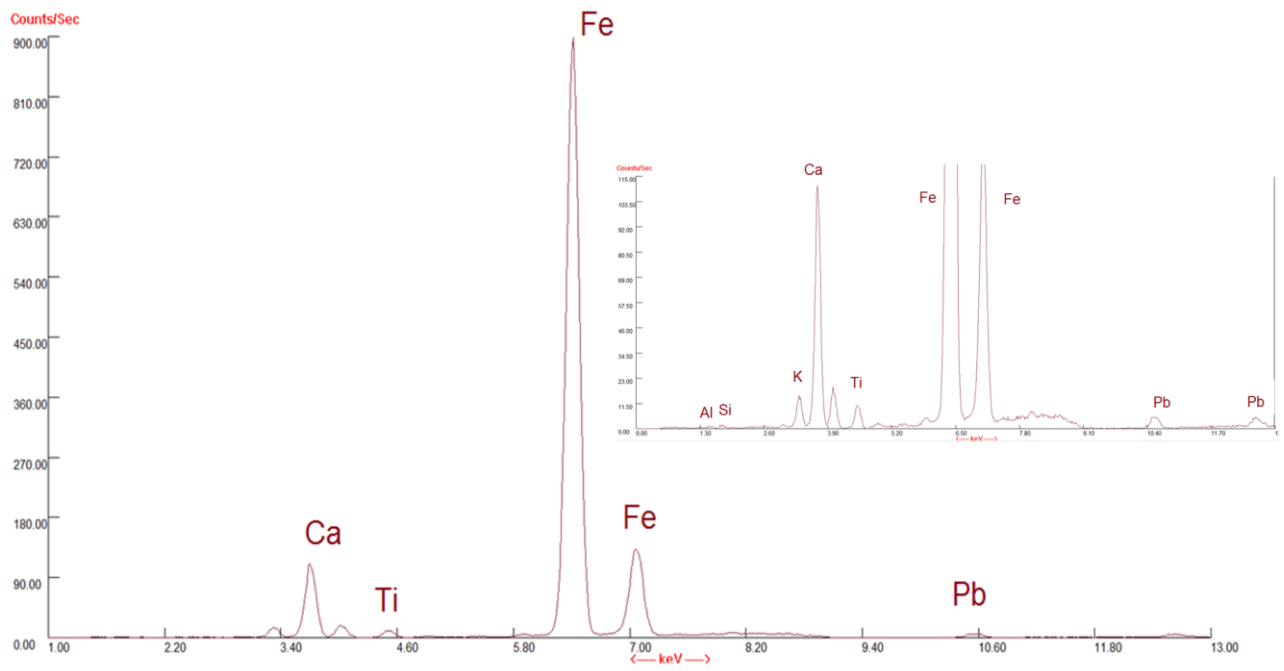


Figure 8. XRF spectrum of a yellow paint used in Bardal rock art site.



Figure 9. Red paint sample from Bardal rock art site displaying multiple paint applications (5x magnification)



Figure 10. Yellow paint from Hell rock art site (11x magnification)

5. Results of XRD analysis

XRD powered diffraction analysis identified the mineralogical phases to be mainly quartz, chlorite, calcite, muscovite and albite. Calcite is found more at the Hell rock art site while, albite is identified at Bardal site. There is also some variability noticed in the rock samples nature from Hell and Bardal emanating from their mineral composition. The softer and lighter coloured rock from Hell is richer in calcite than the darker and harder one from same site. The XRD analysis shows the mineralogical composition of the Bardal rock samples to be quartz, chlorite, muscovite and albite as shown in the diffraction pattern in Figure 11.

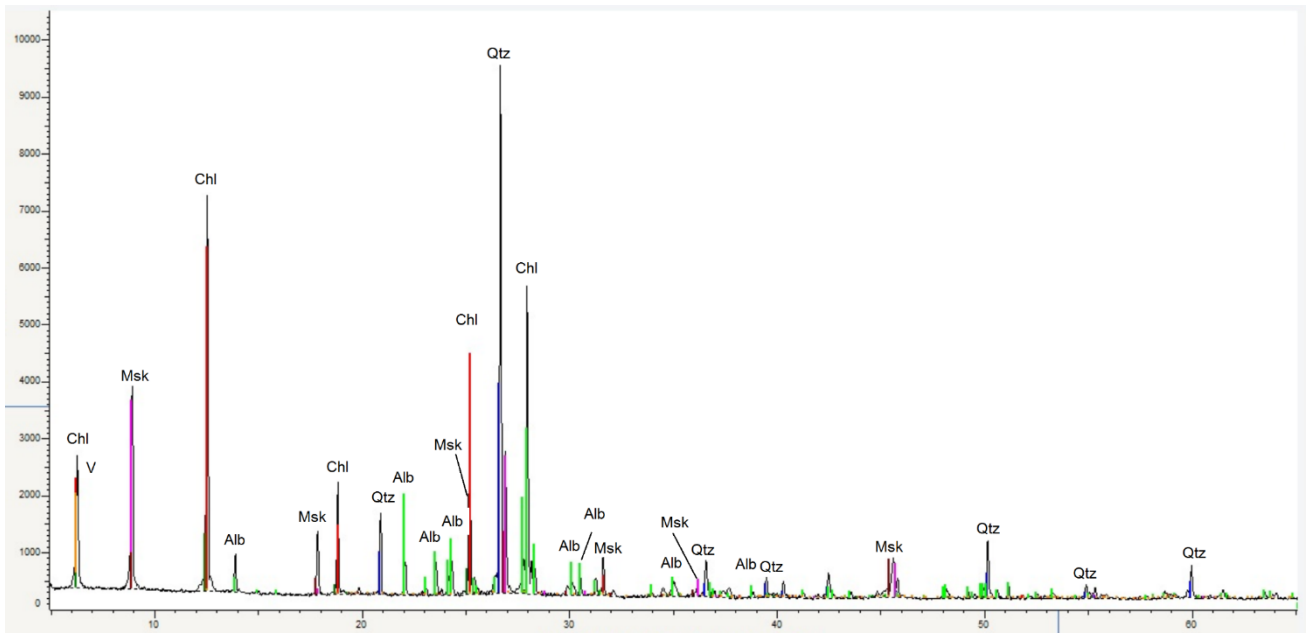


Figure 11. X-ray diffraction pattern of a rock sample from Bardal. Chlorite- serpentine (Chl), Albite (Alb), Muscovite (Msk), Quartz (Qtz) and Vermiculite(V) are identified its mineral components.

The darker relatively harder rock sample from Hell is composed of quartz, chlorite, muscovite (Figure 12). The softness of the rock is attributed to the chlorite and muscovite contents making it easier to be carved in a different manner compared to what is commonly observed at many other rock art sites in Scandinavia. The petroglyphs are not produced by pecking the rock, rather looks scratching with a hard and sharp tools.

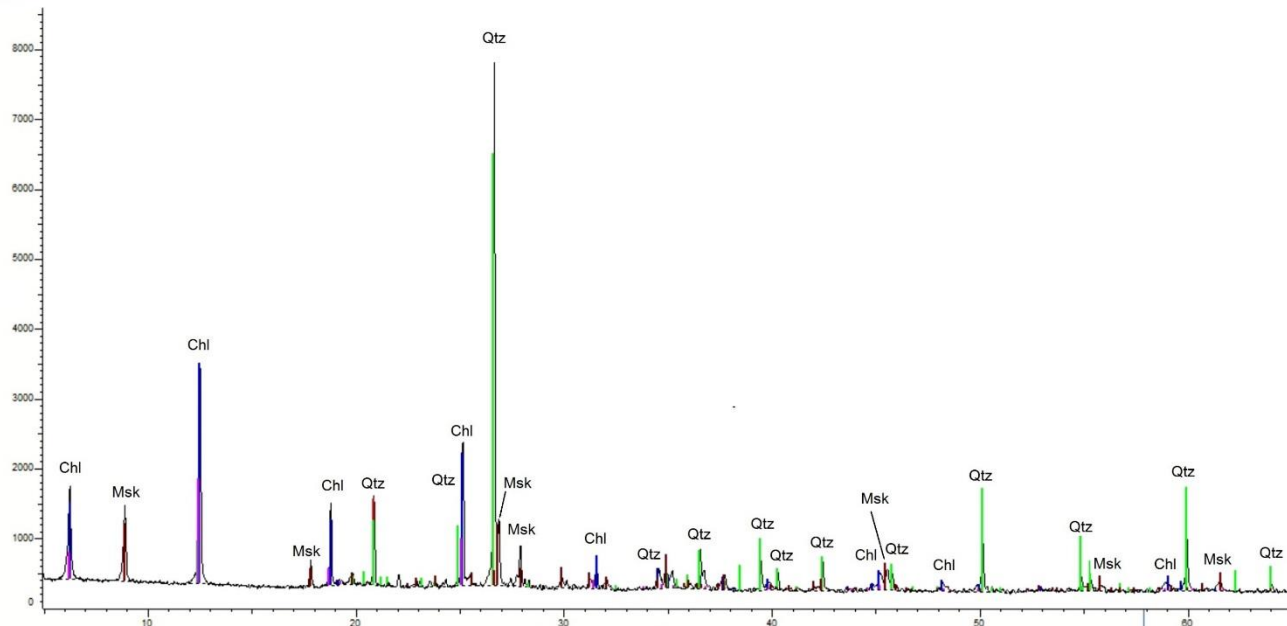


Figure 12. X-ray diffraction pattern of a darkish grey rock sample from Hell rock art site. Chlorite-serpentine (Chl), Muscovite (Msk) and Quartz (Qtz) are identified.

In contrast, the softer, lighter grey rock sample is different in composition due to its higher calcite content. Its mineral components also include quartz, chlorite, muscovite and albite.

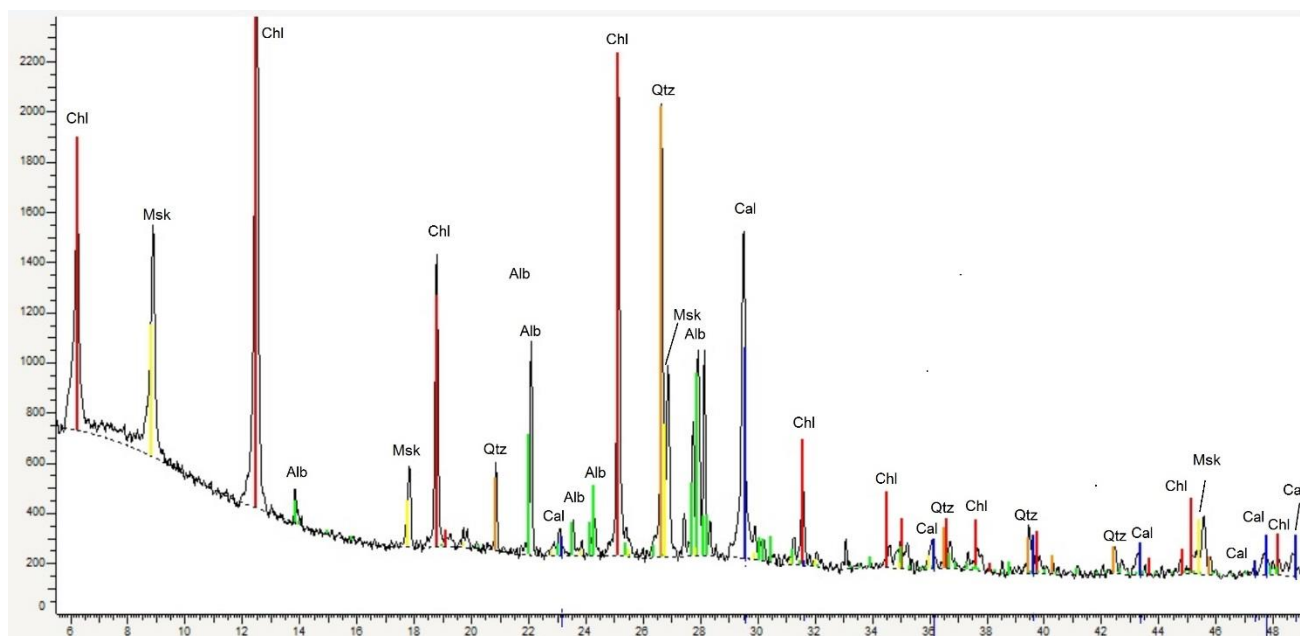


Figure 13. X-ray diffraction pattern of a softer and light grey (greyish white) rock sample from Hell rock art site. Chlorite-serpentine (Chl), Muscovite (Msk) Albite (Alb), Calcite (Cal) and Quartz (Qtz) are identified its mineralogical composition.

Better understanding of the spatial distribution of the mineral components in the rock samples were acquired through the use of SEM-EDS, a versatile technique that combines imaging at high magnification and resolution with chemical information from X-ray microanalysis. The results are described in later sections.

6. Results of OM and SEM-EDS analyses

6.1 Rock sample analyses

6.1.1. Rock samples from Hell rock art site

There is distinction between two types of rock samples from Hell site. The texture is quite distinct from the microscopic images taken under visible light (Figures 14-17). The softer and darker types of rock in the site can also be found as part of the same sample and can be closely examined as depicted in Figures 18-23. The brighter part is dominantly calcite rich. Muscovite, chlorite and quartz are found throughout the sample though their distribution and concentration varies from site to site on the sample. The SEM-EDS analyses results are in good agreement with the results obtained from the pXRF and X-ray diffraction analyses.

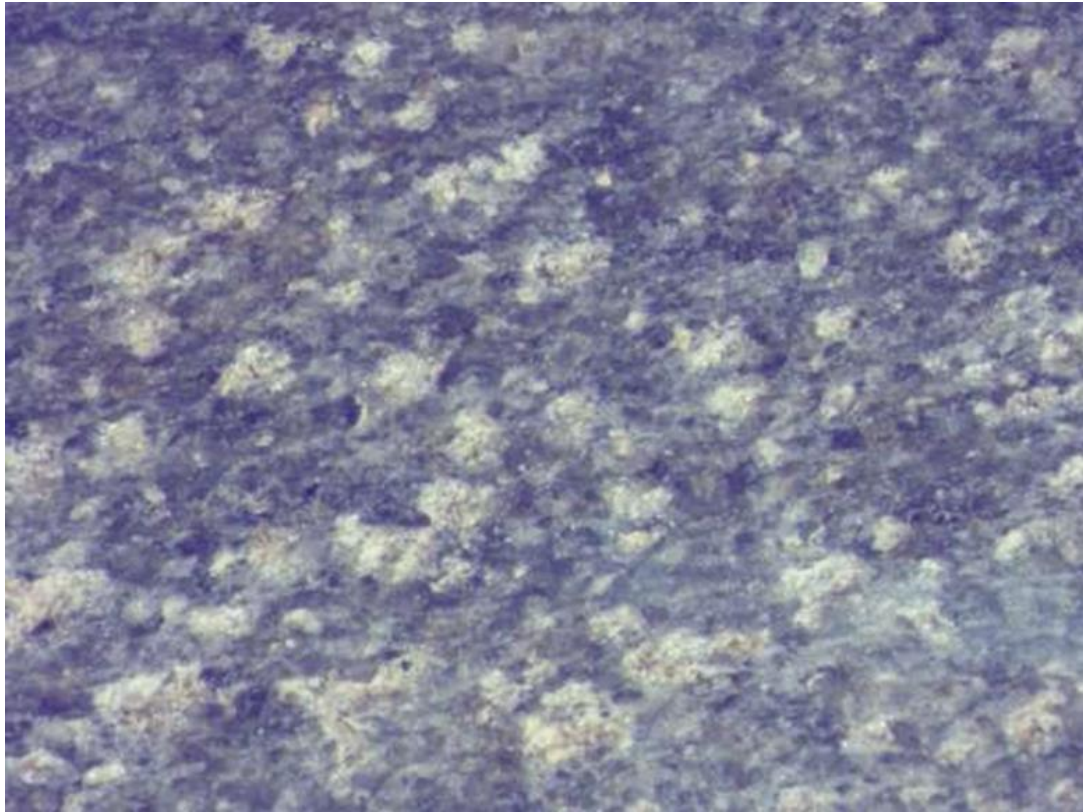


Figure 14. Magnified image (2X) of polished rock sample from Bardal, lighter and softer

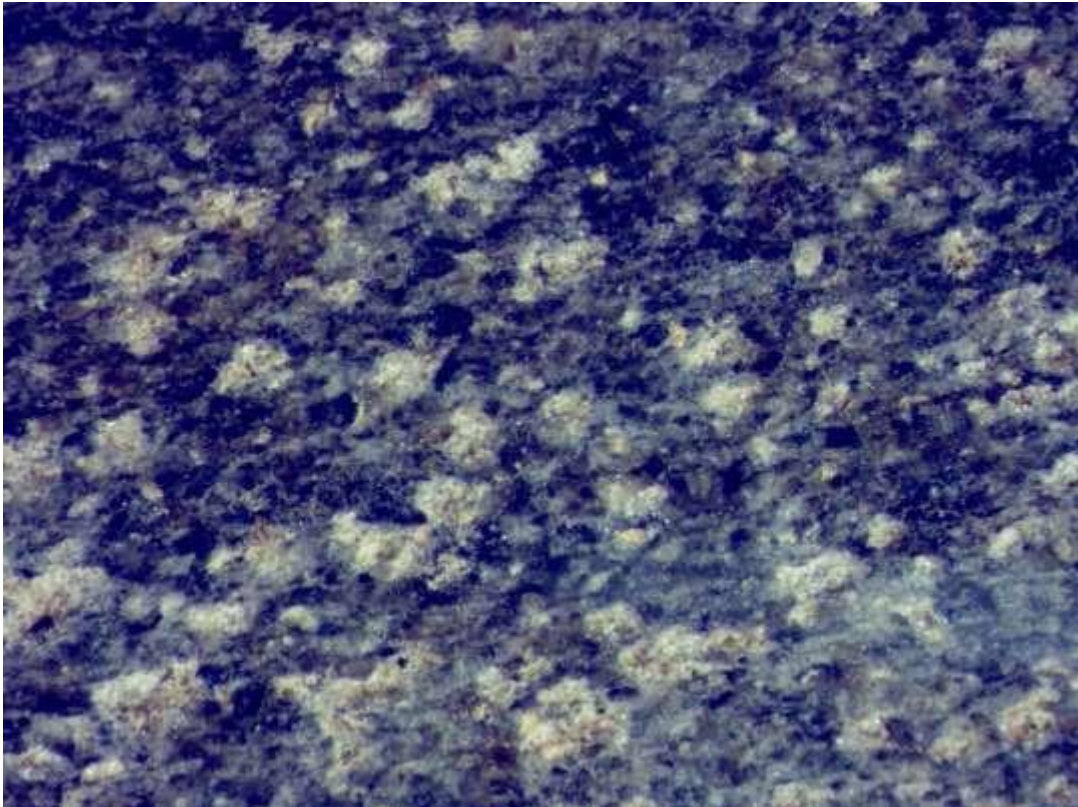


Figure 15. False colour magnified image, (2X) under high contrast, of polished rock sample from Bardal, lighter and softer

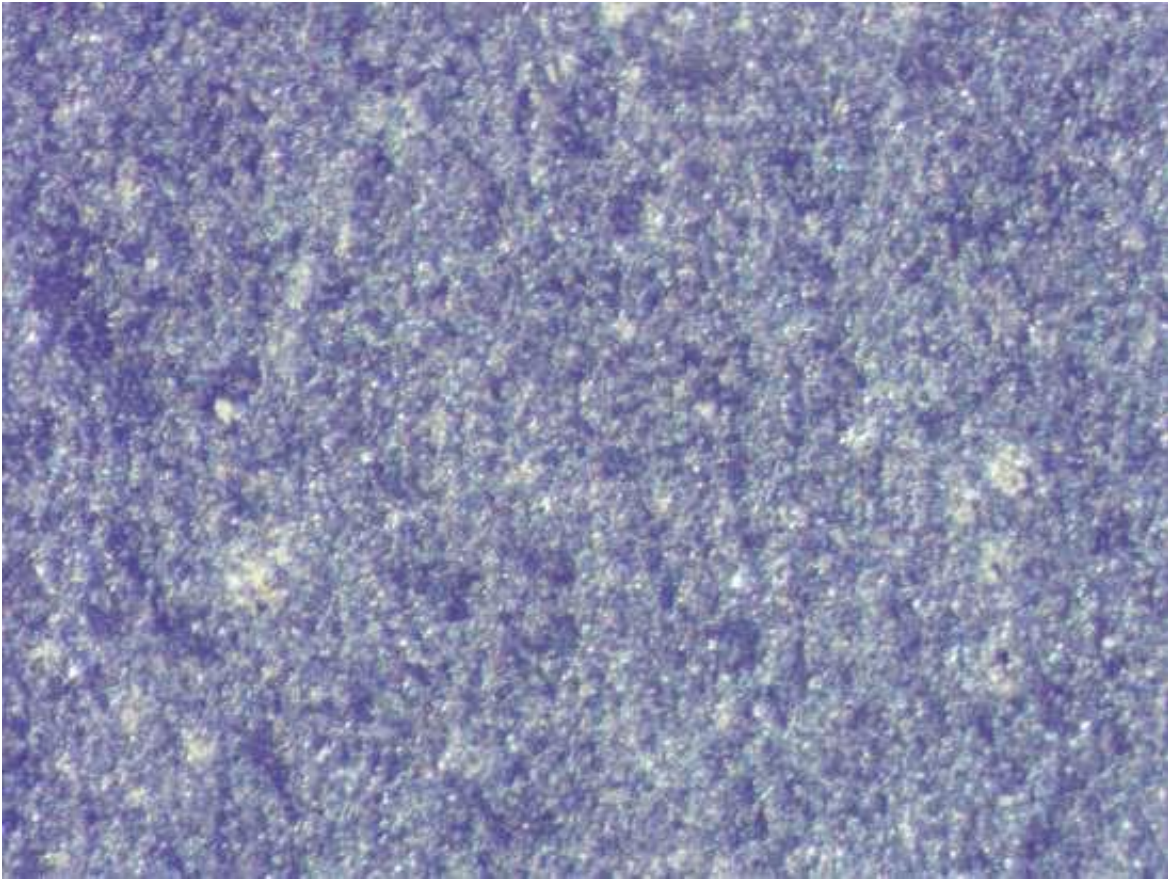


Figure 16. Magnified image (4X) of polished harder and darker rock sample from Hell, from the flat surface parallel to the layering

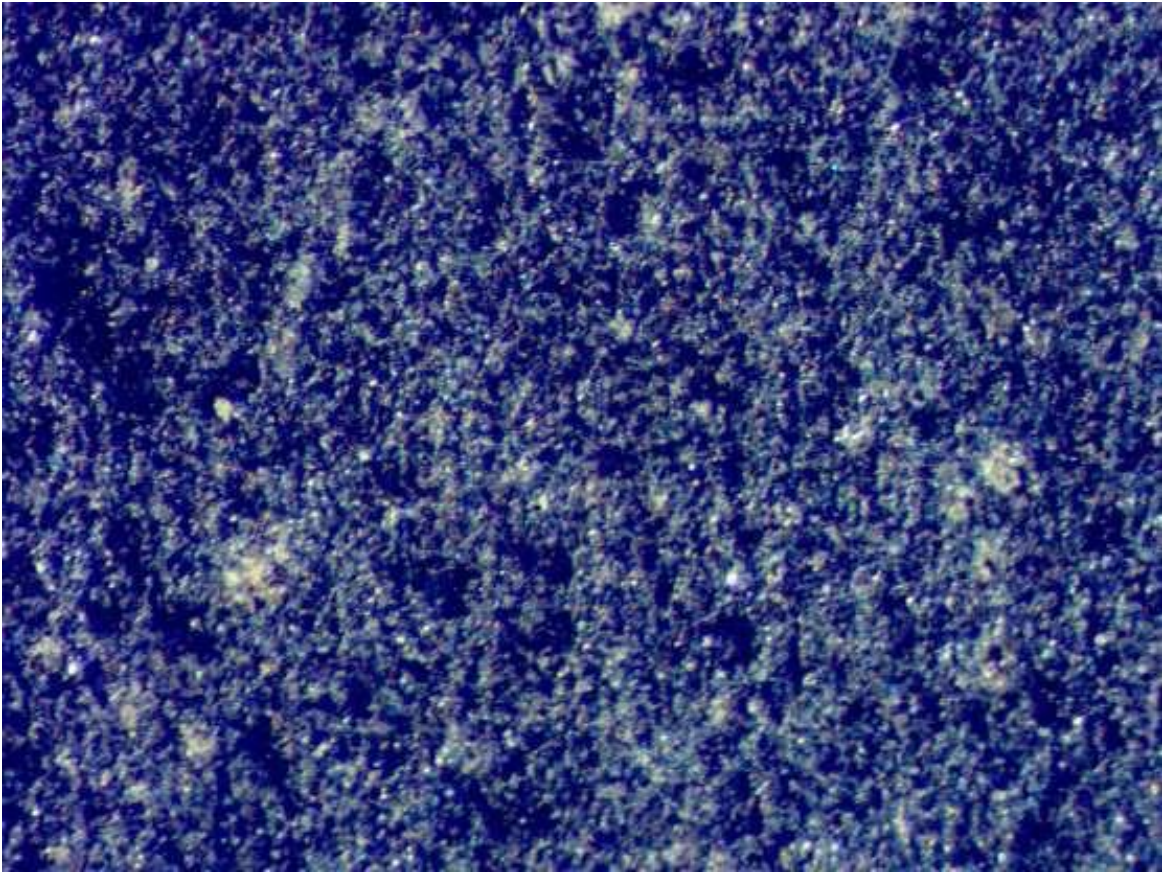


Figure 17. False colour magnified image, under microscope (4X) with high contrast, of the polished rock from Bardal, darker and harder one

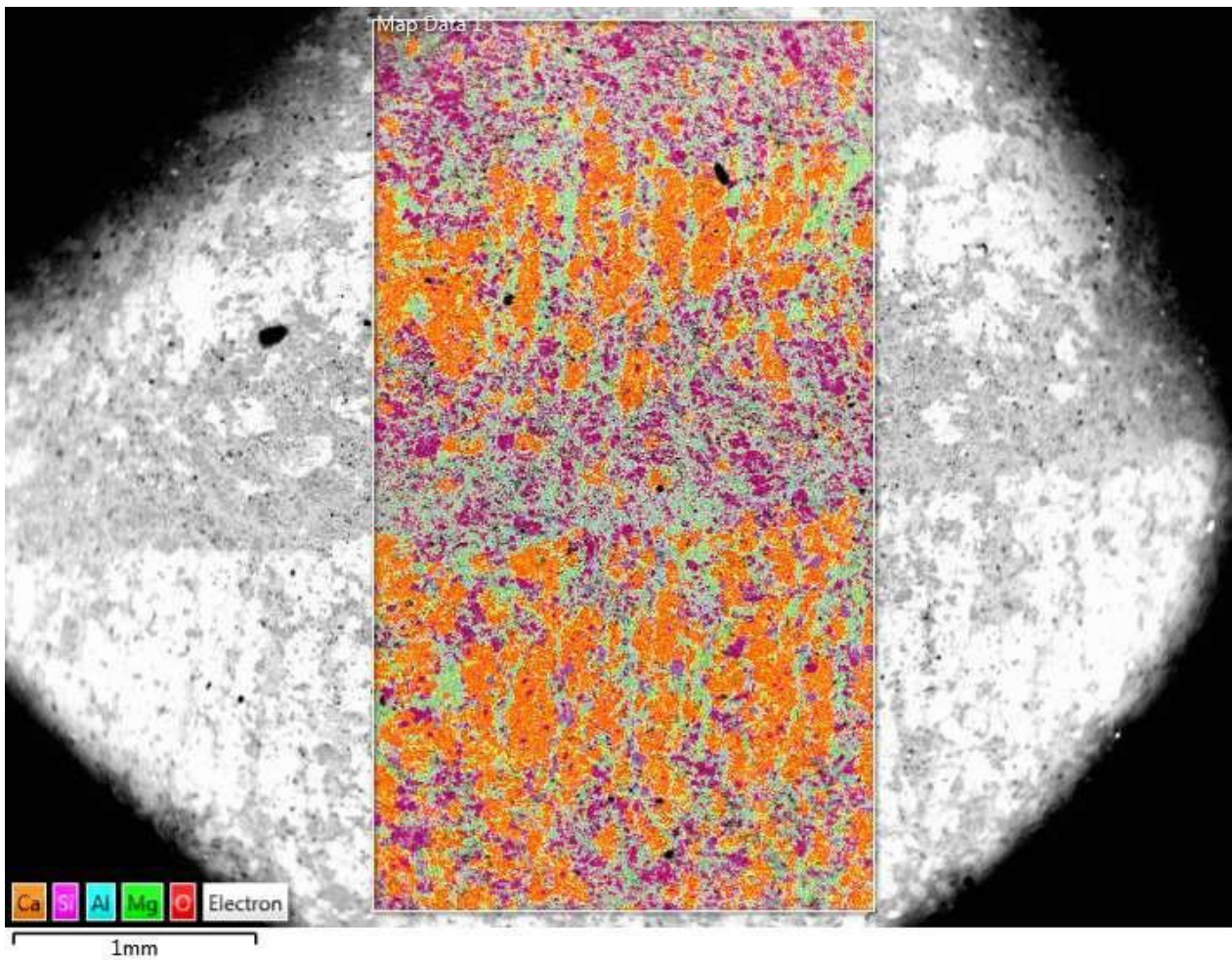


Figure 18. Elemental mapping of stone sample with layered structure from Hell. The purple colored ones are quartz. Chlorite and muscovite are represented by the green and bluish coloration. The brighter part of the BSE image is richer in calcite while the darker in chlorite, quartz and muscovite.

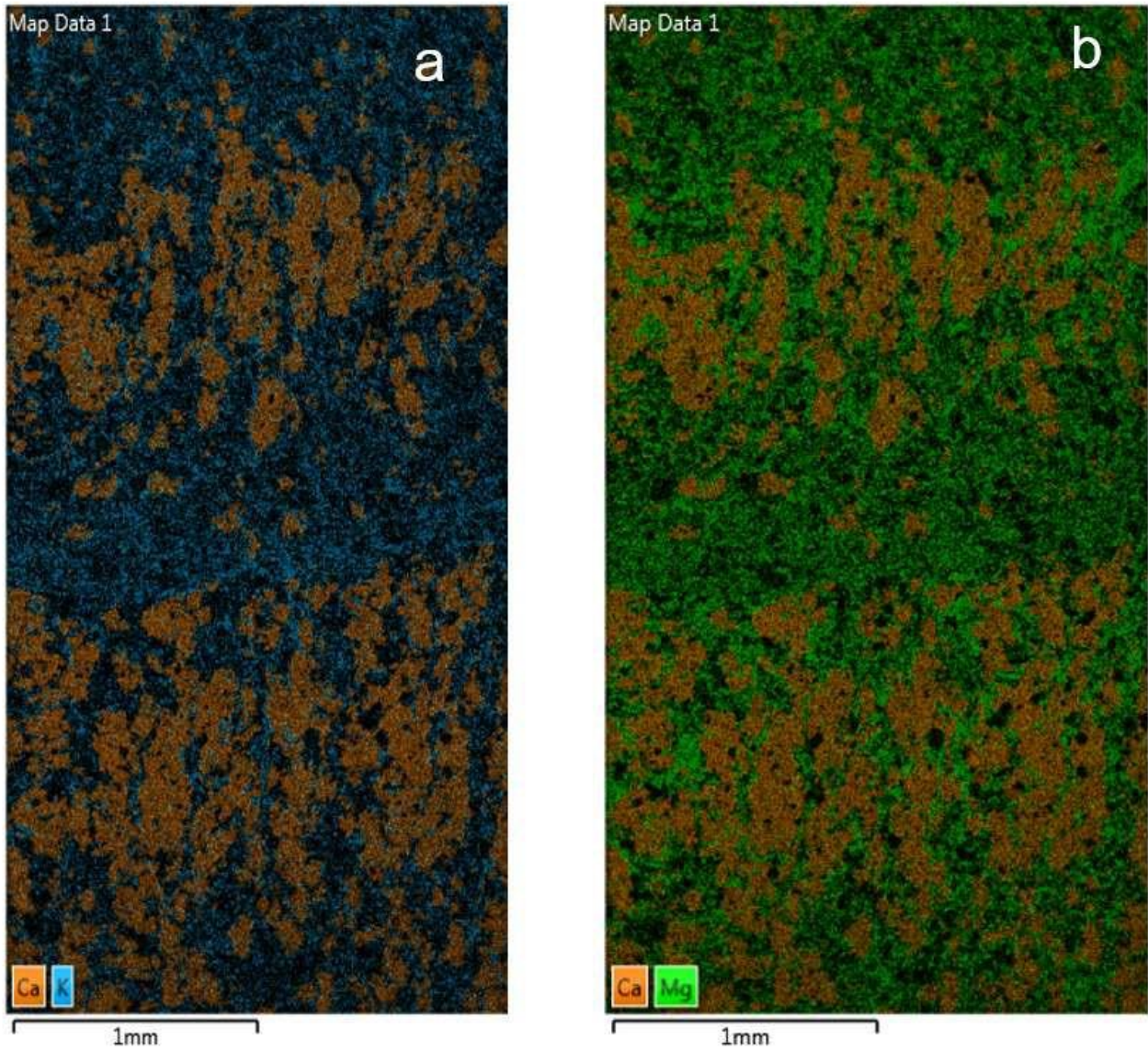


Figure 19. Elemental mapping showing the relative distribution of the calcite rich layer with respect to muscovite (a) and chlorite (b)

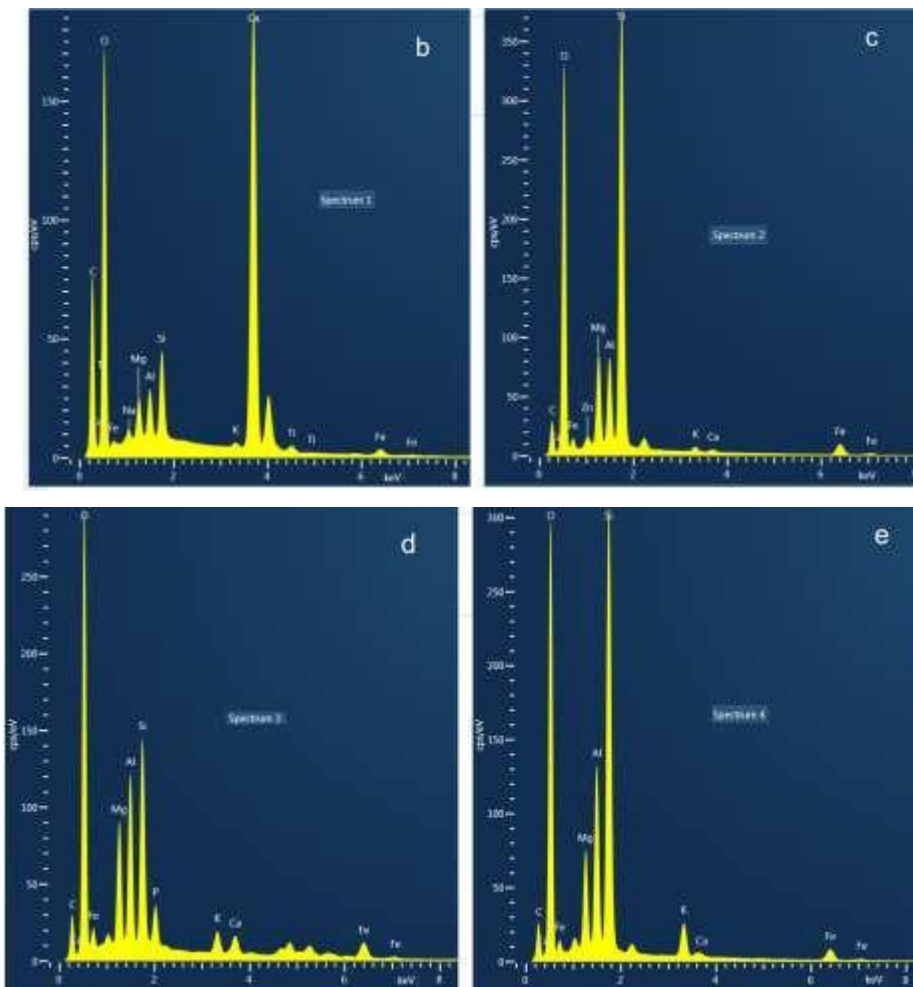
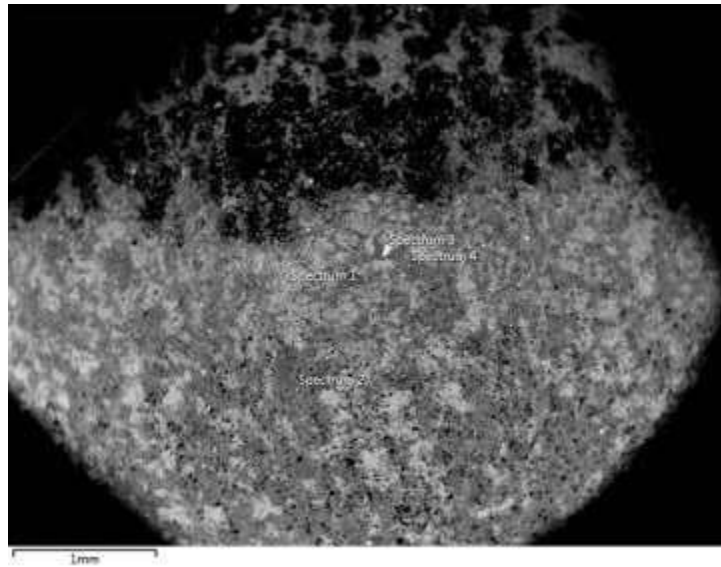


Figure 20. BSE image of the white layer of a sample from Hell site indicating the sites of spot analysis. The X-ray fluorescence spectra from the spots indicated in (a). Calcium rich one (b), quartz (c) chlorite existing along with muscovite (d) and (e). More muscovite in (e) than in (d).

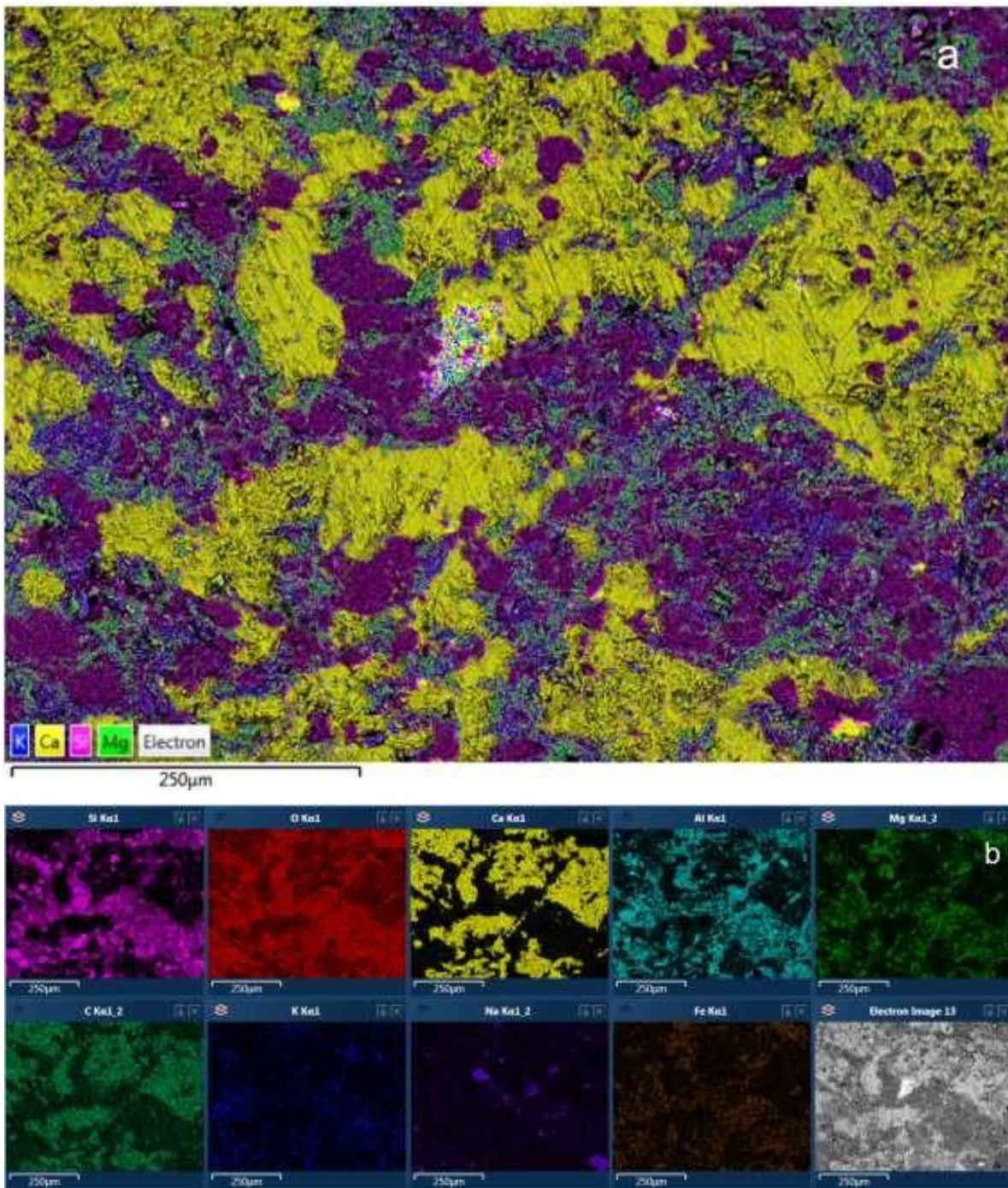


Figure 21. The over-layered mapping image from the greyish white part of the multilayer structured stone sample from Hell site. The grey white layer in the stone sample is composed of calcite (yellow), quartz (reddish purple), chlorite (green) and muscovite (blue) components (a). The corresponding elemental mapping is shown in (b).

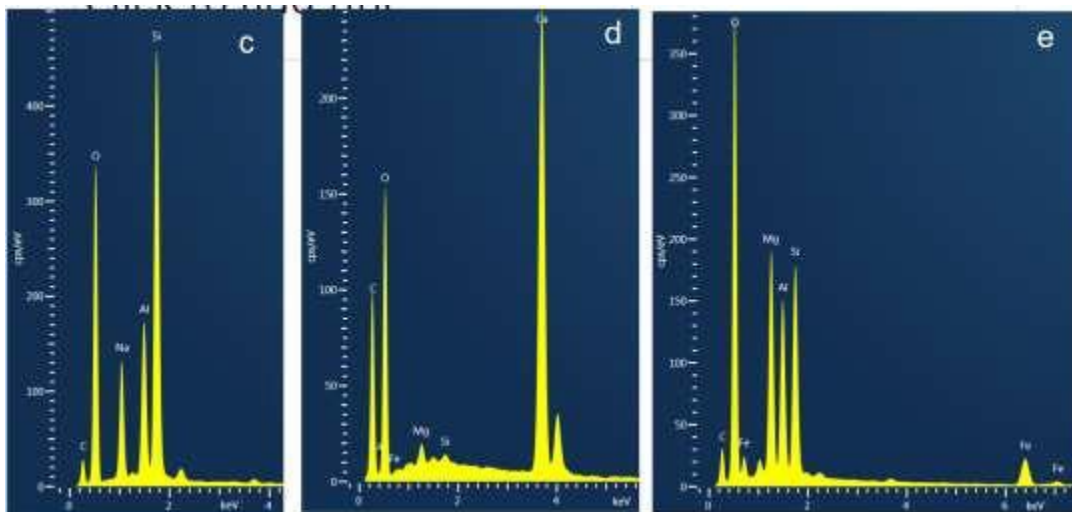
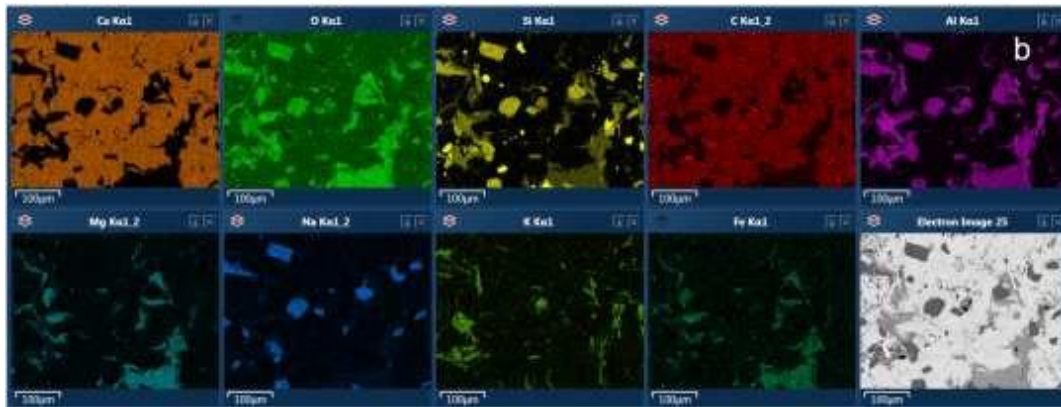


Figure 22. The calcite rich layer also contains small amount of albite as displayed in the layered mapping (a), the corresponding elemental mapping (b) and X-ray fluorescence spectra identifying albite (c), calcite (d) and chlorite (e). The spectra were taken from the sites labeled 1, 2 and 3, respectively in (a).

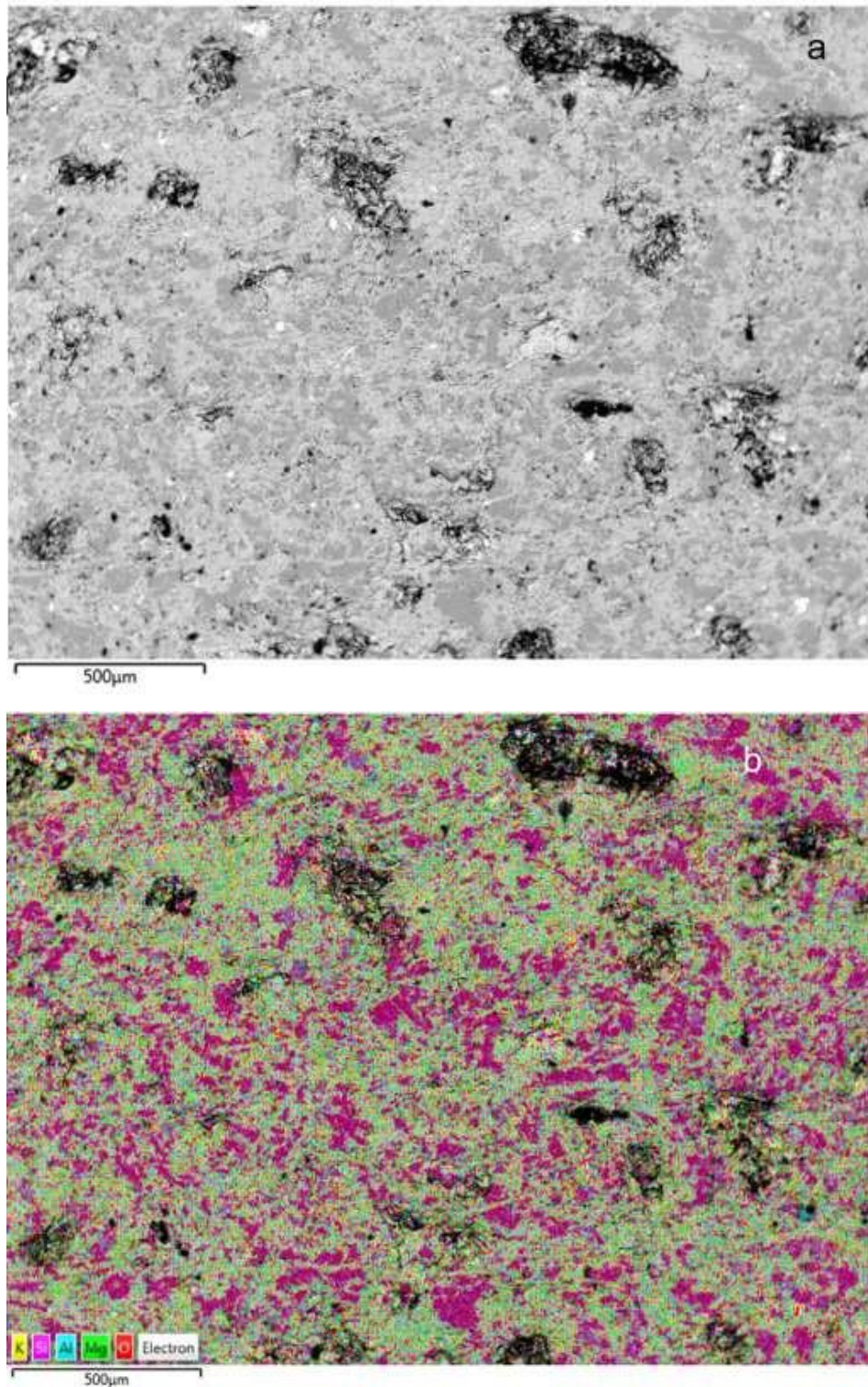


Figure 23. Darker sample from Hell site that doesn't contain calcite or calcium containing mineral. The BSE image (a) and the corresponding over-layered elemental mapping shows the mineral composition of the sample and sites on the sample that are lost. The muscovite-chlorite rich localities are predisposed for loss. Quartz surrounded by these minerals can also be lost. In b: quartz (purplish red), muscovite (yellow), chlorite (green).

6.1.2 Rock sample from Bardal site

The texture of the Bardal rock sample as observed under microscope are given bellow (Figure 24 and 25).

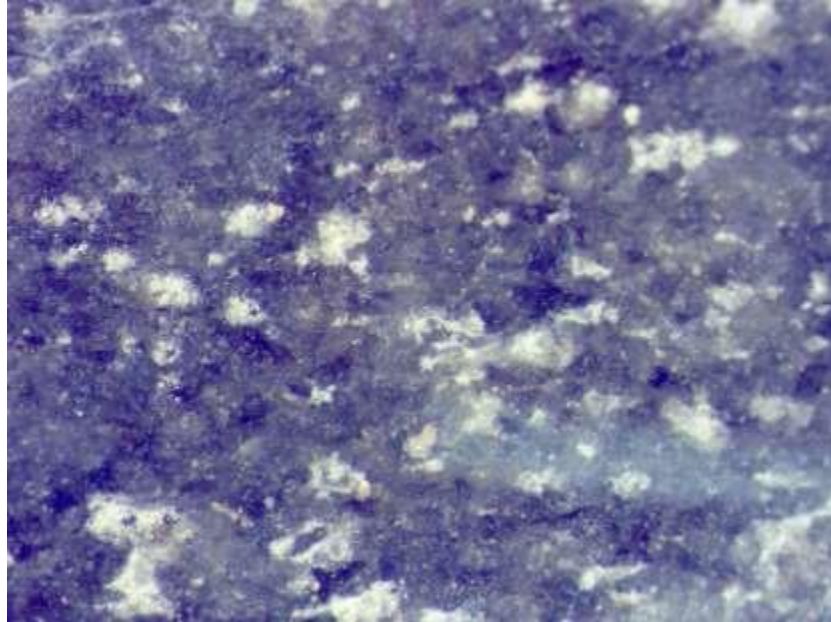


Figure 24. Magnified image under microscope (5x) of the polished rock from Bardal, darker and harder one

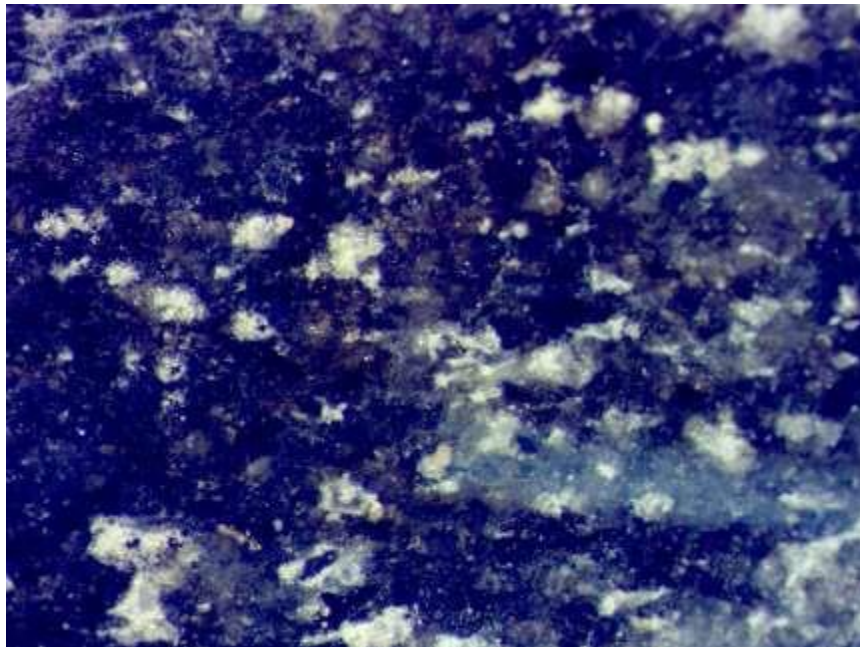


Figure 25. False colour magnified image, under microscope (5x) with high contrast, of the polished rock from Bardal, darker and harder one

The sample is different compared to Hell rock samples in the amount and distribution of albite and doesn't contain much calcite though detected in some parts of the sample. The distribution of muscovite and chlorite as well as their relative abundance show some difference (Figures 26-28).

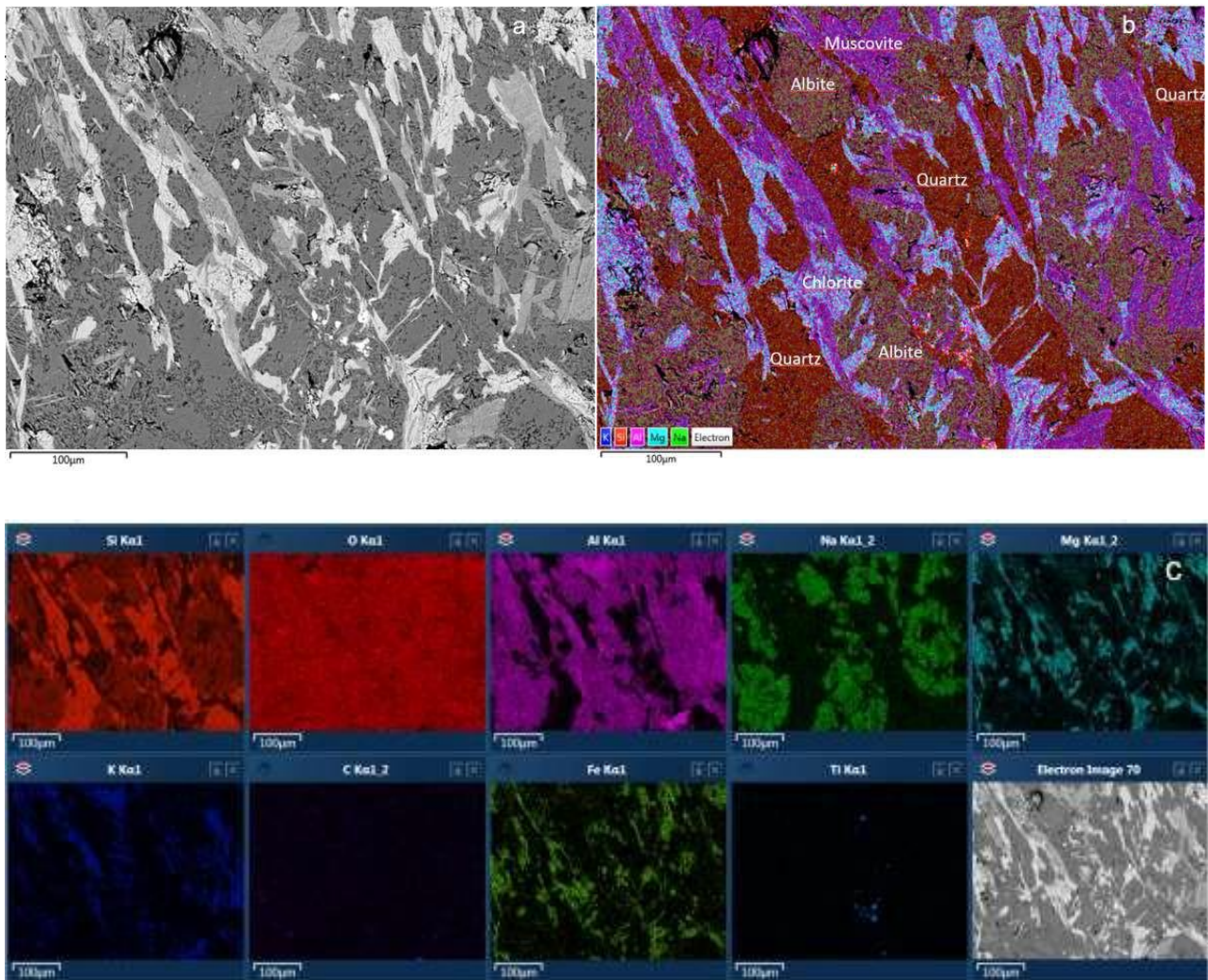


Figure 26. BSE (a), over-layered elemental mapping (b) and the elemental mapping of a sample from Bardal rock site. In b: albite (greenish), chlorite (light blue), muscovite (purple) and quartz (reddish brown).

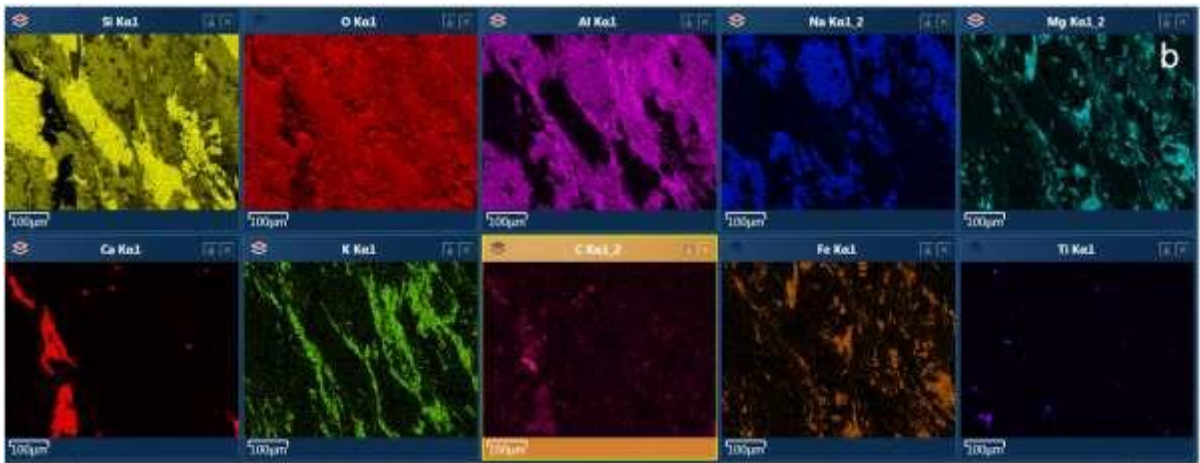
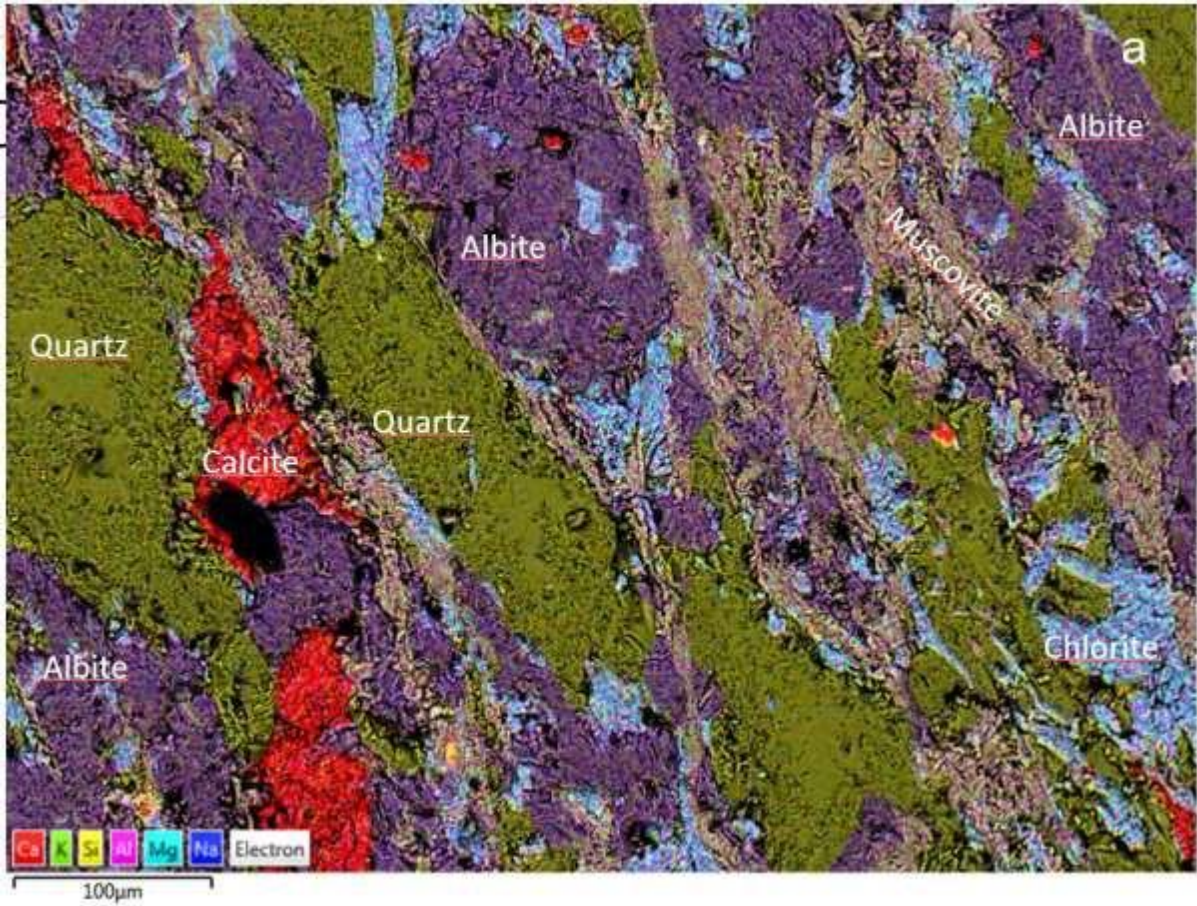


Figure 27. Another site in same sample as described in Figure 26. The over-layered elemental mapping (a) and the corresponding elemental mapping (b) are shown. In addition to the quartz, albite, muscovite and chlorite, calcite grains are found.

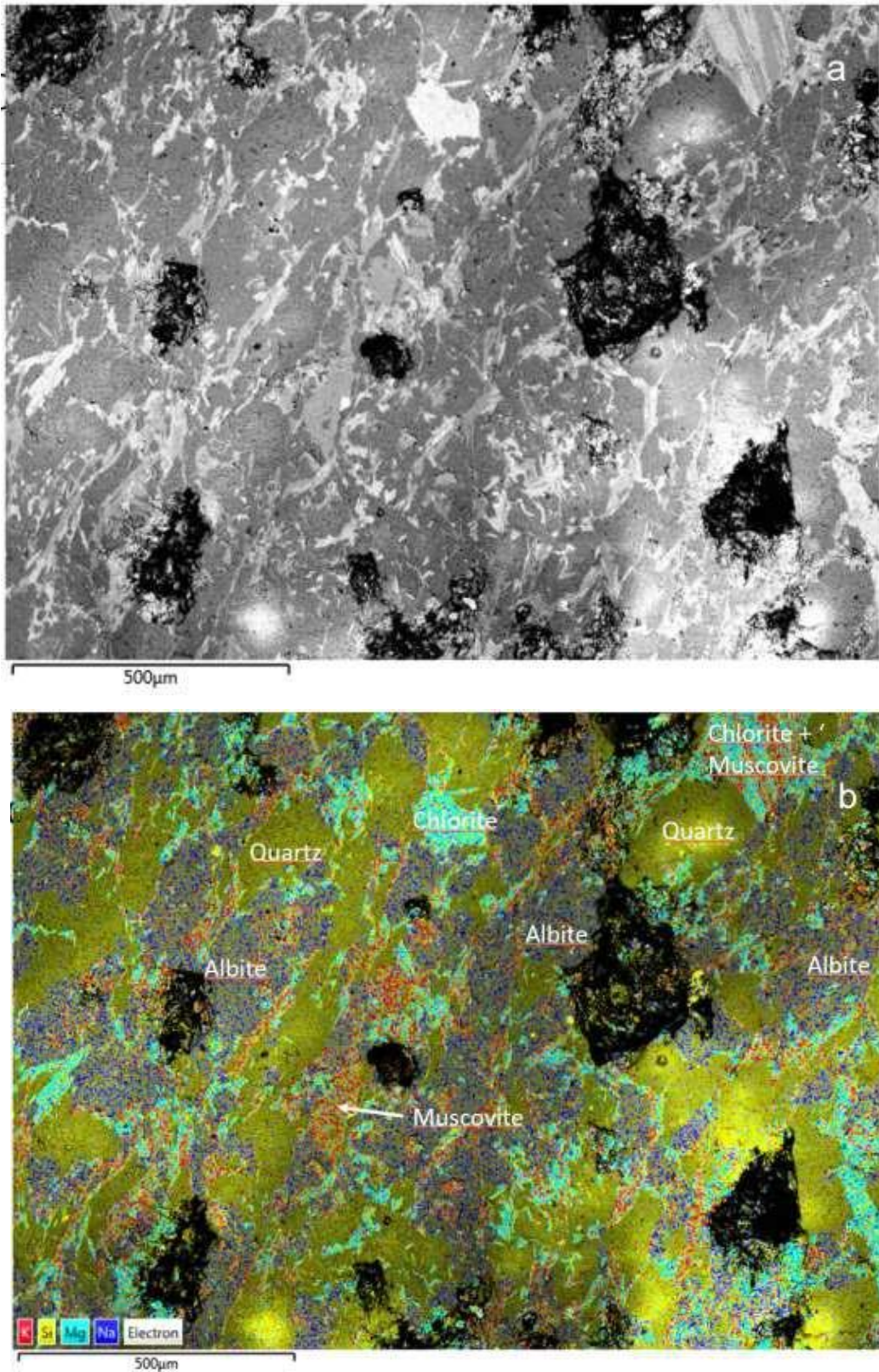


Figure 28. BSE image of a polished sample from Bardal rock art site (a). The dark parts are lost mostly from chlorite and muscovite rich localities as can be seen from the overlaid elemental mapping (b). The albite and quartz rich sites remain intact unless surrounded by relatively easily lost components: muscovite and chlorite.

6.2 Analysis of the paint layers' cross-section preparations

In order to understand the stratigraphy of the paints, few cross-sections of the paint samples were prepared and examined under SEM-EDS. Stratigraphic, morphological, and compositional information were acquired. Some of them are reported below along with the results from earlier physicochemical investigations on the paints applied on petroglyphs of the two rock art sites.

6.2.1. Bardal rock art site, red paint

The red paint sample cross-section shows that the paint has penetrated deeper into the rock top layer that looks weak and loose. The additives, like dolomite and alumino-silicates, including talc components are identified in the paint layer.

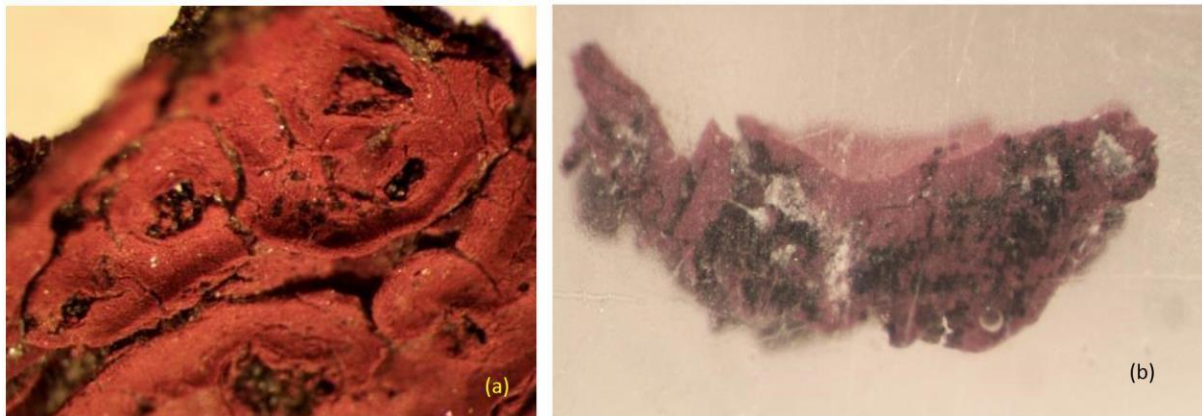


Figure 29. The red paint under light microscope (a) and the corresponding cross-section preparation (b)

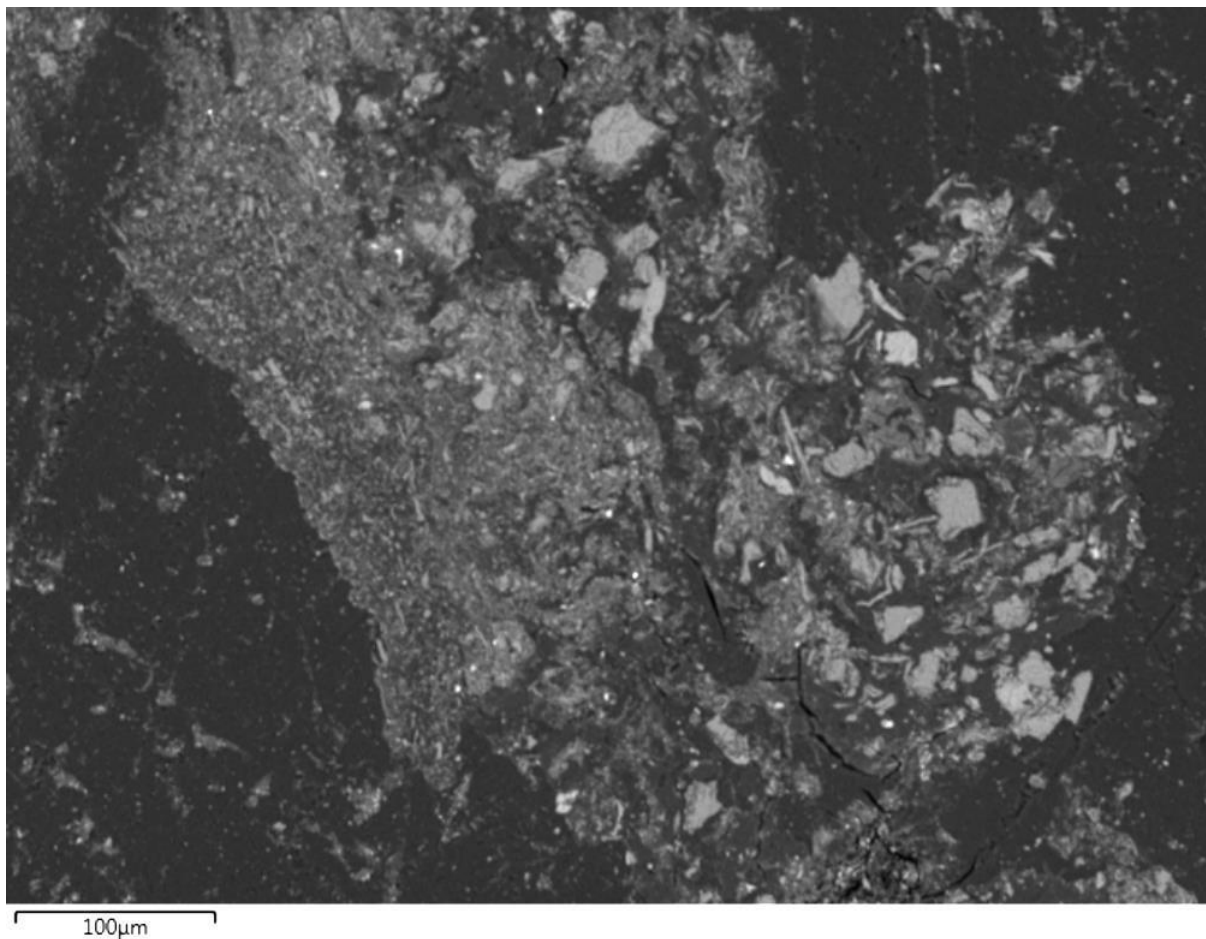


Figure 30. The BSE image and spot analyses have shown some of the components of the painting layer (dolomite, aluminosilicates) (smooth layer on the left) as well as albite, muscovite and quartz components in the rock material (fragmented ones with relatively large grains, mostly quartz).

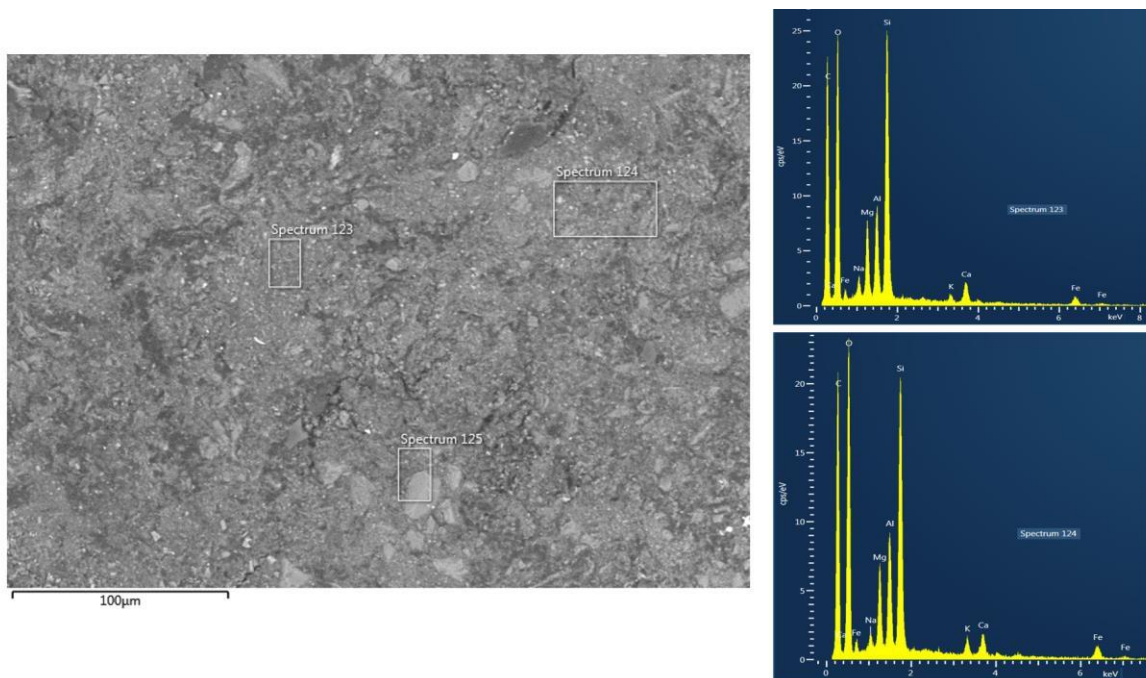


Figure 31. Close up image of the paint layer showing the morphology along with some spectra obtained from selected areas. The elements belonging to dolomite, talc and aluminosilicates are represented by the peaks of the two spectra.



Figure 32. Red paint sample from Bardal rock art site displaying multiple paint applications (11X magnification)

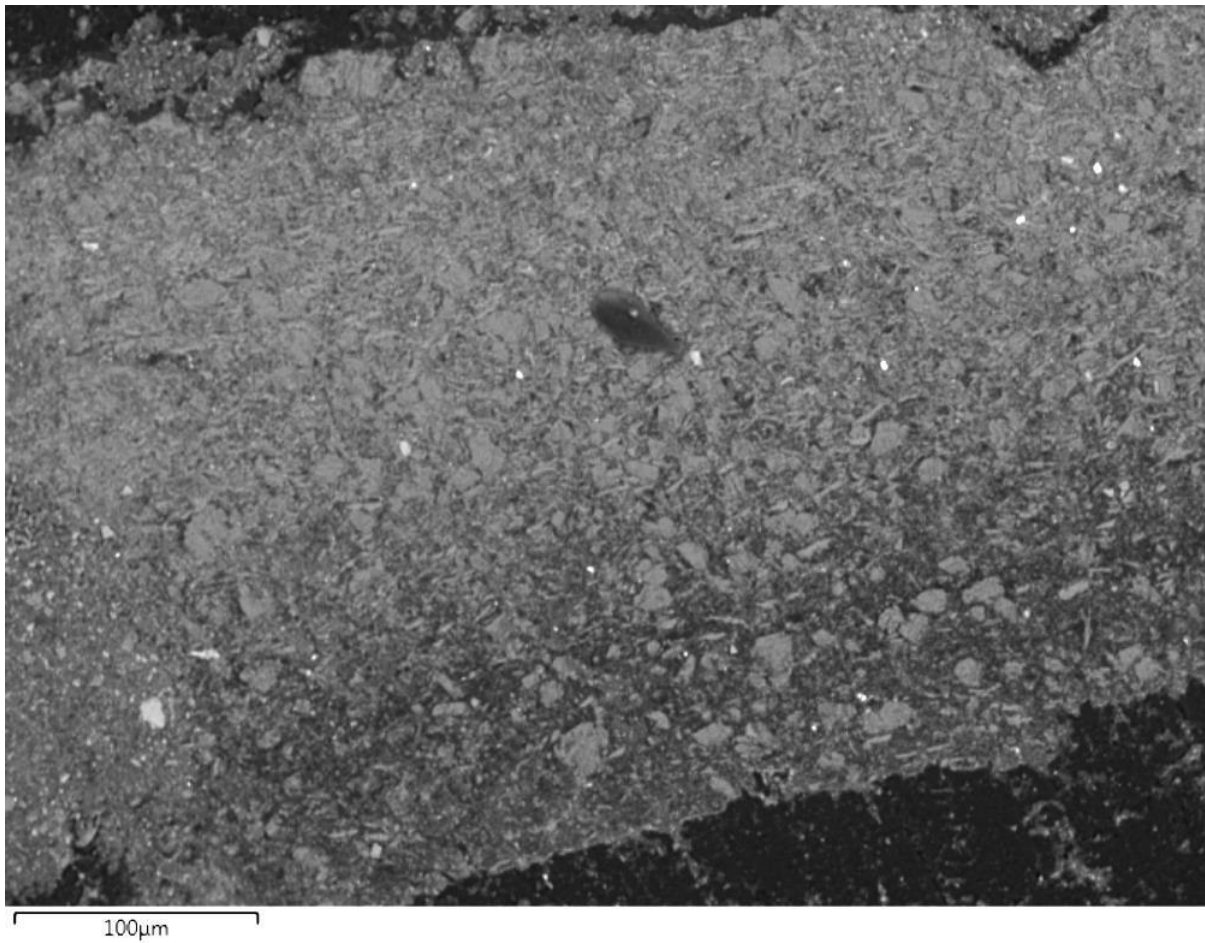


Figure 33. A multi-layered red paint layer from Bardal site. The top one (displayed at the bottom in the figure) is darker in colour compared to the bottom one that looks reddish orange. The dolomite content is more dominant and finer in texture in the reddish orange layer compared to the one used in the dark red paint. X-ray microanalysis indicated that both layers also contain aluminosilicates (see Figure 31), most likely talc (as identified by other analytical methods).

6.2.2. Bardal rock art site, yellow paint

A similar structure for the yellow paint was observed as the red one with regards to its composition and the distribution of the dolomite in the paint layers (Figures 34,35,36 and 37).

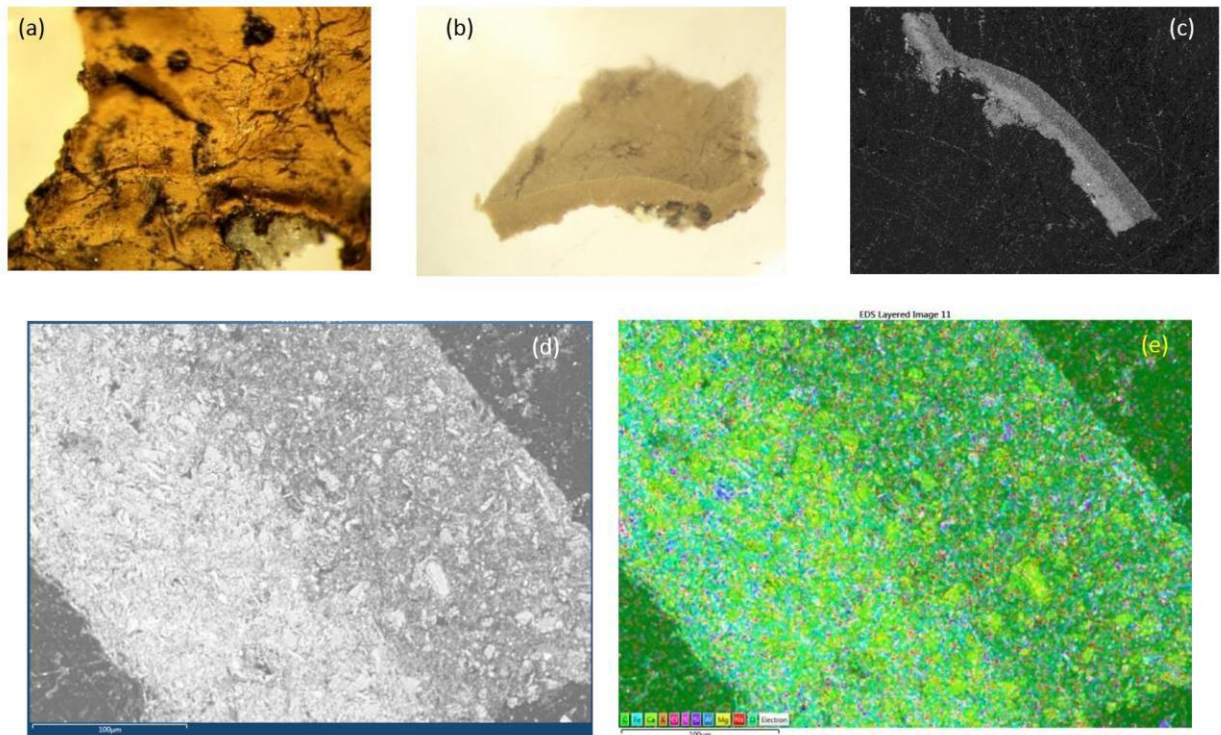


Figure 34. The yellow paint surface under light microscope (a) The yellow paint cross-section sample in light microscopy (b). The corresponding backscatter electron image (BSE) from electron microscopy (c). Close up BSE images of the two layers in the yellow paint (d). The overlayed elemental mapping of the close-up image in d (e). The yellow color appears to be based on yellow ochre paint as iron is detected in both layers (with relative higher concentration in the lower layer). The lower layer as shown in (e) contains more of the dolomite used as a filler along with clayish materials (aluminosilicates).

Though dolomite is known to be used in paint samples like those based on alkyd resin [1], the very dense appearance in the lower section could also imply the possible use of dolomitic chalk for outlining the petroglyphs at the beginning. It could have been stabilized by the application of oil, olio-resinous or alkyd based paint applied on the top of it at a later period.

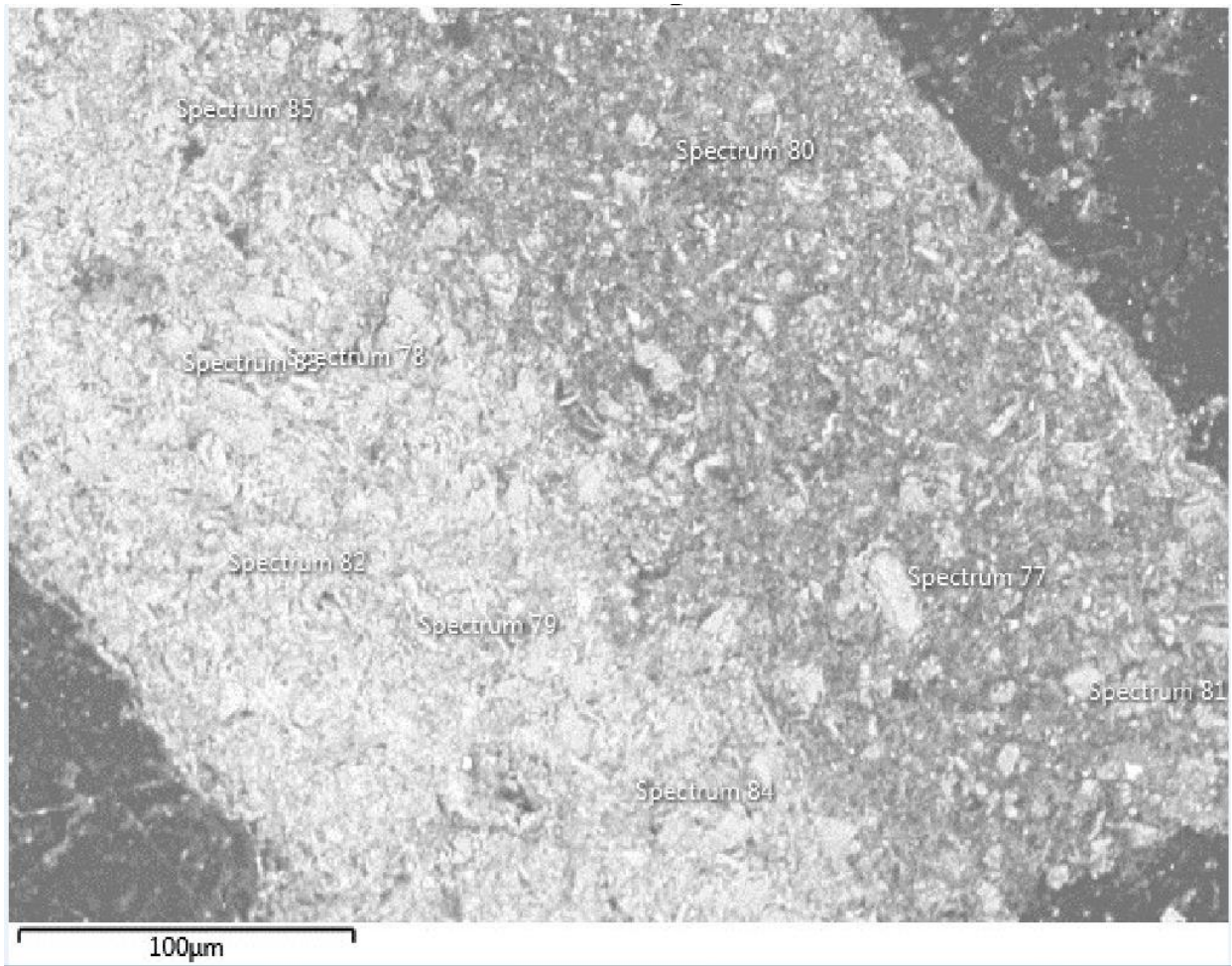


Figure 35. Close-up image of the yellow paint layers. The one at the bottom is densely packed with dolomite and aluminosilicates, including talc, that are quite distinct in their morphology. These are made more visible in the overlaid elemental mapping in the figure below (Figure 37b).

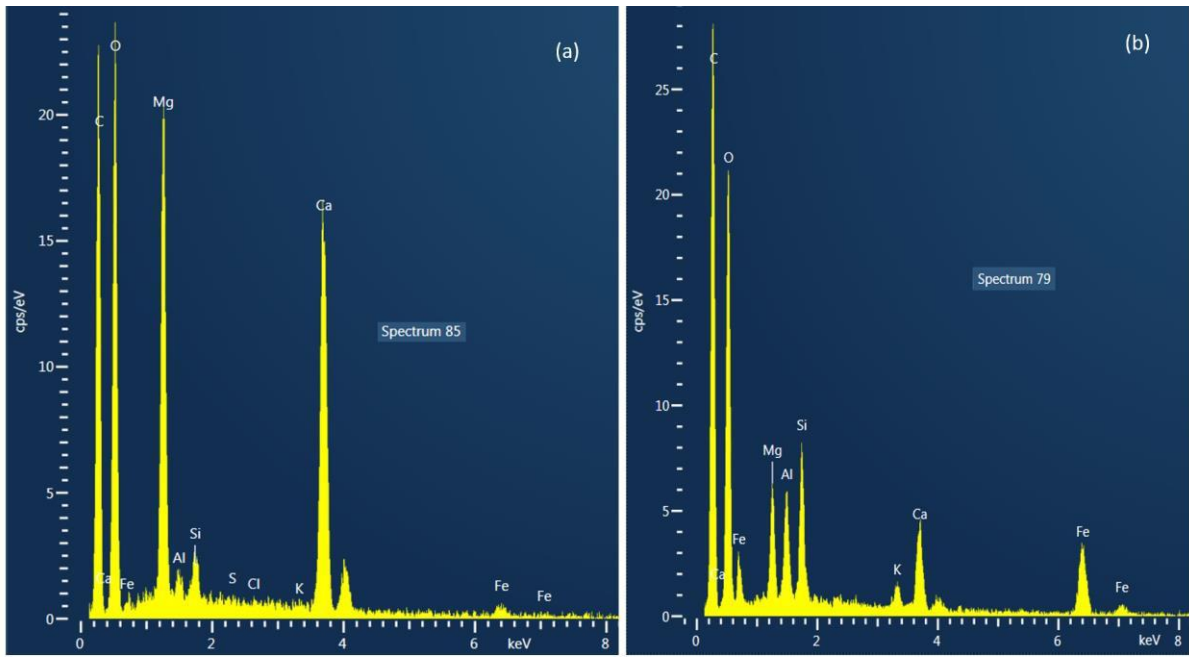


Figure 36. The spectra from two points shown in Figure 7. Dolomite and aluminosilicates are indicated.

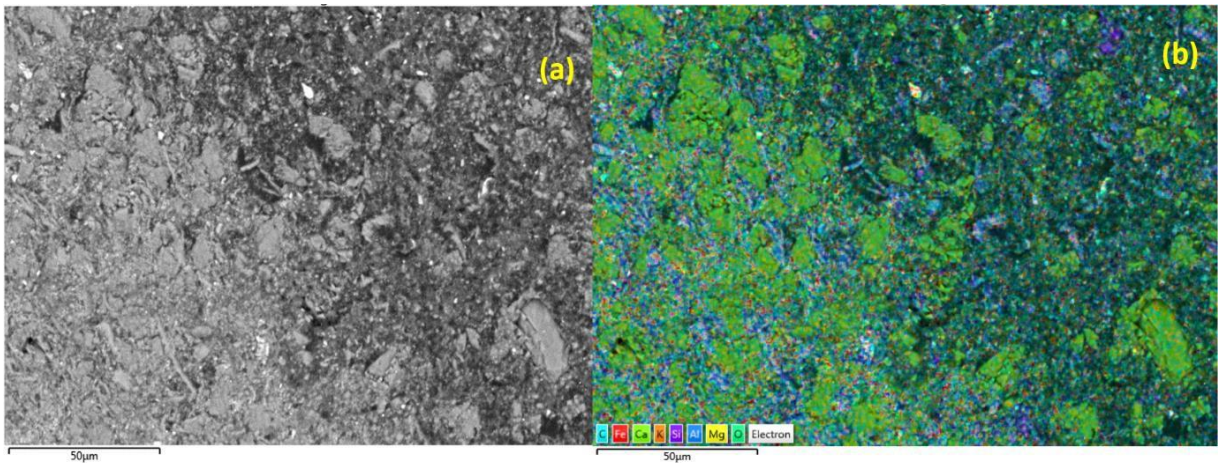


Figure 37. BSE image (a) and overlaid elemental mapping (b) showing the distribution of dolomite and the aluminosilicates along with representation of their morphologies in the two layers.

7. Results of FTIR Analysis

7.1. Rock Materials

Though chiefly used for the identification of the components of the outlining paints, the samples of the rock materials from the two rock art sites were also subjected to FTIR investigations. Generally, the samples from the two sites provided similar FTIR spectra with the exception of the carbonate rich stratified rock samples from Hell rock art site. The rock samples are found to be metamorphosed rocks as mica containing schists commonly containing the minerals quartz, chlorite and muscovite. Some of the rock samples from Hell site reflect the stratified layers of distinct mineralogy that leads to the tendency for foliation. Some of the layers in the stripy (banded) samples from Hell rock art site are markedly rich in calcite compared to the other mineral components. The layered stratigraphy reflects the nature of the geological formation of the the metamorphic rock.

7.1.1. Rock samples from Bardal site

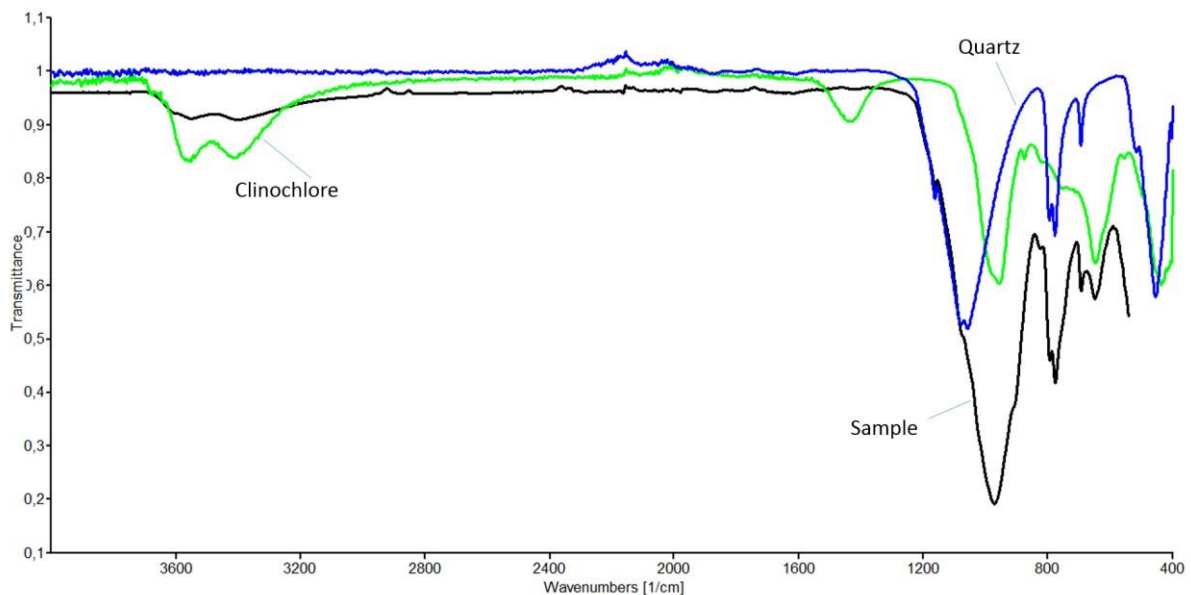


Figure 38. The IR spectra of a grey slate rock sample collected from Bardal site confirming two of its components: quartz and clinochlore

Two of the main components of a dark grey rock sample from Bardal site are shown to mainly contain clinochlore and quartz. The mica component of the sample in the form of muscovite appears to have contributed to the broadening of the band centered at 971 cm^{-1} .

7.1.2. Rock samples from Hell site

The IR analysis has been used to identify mainly the binding media used in the paints applied in the rock art site for highlighting the petroglyphs. Some of the pigments in the paints and the rock material were also determined using the FTIR investigation.

The grey and white textured stratified sample from Hell rock art site, in addition to the quartz, clinocllore and muscovite components, contains what is identified as calcite in the white layer (Figure 39 and 40).

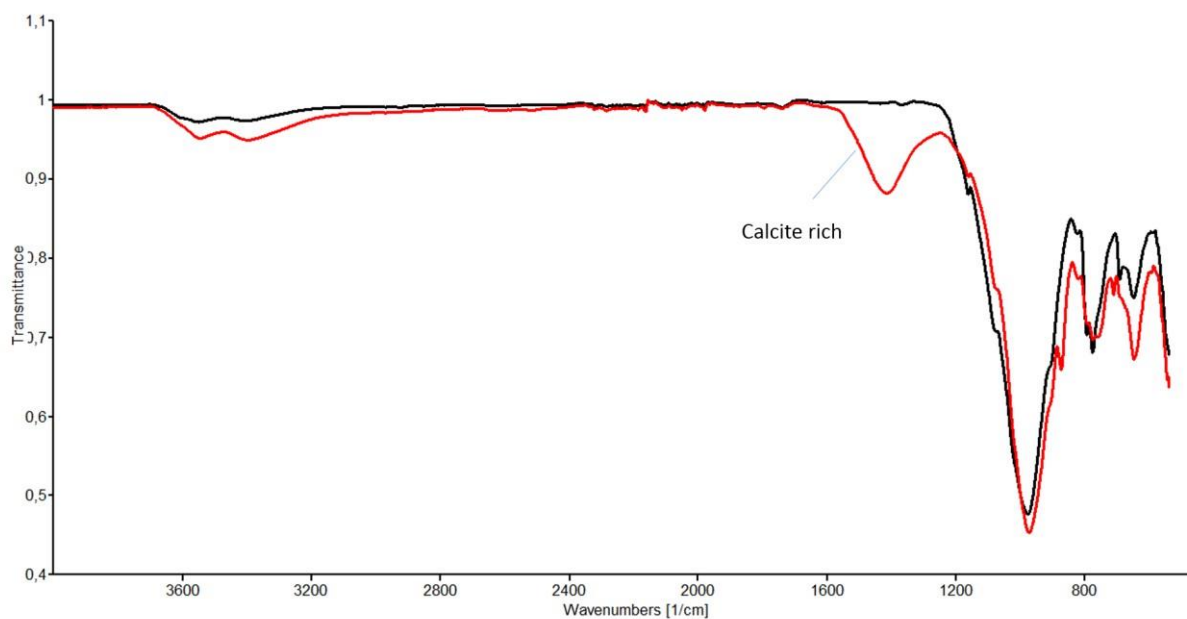


Figure 39. Comparison of the IR spectra of the two components of a stratified rock sample from Hell site with dark and white stripes appearance

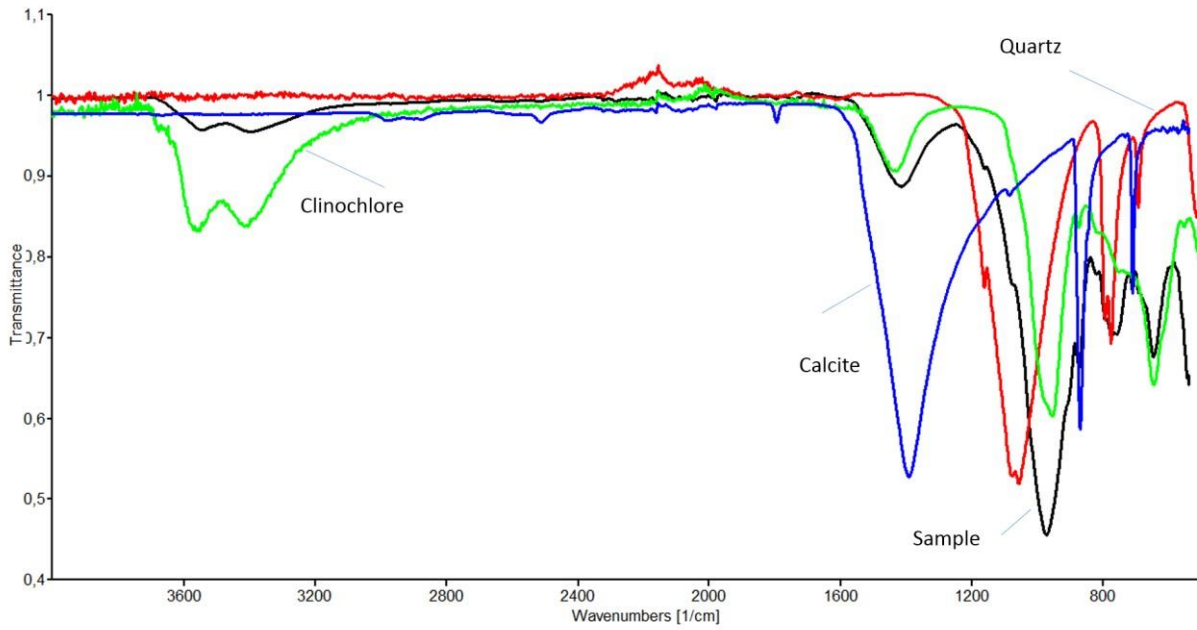


Figure 40. The IR spectrum from calcite containing layer of a rock sample from Hell rock art site compared with reference spectra of its components

7.2. Paint sample analysis

7.2.1. Paints used at Bardal rock site

The sites from which the samples were taken at the Bardal site are shown in the Figure 41.

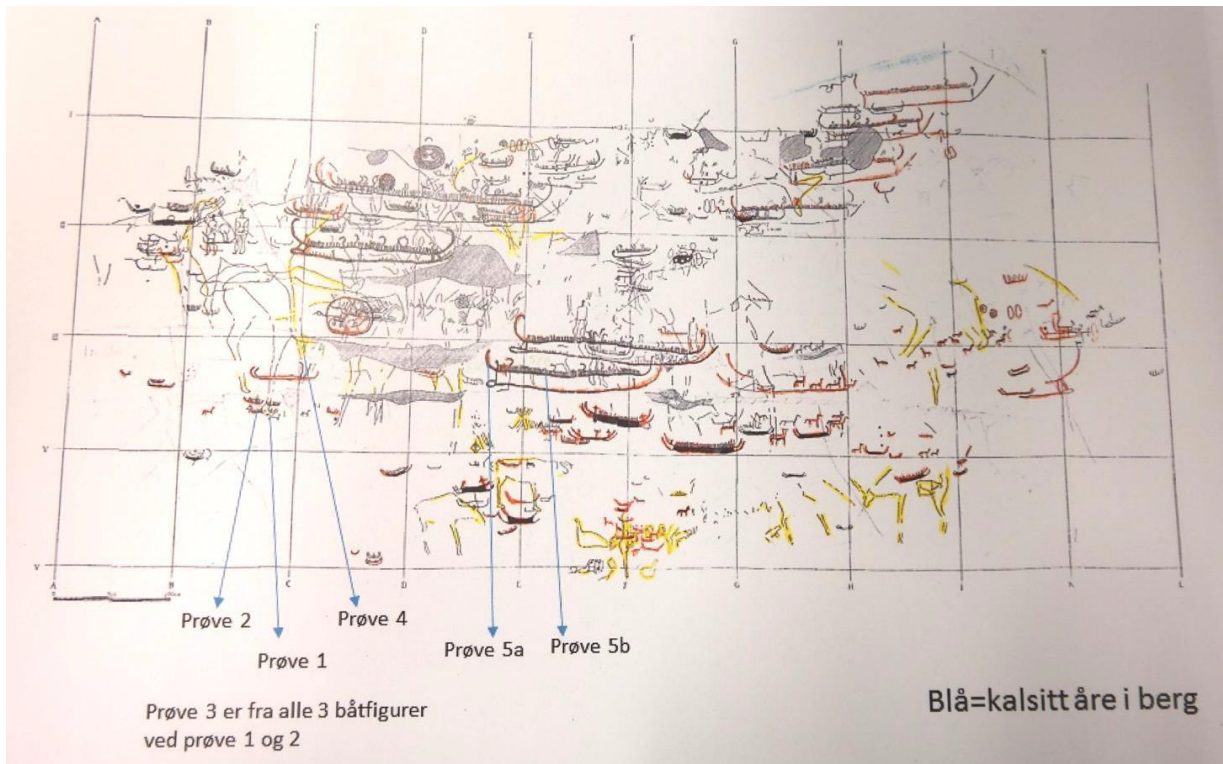


Figure 41. The paint sampling sites from Bardal rock art site (as indicated by Daniela Pawel).

Dark red paint (Bardal sample 2)

The dark red paint applied currently found on the top, of what appears to be a multiply applied paint layer, is based mainly on alkyd as shown by the spectrum in Figure 42.

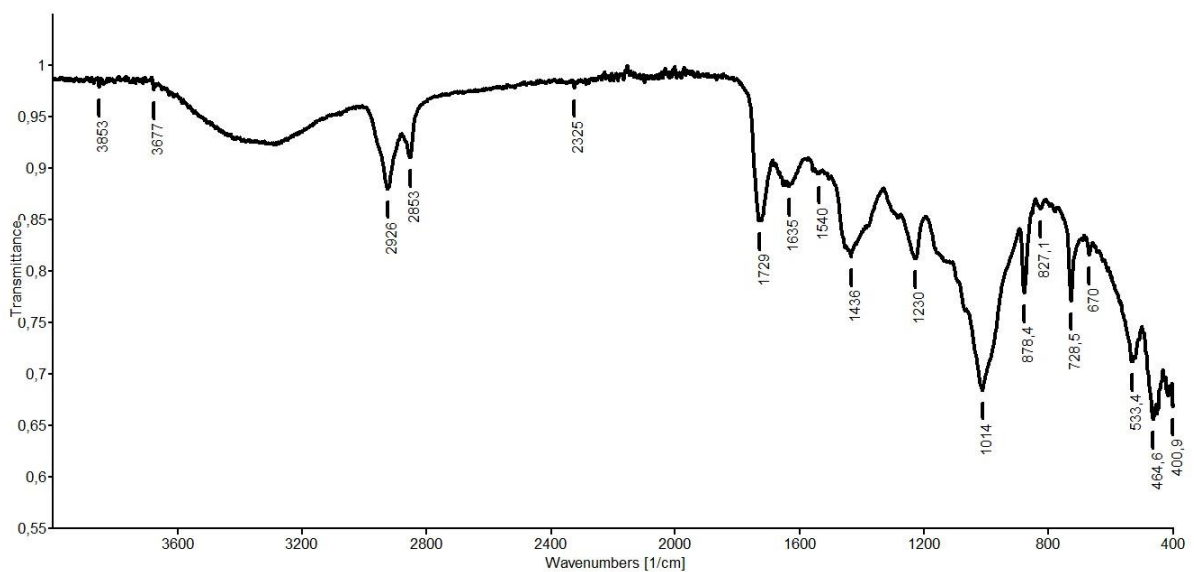


Figure 42. IR spectrum a dark red paint from Bardal.

The bands at 2926 2853, 1729 show the fatty acids (from unsaturated oils) whereas 1230 cm^{-1} an aromatic ester C-O stretch, implying the use of alkyd paint. Dolomite, used most likely as filler, is identified by the bands at 1436, 878 and 728 cm^{-1} . The use of red bole based pigment is plausible from the bands at 1014, 533, and 465 cm^{-1} .

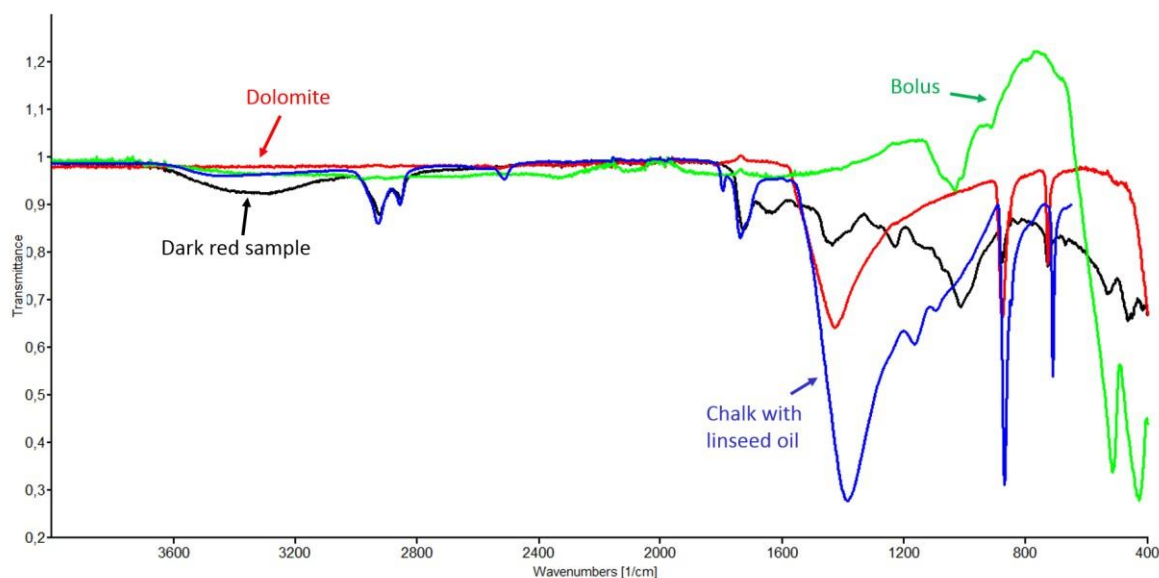


Figure 43. Over-layered spectra of the sample (black), bolus (green), dolomite (red), chalk applied as linseed oil paint (blue)

The over-layered image (Figure 43) shows matching some of bands of the reference with the components of the sample. Note the slight changes in the spectrum of calcite compared to that of dolomite. The spectrum is used to show the general similarities of the drying oil binder with the binder used in the dark red paint sample from Bardal rock art site. The band around 1231 cm^{-1} is quite distinct for an aromatic ester (from alkyd based paint) and could be seen along with the bands of the drying oil based paint reference. For the spectral matching with dolomite and comparison with another oil based paint see Figure 47 below where a spectrum from another sample of a dark red paint was used. In both cases of the reference paints, the possible use of alkyd resin as medium in the dark red paint used at Bardal site is supported.

Bardal sample 3

The IR spectrum of the red sample 3 is generally identical to that of sample 2 as depicted in Figure 44. That implies same type of binder being used in the two samples.

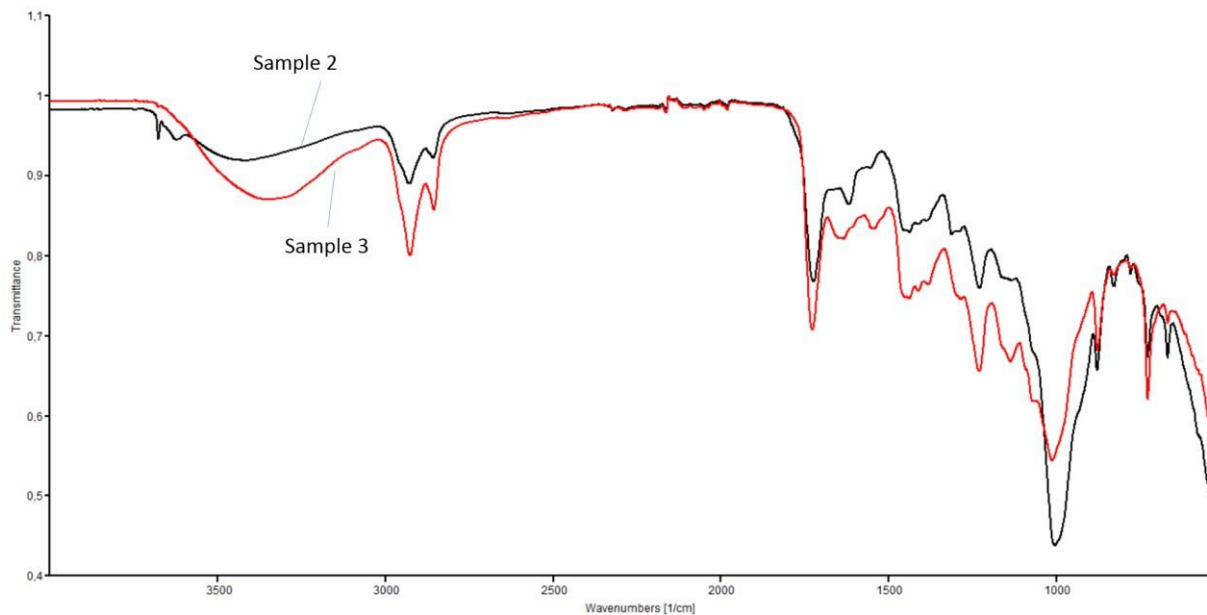


Figure 44. Comparison of the red samples from Bardal rock art site

Comparison of the spectrum of a dried linseed oil and sample 3 from Bardal showed that the main difference noticeable is the presence of aromatic ester indicated by its C-O stretch around 1231 cm^{-1} (Figure 44). There is also certain contribution from the quartz associated with the red ochre pigment that could have been used (strong broad band around 1000 cm^{-1}) along with C-O stretch bands from aliphatic esters (among other contributors).

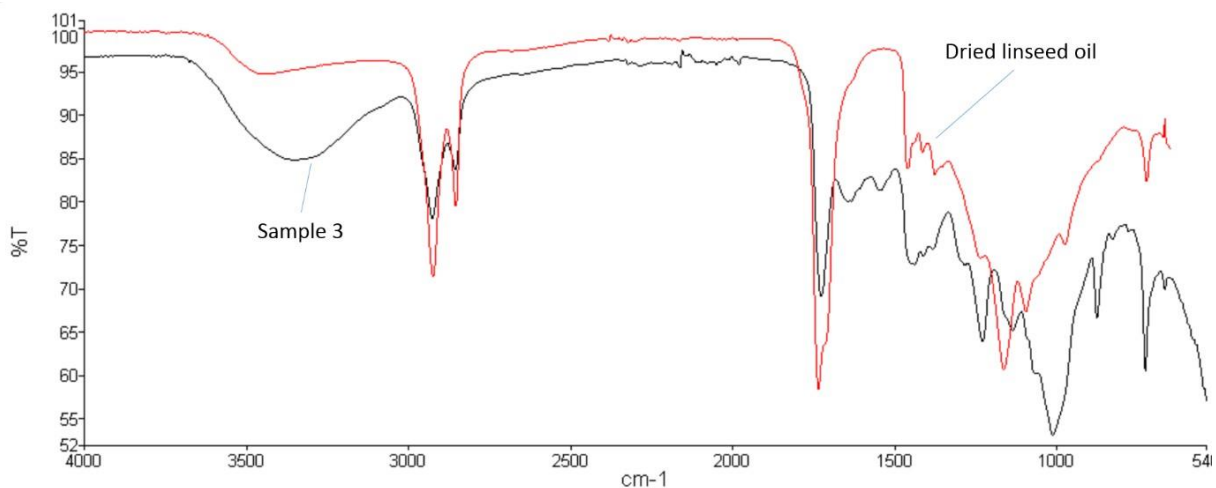


Figure 45. Comparison of IR spectrum of dried linseed oil with that of the sample from Bardal (sample 3)

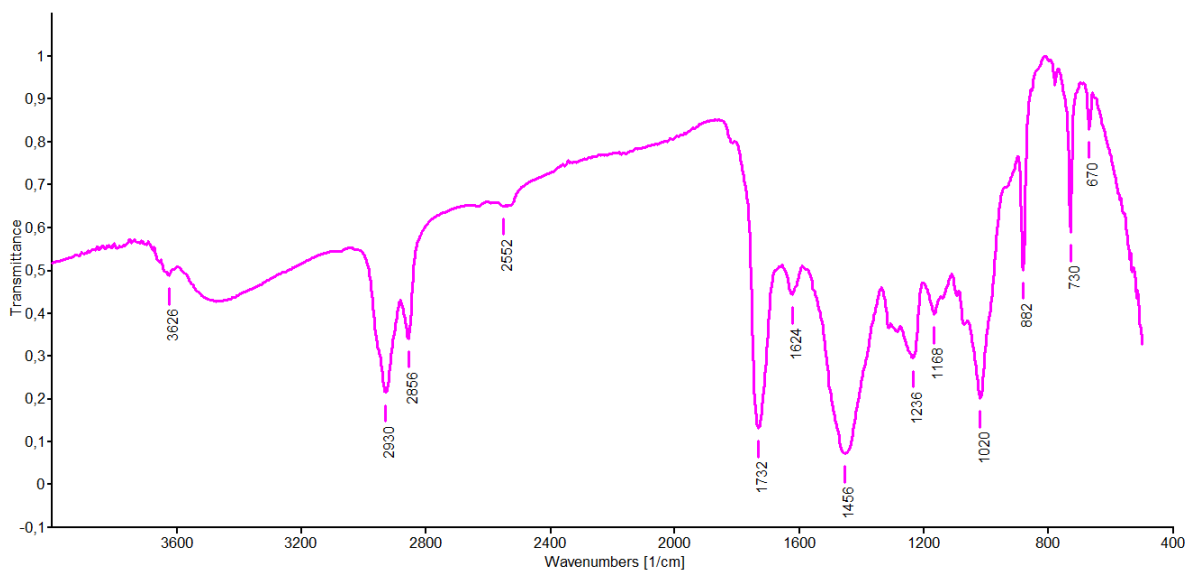


Figure 46. An IR spectrum of another sample of a red paint from Bardal found on the top of a multilayer paint

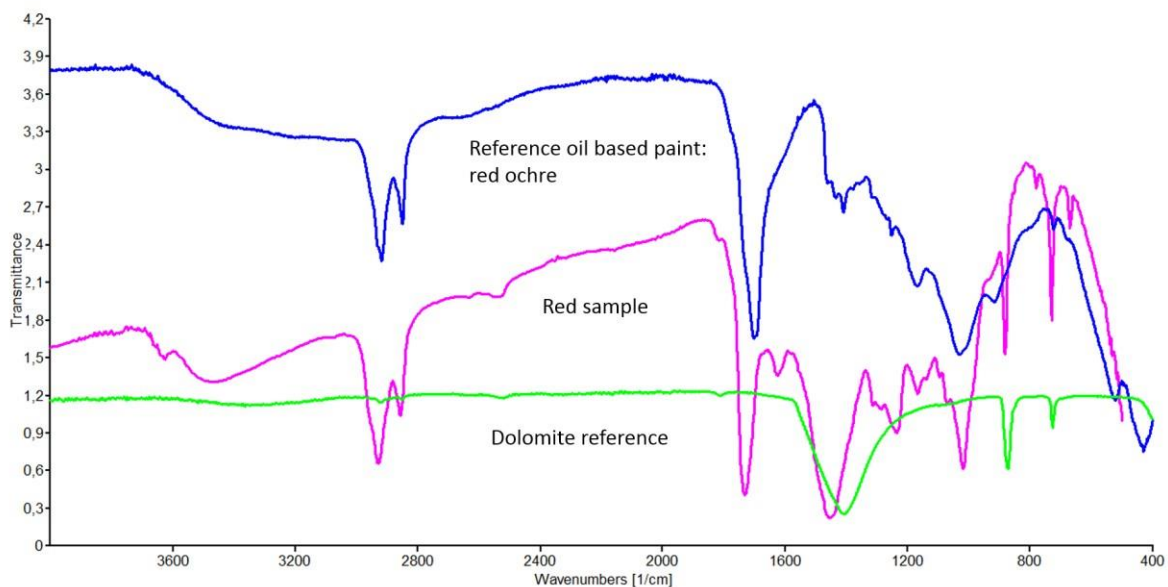


Figure 47. Spectrum of a red sample from Bardal (shown in Figure 46) compared with reference materials comprising drying oil, red ochre and dolomite

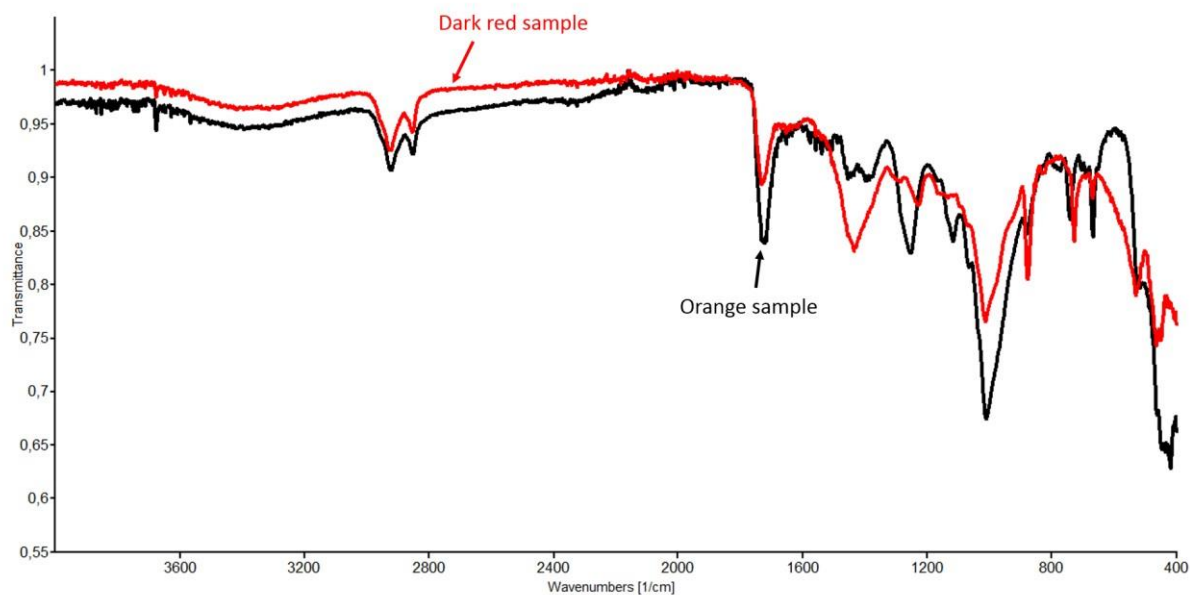


Figure 48. Over-layered FTIR spectra of two samples from Bardal: a reddish orange coloured paint applied below the dark red paint. The spectra show some degree of differences in the nature of their composition.

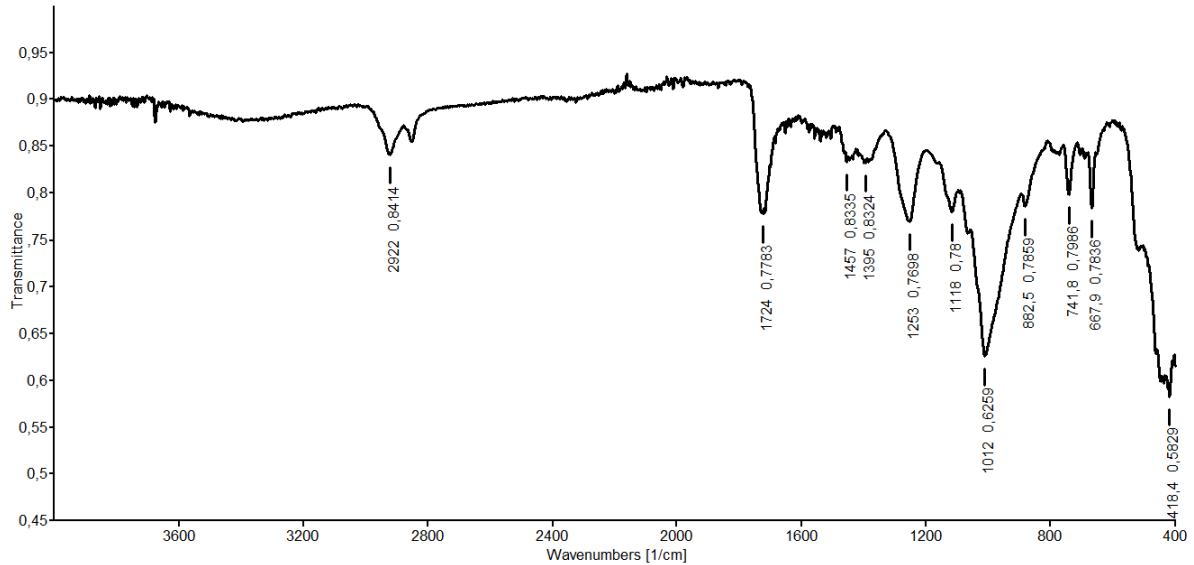


Figure 49. IR spectrum of a reddish orange looking paint applied below a dark red paint

Orange paint applied below the dark red paint

An orange paint applied below the dark red paint shows some degree of similarity in its FTIR spectra compared to that of the dark red paint on the top (Figure 48). From the additional bands observed in its spectrum, it appears to be most likely alkyd based. The band for polymeric esters of aromatic nature at 1253 cm^{-1} and those aromatic C-H bending bands appearing at 741 and 700 cm^{-1} supports the identification. Since the alkyd paints also contain long chain fatty acids, their spectra appears partly similar to that of oil based ones as shown in Figure 21. The bands are 2922 , 2851 cm^{-1} (CH stretch of the long chain fatty acids), 1724 cm^{-1} (C=C-C(O)-O-R), Polymeric C-O-C bands included in the broad band centered around 1012 , talc (tiny band at 3676 , and 668 cm^{-1}).

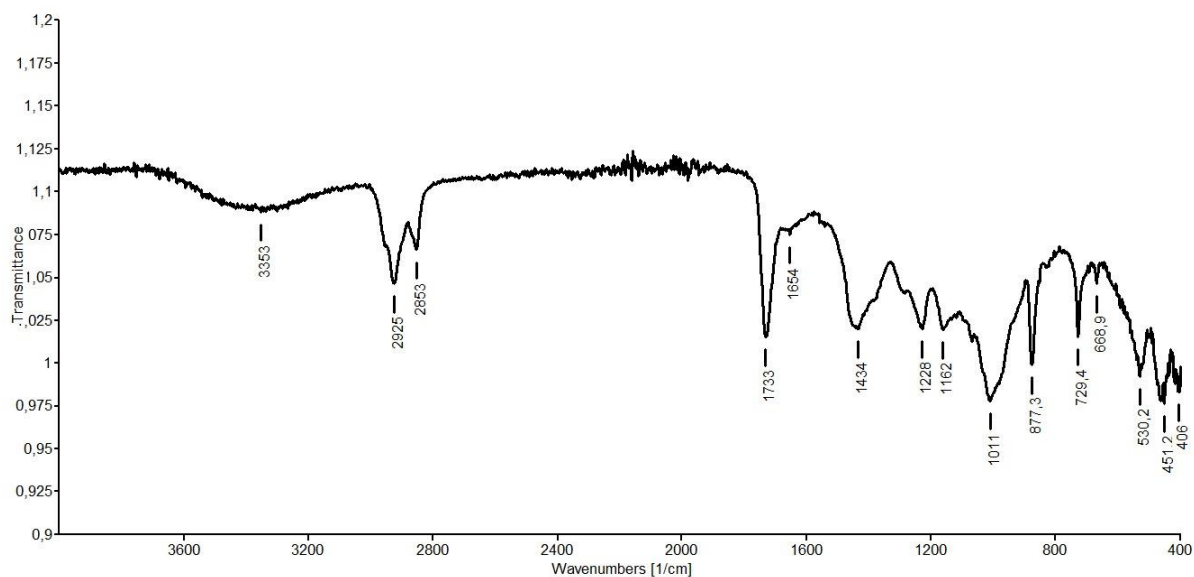


Figure 50. IR spectrum obtained from another reddish paint applied under top layer

IR spectrum obtained from another reddish paint applied under the top red paint layer indicated the presence of dolomite, likely alkyd based binder and red ochre pigment (Figure 50).

Yellow paints

The yellow coloured paint used under another yellow coloured paint in Bardal was found to have somewhat similar binder as compared to the one used for the red paints applied on the top and the one used under the top paint layer. Identical spectra were generally acquired regardless of the pigment material employed as shown in Figure 52. The characteristic aromatic ester C-O stretch appearing around 1231 cm^{-1} is observed in all cases.

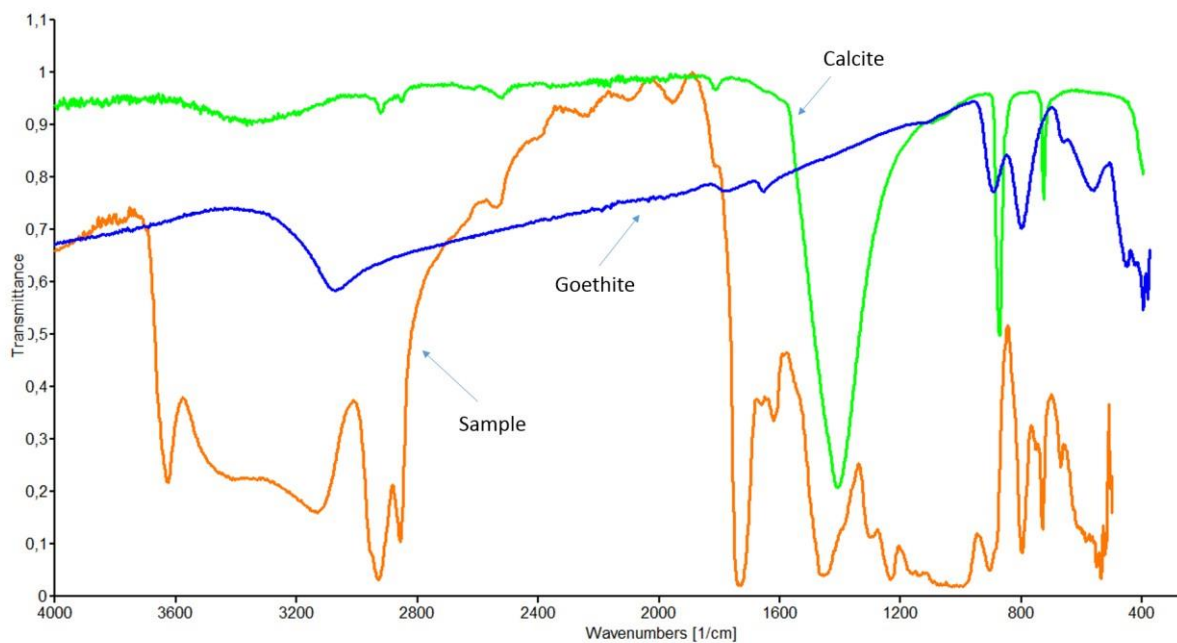


Figure 51. IR spectrum of the yellow paint applied on the top compared with the spectra of two of its inorganic components: dolomite and goethite

The bands associated with the fatty acid components in the alkyd paint are also present. A description of the chemical composition of an alkyd based paint is given in a later section when the IR analysis of the yellow paints from Hell rock art site are discussed. Like in the red pigment, dolomite is used as an additive. The colorant is based on yellow ochre (Figure 51).

Yellow paint applied under red paint layer

The IR spectra of a red paint applied on top and the yellow under were also found to have identical composition in terms of their binder. Alkyd based resin is identified as can be seen in Figure 52. They have contained also an identical filler: dolomite.

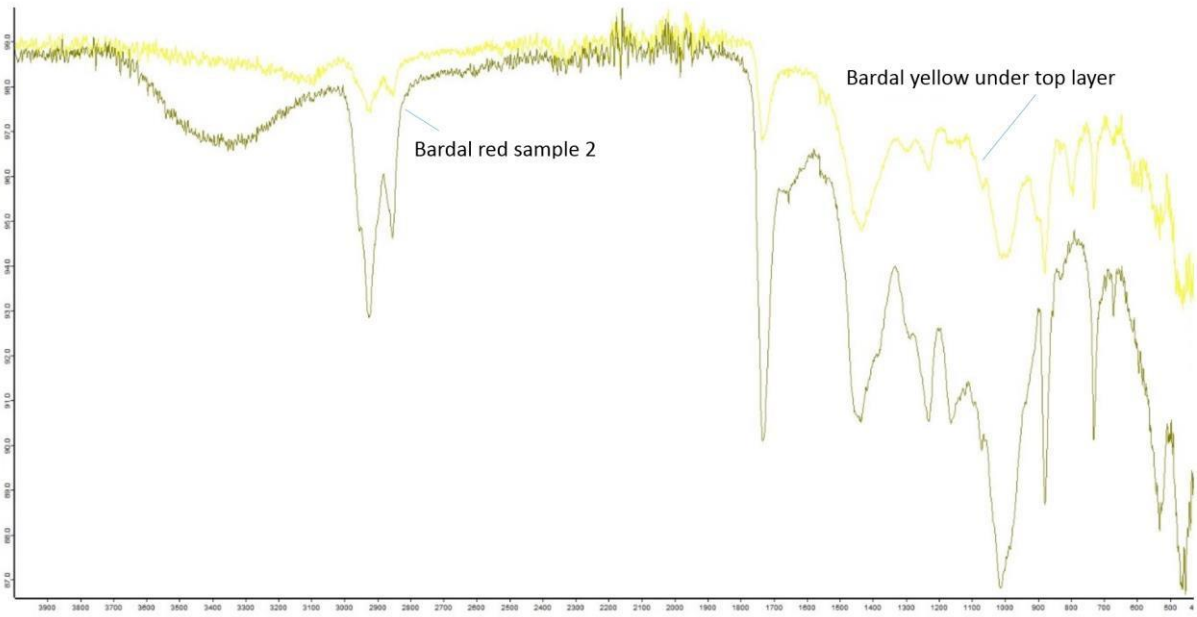


Figure 52. IR spectra of a red (top layer, Sample 2) and yellow (under top layer, Sample 4) paints from Bardal rock art site.

7.2.2. Paints used at Hell rock art site

The sampling sites in the Hell rock art site are shown in the figure below. Considering the similarities in composition as judged from their IR spectra, all the samples were not subjected to a detailed investigation.

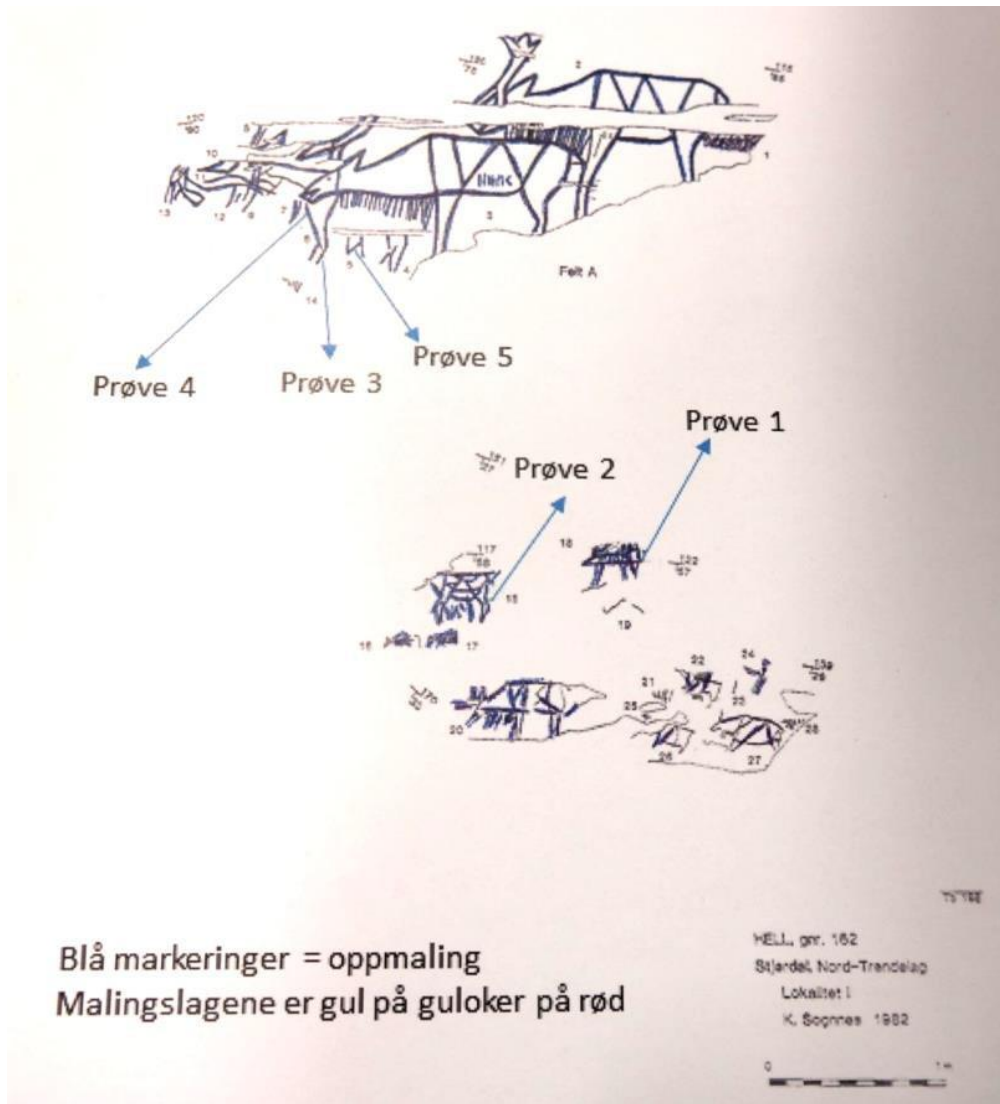


Figure 53. Sampling sites from the Hell rock art site (as indicated by Daniela Pawel).

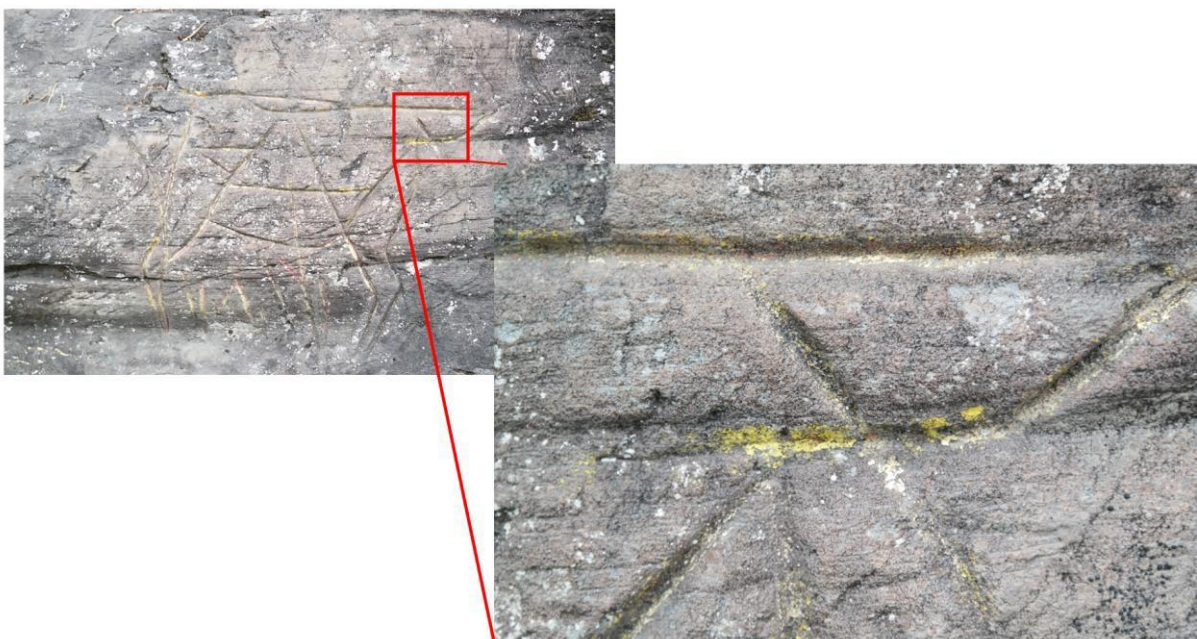


Figure 54. The outlining painting from the lower section of the rock art at Hell. The yellow paint is applied over a red paint. The site is close to where sample 2 was taken (Figure 53).

Yellow paint layer on the top

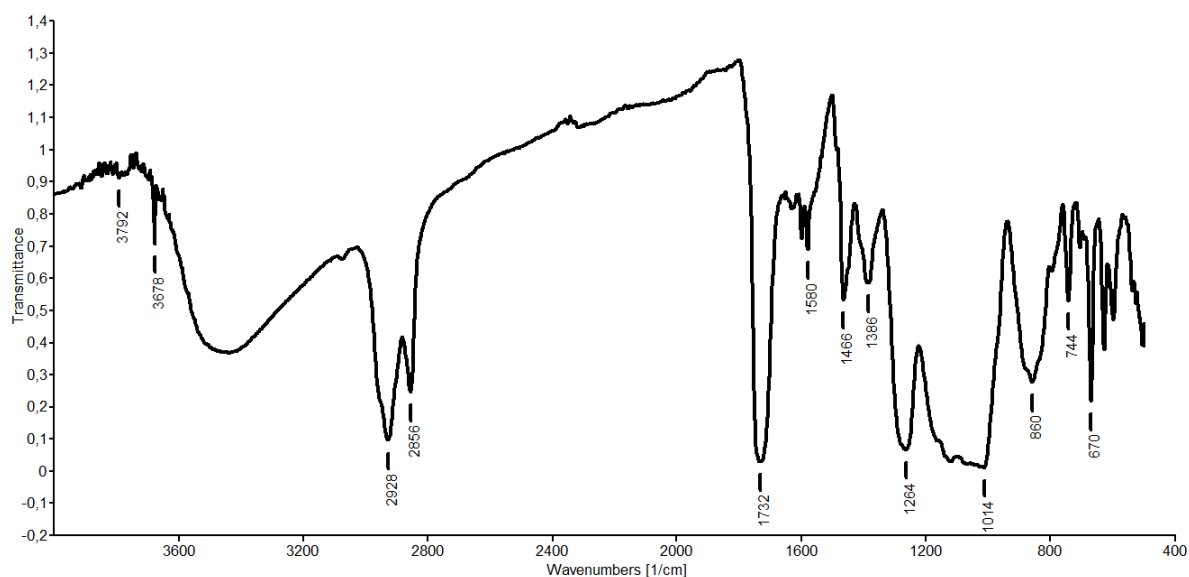


Figure 55. Yellow paint used at Hell rock art site (sample 1). The spectrum is in some respect different from the spectra obtained from the paint samples at Bardal site, including the yellow one.

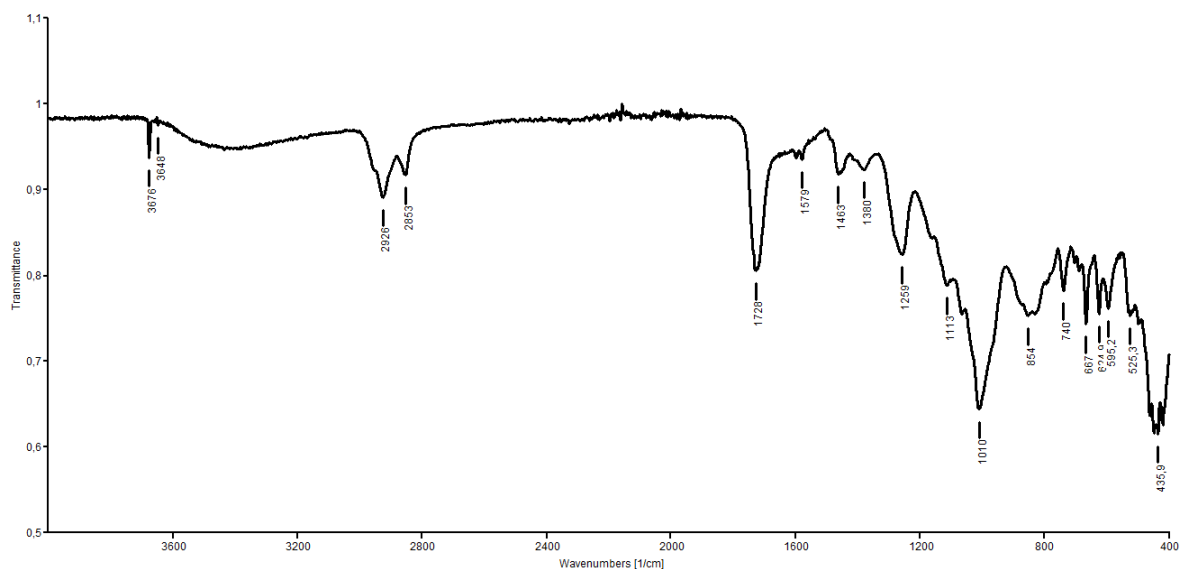


Figure 56. IR spectrum of a yellow paint on top from Hell rock art site.

The bands at 3674, 968, 667 cm^{-1} show that of talc, whereas C-O stretching of aromatic ester observed at 1259 cm^{-1} indicates the use of phthalate based ester. This is supported by the C=C aromatic stretching observed at 1579 cm^{-1} . The strong C=O band at 1728 cm^{-1} is that of C=O stretch of an ester conjugated with an unsaturated system (C=C) of the unsaturated fatty acids used. The use of alkyd resin as binder for this paint is most plausible as a result. 1463 and

1380 cm^{-1} are attributed to CH bending modes of aliphatic groups. 740 cm^{-1} the C-H aromatic ring bending mode of ortho-aromatic group [2]. This is supplemented with the other confirmatory bands for the phthalate: the doublet at 1600 and 1579 cm^{-1} that are due to the aromatic ring stretching vibration mode. An aromatic ester (C-O stretch) linked to the polymeric chain/network was observed in the case of samples from Bardal (around 1531 cm^{-1}). This could be probably the other type of dibasic acid used in alkyd resin synthesis, i.e., isophthalic acid. Further confirmation is needed for an unambiguous identification.

The yellow paint at Hell site looks to be alkyd based. The weak bands at 1600 and 1580 cm^{-1} as weak as the one at 744 cm^{-1} show the phthalate component in the ester. The strong absorption at 1264 is due to C-O stretch in O=C-O-C linked to an aromatic group (the phthalate indicated). Talc use is also indicated by the sharp band at 3678 and 670 cm^{-1} .

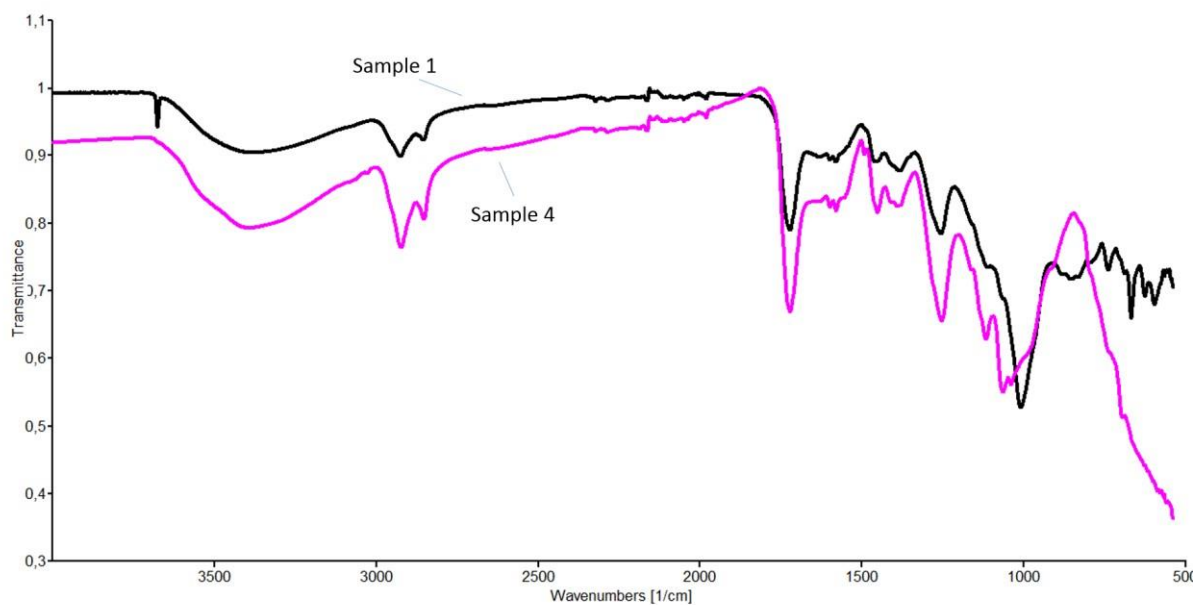


Figure 57. Two types of yellow paint samples (sample 1 and 4) from Hell rock art site.

The two yellow samples from Hell shown in Figure 29 have generally similar spectra of the binder used. The colorant and additives could be attributed to the few differences observed. Talc for example is indicated in sample 1 but not in sample 4. Yellow ochre based pigment containing goethite doesn't seem to have been used in both cases. Alkyd resin paints are used in both cases.

Yellow paint between yellow and red paints

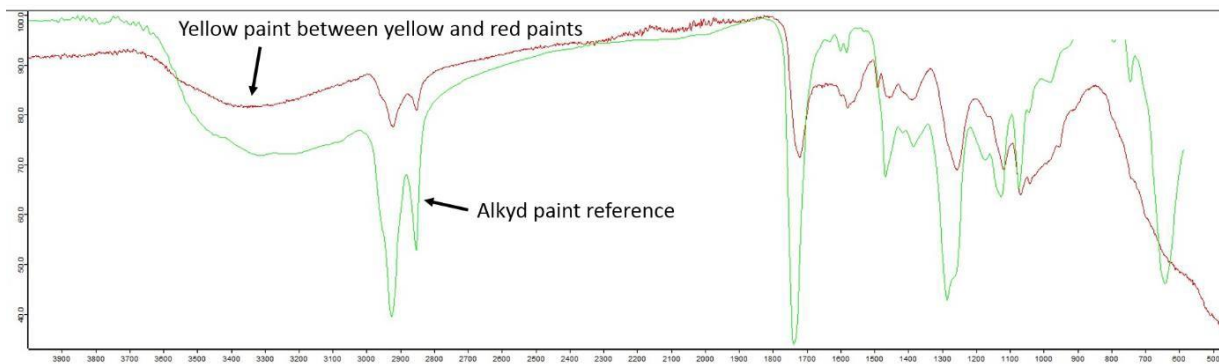


Figure 58. IR spectrum of a sample of yellow paint between yellow and red paints from Hell rock art site

Another good matching led to close to identification of the paint origin, is obtained from a comparison of the spectrum of a Griffin alkyd based paint and a yellow paint (Figure 59).



Figure 59. IR spectrum of a sample of yellow paint between yellow and red paints from Hell rock art site and that of a Griffin alkyd paint

Alkyd based paints are stable. This is acquired as a result of the way they are formed by autooxidation, i.e., chemical drying, that results in high degree of crosslinking [3]. The drying of alkyd paint along with the chemical drying mentioned above is also achieved through

evaporation of the solvent used in the paint. Alkyd resins, especially those used by artists, can contain up to 70 percent fatty acids, resulting in shorter drying time compared with traditional oil paints but both result in identical ageing products [1, 4]. It is not then surprising to observe similarities in the characteristics of alkyd and drying oil based paints. In the preparation of the alkyd based paints, that have been important in their industrial and household applications, polyhydric alcohols (polyols) and dibasic acids (or their anhydrides) and modifying oils (soya bean, castor, coconut and cotton-seed) are used [3, 5-7]. The most commonly used oils in the case of the formulations for household usage are linseed and soya oils [8]. The alkyds are produced by the esterification of the dibasic acids (like the phthalic\isophthalic acids) with the polyhydric alcohols (like glycerol).

Alkyds have the capability to penetrate porous surfaces than acrylic ones and can be applied to rough surfaces without preparation unlike acrylics. This could be probably one of the reasons that made the paints suitable for their usage on the rock art site and explains our observation of some of the paints' strong attachment to the rock surface.

Phthalic acid (phthalic anhydride) is the most widely used dibasic acid in the manufacturing of alkyd resins followed by isophthalic acid. The later has a tendency to form stronger film that can with stand deterioration via hydrolysis [1].

Red under two yellow layers

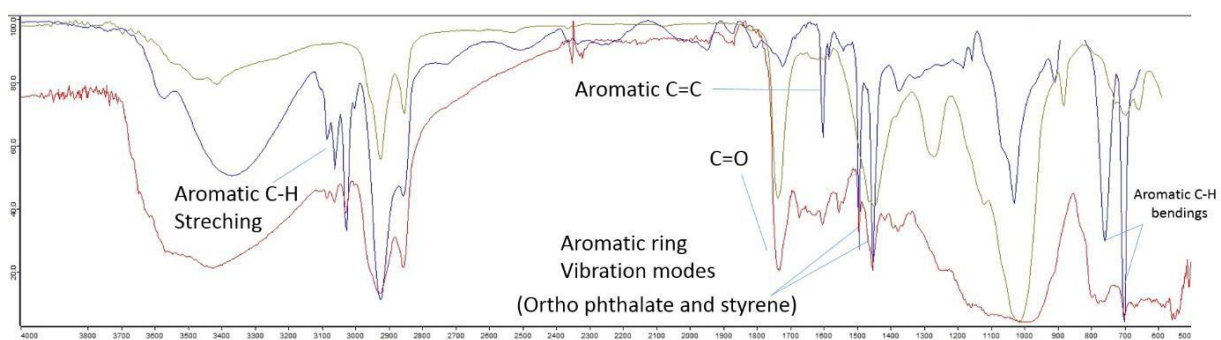


Figure 60. IR spectrum of a red paint under two yellow layers (brown) from Hell rock art site along with reference spectra of alkyd based paint (light green) and styrene (blue).

In the red paint found under the yellow paints, styrene is used as additive to the alkyd based paint as can be seen in Figure 60.

Yellow paint sample 5

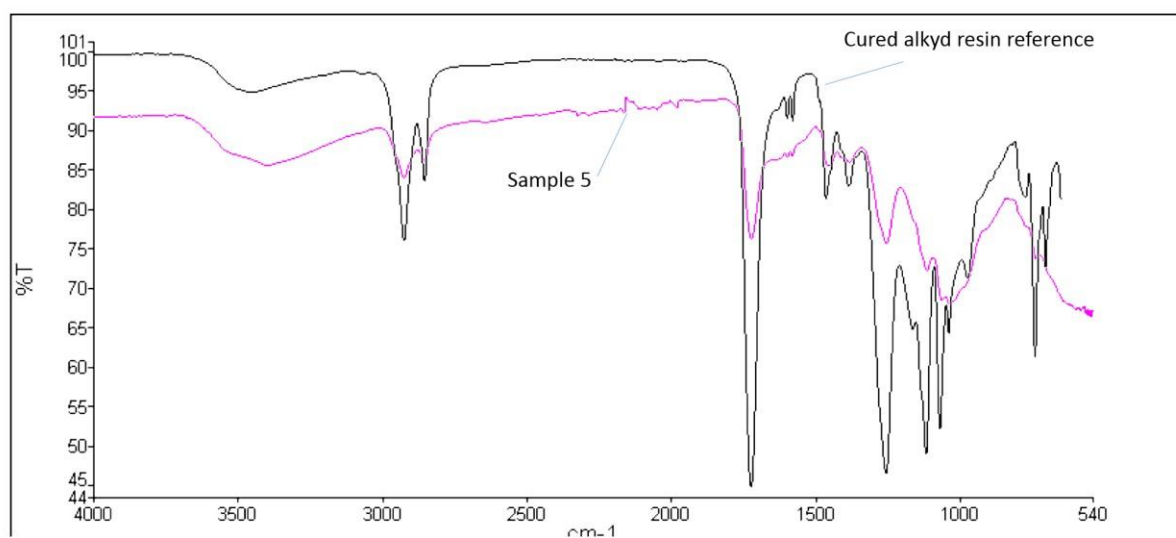


Figure 61. IR spectrum of a yellow paint from Hell rock art site with good matching with spectrum of a cured alkyd resin reference material. From some of the signature bands, orthophthalte is used as the dibasic acid for the esterification process.

8. Results of Py-GC\MS analysis

Py-GC\MS was used as complementary to the FTIR analysis for the identification of the binders used in paints. Besides being more sensitive than FTIR, it combines the separation of the sample components with their analysis\identification by mass spectrometry.

8.1. Analysis of paint samples from Bardal site

8.1.1. Red paint applied on the top

The sample was taken from the upper section at the Hell rock art site. Close up image of one of such over painting is shown in Figure 34 below.



Figure 62. A red paint applied over a yellow one at the upper section at the Hell rock art site.

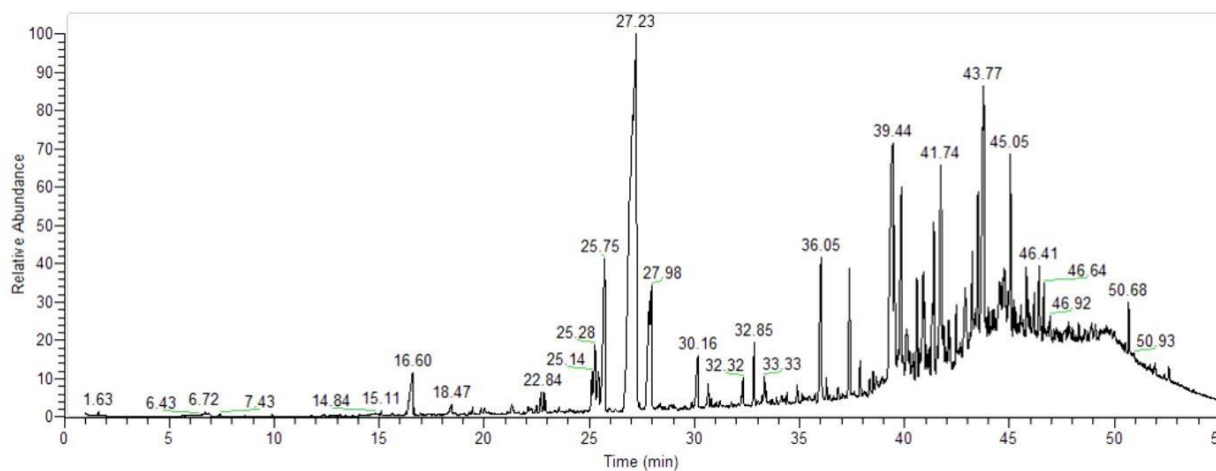


Figure 63. Chromatogram of a red paint sample applied on the top at Bardal rock art site (Red sample 2)

The chromatogram of the red paint sample applied on the top and the corresponding identification of the compounds associated with some of the peaks are given in Figures 63 and 64, as well as the compounds identified from mass spectrometric analysis in Table 2.

Table 2. Retention time and the corresponding compounds in the red paint sample (sample 2) identified from the mass spectra.

Retention time	Some of the compounds identified
16.60	2-Butenoic acid, methy ester
25.25	3,4-methylenedioxy-amphetamine
25.69	3,4-methylenedioxy-amphetamine
27.14	Isophthalic acid, dimethyl ester
30.11	Sebacic acid, dimethyl ester
32.83	5,9-Tetradecadienoic acid, dimethyl ester
33.31	12-Hydroxystearic acid, methyl ester
36.01	Palmitic acid, methyl ester
37.33	Methy 14-methylhexadecanoate
37.89	Hexadecanoic acid, ethyl ester
39.37	Oleic acid, methyl ester
39.39	Methy 11-octadecanoate
39.52	Methy 11-octadecanoate
39.87	Heptadecanoic acid, 14-methyl methyl ester
41.70	Linoleic acid, ethyl ester
42.87	Ursodeoxycholic acid
45.04	Tetradehydroabietic acid, 7-methoxy-, methyl ester
46.62	Hycholic acid

The FTIR spectrum of the dark red paint applied on the top mainly indicated the use of possible alkyd paint. The identification of the isophthalate along with many of the fatty acids (saturated, unsaturated and dibasic acids) and their derivatives confirms the use of alkyd paint. The detection of 7-methoxy tetradehydroabietic acid implies the use of plant based resin probably as an additive or some degree of contamination of the paint from its surrounding.

8.1.2. Another red sample applied on the top

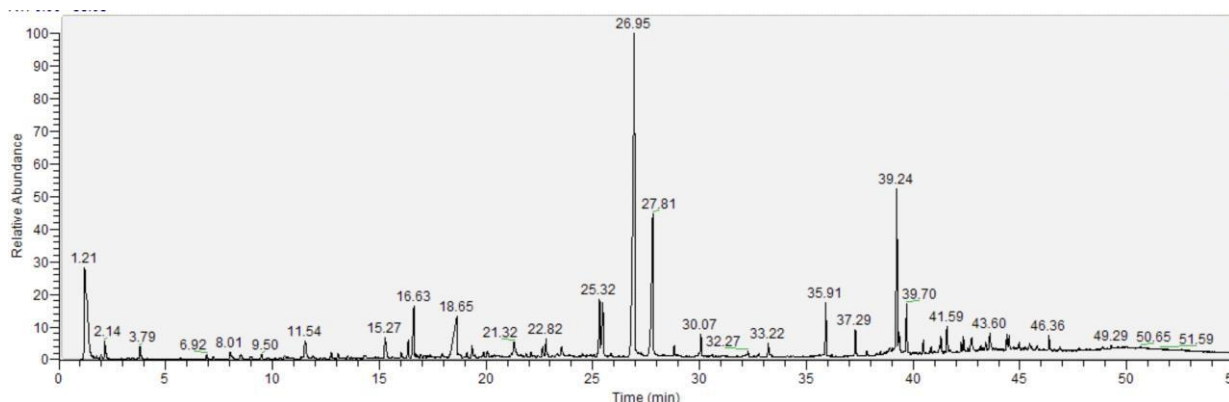


Figure 64. Chromatogram a red sample applied on the top from Bardal site (Red sample 3)

Table 3. Retention time and the corresponding compounds in the red paint (sample 3) identified from the mass spectra.

Retention time	Some of the compounds identified
16.63	2-Butenoic acid, 2-methyl-, ethy ester
26.83	Isophthalic acid, dimethyl ester
27.72	Nonanedioic acid, dimethyl ester
35.93	Palmitic acid, methyl ester
39,20	Oleic acid, methyl ester

Similar to the other red sample (sample 2), sample 3 was found to contain both the isophthalic acid and fatty acids that form a polymerization product with poly alcohols. Alkyd paint is implied based on the Py-GC\MS analysis. However, taking the sensitivity of the technique into consideration, there could be contribution from the lower layer(s) in the multilayered structure of the paints applied through different periods. Though attempts were made to physically, separate the layers for the chromatography-mass spectrometry based analysis, that cannot totally avoid the contamination of the upper layers by the lower ones and the other way around.

8.1.3. Yellow paint applied on the top

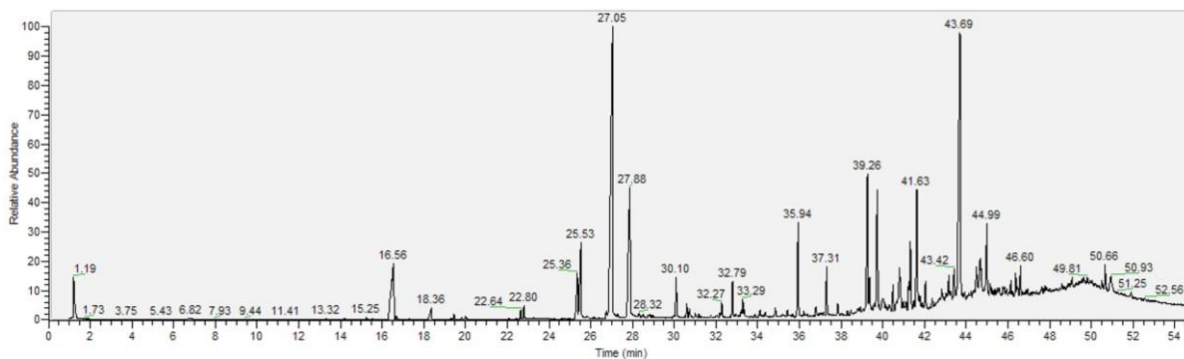


Figure 65. Chromatogram a yellow sample applied on the top from Bardal site

Table 4. Retention time and the corresponding compounds in a yellow paint identified from the mass spectra.

Retention time	Compounds identified
16.48	2-Pentenoic acid, 2,3-dimethyl
23.47	Dimethyl phthalate
26.93	Isophthalic acid, dimethyl ester
27.84	Azelaic acid, dimethyl ester
30.05	Decanedioic acid, dimethyl ester
39.92	Palmitic acid, methyl ester
39.23	Oleic acid, methyl ester
39.69	Heptadecanoic acid, 16-methyl-, methyl ester
40.80	Linolelaidic acid, methyl ester
44.98	Tetradecahydroabietic acid, 7-methoxy-, methyl ester

The chromatogram of the yellow paint from Bardal applied on the top shows the presence of isophthalic acid and components of a drying oil as can be seen from the detection of a number of unsaturated fatty acids. The paint is alkyd based. The same conclusion was drawn based on the results from the FT IR analysis of the yellow paint. The detection of 7-methoxy tetradecahydroabietic acid implies the presence of a plant based resin as an additive. All types of paints applied at Bardal site appear to have based on alkyd resin, particularly in which the

dibasic acid, isophthalate is used. This give confirmation to the possible use of alkyd resin based on aromatic dibasic acid pointed out in the FTIR analysis.

8.2. Paint samples from Hell site

8.2.1. Yellow paint (sample 1)

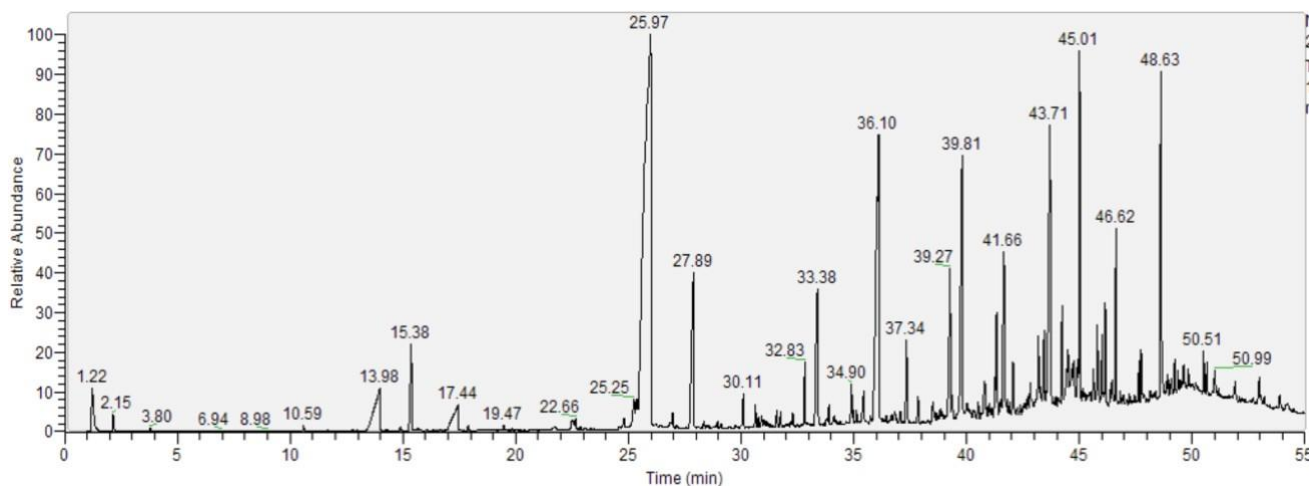


Figure 66. Chromatogram a yellow sample applied on the top from Bardal site

Table 5. Retention time and the corresponding compounds in a yellow paint (sample 1) identified from the mass spectra.

Retention time	Compounds identified
15.35	Benzoic acid, methyl ester
25.80	Phthalic acid, 3,4-dimethylphenyl
27.82	Azelaic acid, dimethyl ester
30.11	Sebacic acid, dimethyl ester 30.11
35.94	Palmitic acid, methyl ester
37.29	Methy 14-methylhexadecanoate
39.27	Oleic acid
39.77	Stearic acid, methyl ester
41.67	Linoleic acid, ethyl ester
	Tetradehydroabietic acid, 7-methoxy-, methyl

The yellow paint from the Hell site (sample 1), gave chromatogram that agrees with the result from the FTIR analysis. The dibasic acid is identified as orthophthalate as confirmed from the FTIR spectrum of a similar sample. This is contrasted with the isophthalic acid used in the yellow alkyd paint at Bardal site. The fatty acids are also identified along with the dibasic acid confirming the use of an alkyd yellow paint. The benzoic acid identified could have originated from the conversion of the phthalic acid (via decarboxylation) or from its use as a modifying agent (as chain stopper for example) [7]. Another additive implied by the detection of 7- methoxy tetrahydroabietic acid is the use of plant resin. The other intense peaks (at retention times 43.7 and 48.6), not assigned now, could be likely associated with the resin components based on comparison with other chromatograms acquired under identical measurement conditions. The component emerging at 43.7 is also present in the yellow paint applied as the top layer at Bardal site (Figure 66).

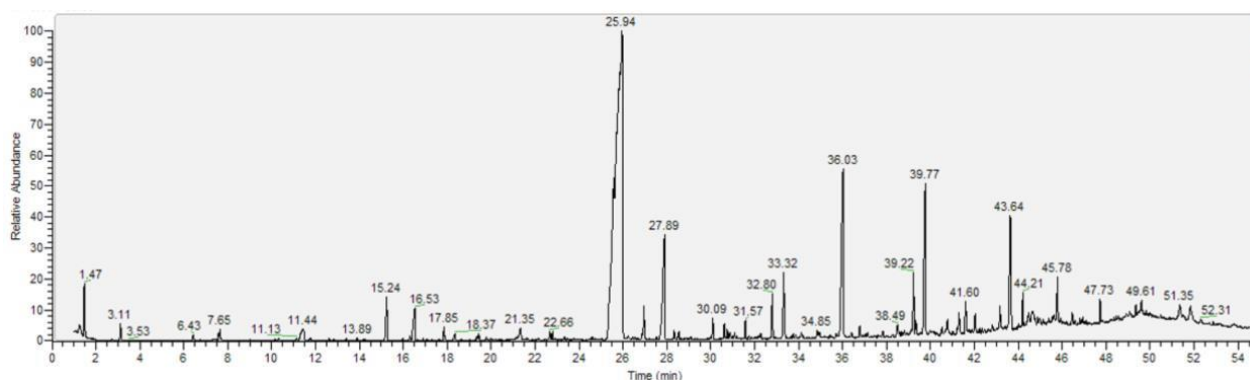


Figure 67. Chromatogram another yellow sample applied on the top from Hell rock art site (sample 5)

Table 6. Retention time and the corresponding compounds in another yellow paint (sample 5) identified from the mass spectra.

Retention time	Compounds identified
1.47	Benzene
6.43	Ethylbenzene
7.66	Styrene
13.23	Succinic acid, dimethyl ester
13.60	3-indoleacrylic acid
15.22	Benzoic acid, methy ester

17.84	Benzoic acid, 2-methyl-, methy ester
19.78	Benzoic acid, 2-ethyl-, methy ester
23.47	2-Vinylnaphthalene
25.80	Dimethyl phthalate
27.80	Azelaic acid, dimethyl ester
35.91	Palmitic acid, methyl ester
39.17	Methy 11-octadecanoate
39.75	Methy 16-methylheptadecanoate
39.81	Linolenin, 1-mono

Another yellow paint (sample 5) was characterized as alkyd paint based on the findings from the FTIR spectroscopic and Py-GC\MS analyses. In the chromatogram components of the alkyd resin, the products of phthalic acid, and components of fatty acids are identified. The phthalic acid is in the form of orthophthalic acid in agreement with the FTIR spectrum for the same sample. The same dibasic acid is used in the other yellow paint used at the same site (yellow sample 1). The chromatograms of the two are identical except in the regions where the plant based resins are expected to appear. The benzoic acid derivatives detected could emanate from their use as modifier and the conversion of the phthalic acid components when subjected to the pyrolysis condition. Styrene and its conversion products during the pyrolytic condition, benzene and its derivatives, imply its possible use in the paint as an additive.

8.2.3. Red paint under two yellow paint layers

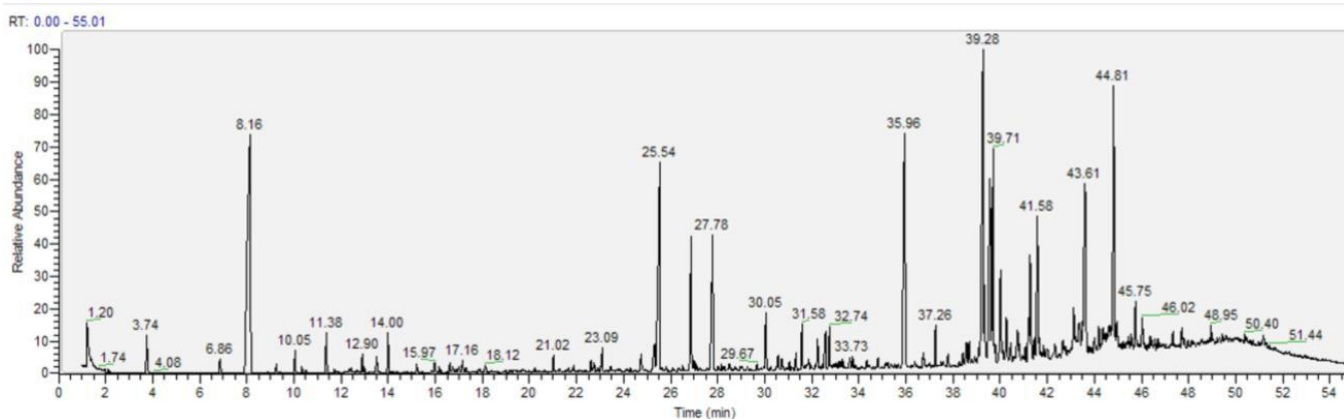


Figure 68. Chromatogram a red sample applied under a yellow top from Hell rock art site

Similar to the chromatograms obtained for the two yellow paints mentioned above, orthophthalate based paint is indicated in the red one. The same general pattern is also observed in another sample, a yellow paint found sandwiched between a yellow and a red paint (Figure 69). One marked difference in the pattern is the peak appearing at retention time of about 8.16 min, that is identified to be styrene, that could have been added as an additive for modifying the paint characteristics. It was also detected by its characteristics FTIR spectrum in the same type of red sample applied under the yellow paint (Figure 60).

8.2.2. Yellow paint sample between yellow and red paint layers

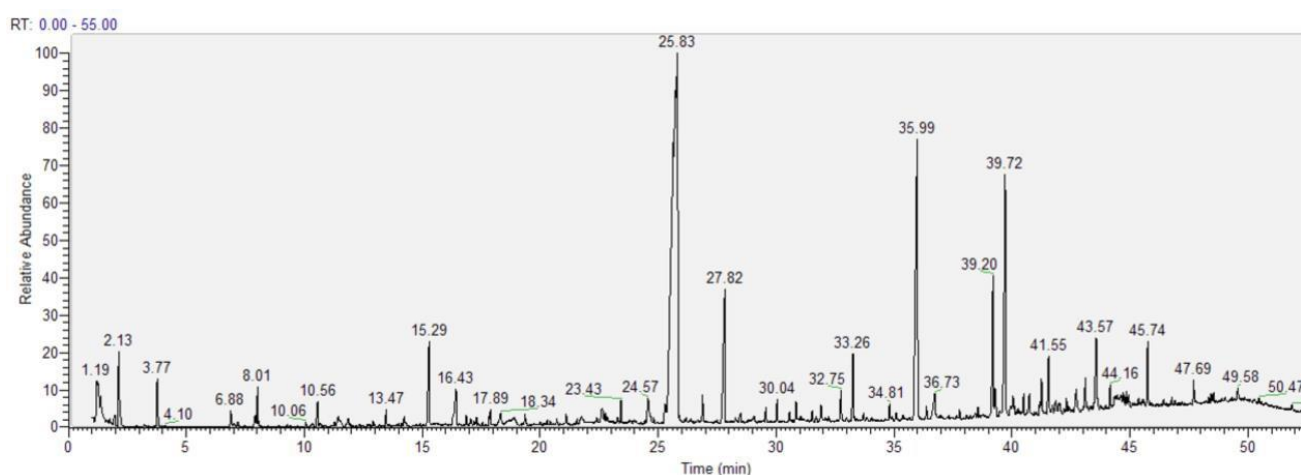


Figure 69. IR spectrum of a yellow paint sample found between yellow and red paint layers at Hell rock art site

9. Selection of solvent system for removal of the outlining paints

From the physical characteristics of the paints and chemical investigations alkyd based and in some cases paints resembling drying oil-based (from the physical examination, that can be attributed to the relatively large proportion of the fatty acids in the samples) were discerned in the different stages of the investigation. Along with this information, a combination of solvent systems, with different polarity and hydrophobicity, were tried and their effects in terms of the physical changes observed were noted. Certain solvent combinations were devised based on the principle of like dissolves like in terms of the information gathered on chemical composition of the paints and characteristics of solvents. The tests carried out and the results obtained were covered in the report from Daniela Pawel. A solvent that is observed to be good

in dissolving a paint does not necessarily mean that it is an effective one to remove the paint with less impact on the underlying petroglyph. The application method should minimize the contact of the solvent with the rock materials, and thus its effect on the rock other than selectively removing the paint applied. Accordingly application using a gel was considered. Quick trial tests on the effects of some of the solvent combinations on rock samples were also carried out. This was followed by further tests on site on selected test areas. The report on the observations when the solvents were applied on test areas in the two rock art sites is covered in another report. Taking the composition of the rock materials into account, strong inorganic chemicals, acidic or basic in nature, are not selected though they can be able to remove the paints applied for outlining the petroglyphs.

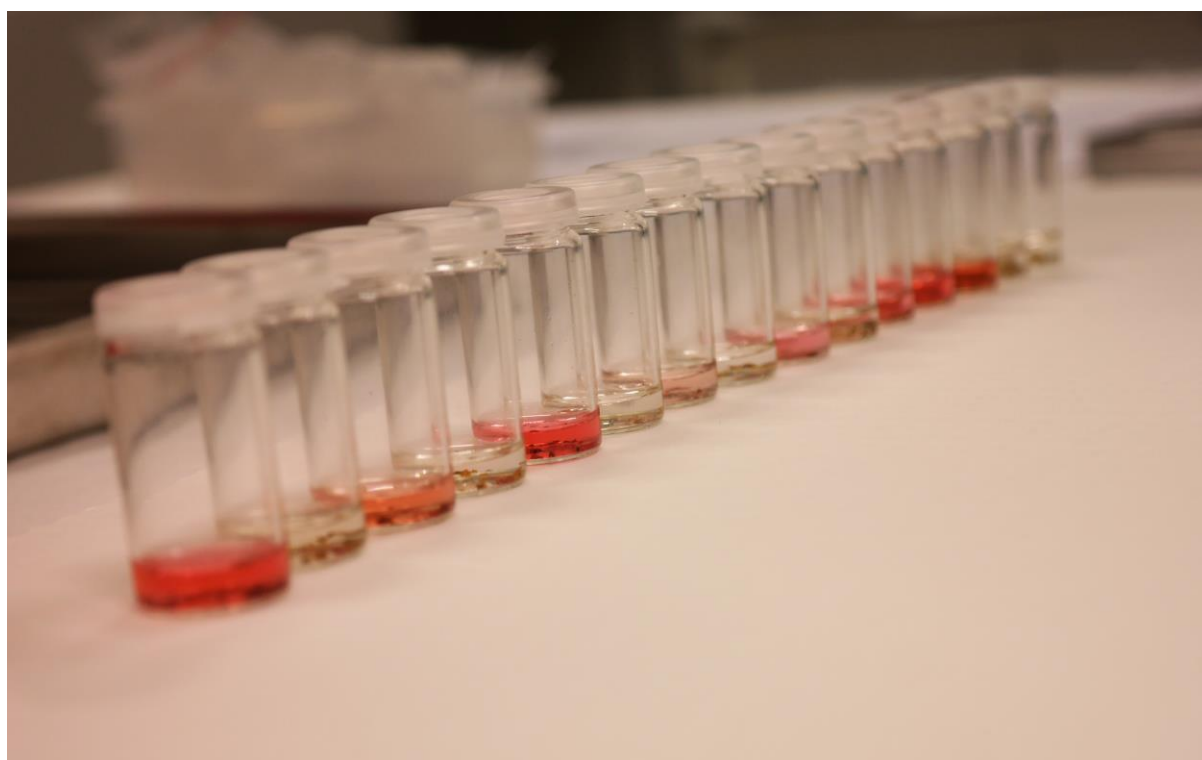


Figure 70. A series of solvent systems were tested on the red and yellow paint samples to assess their effect on the paints. Details included in Daniela's report.

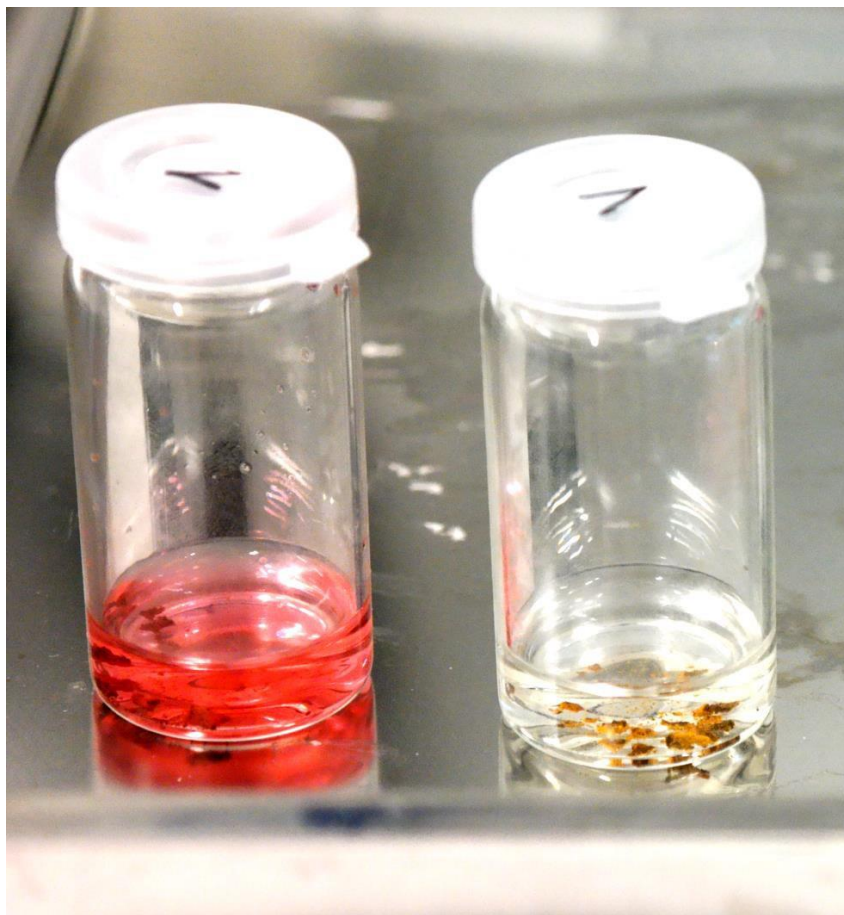


Figure 71. The effect of one the solvent systems tested, that is composed of mineral spirit, methyl ethyl ketone and ethanol. It was one of the most effective one in dissolving the paint components and making the paint loose in a relatively short time of application.

10. Summary

A combination of analytical techniques were used to characterize the binding media used in the outlining paintings in the two rock art sites along with that of rock materials and other components of the paints (pigments and additives). Alky based paints that are made from unsaturated fatty acids, polyols and dibasic acids were identified. The structure of the paint and some the their pigments and additives are also determined. Phyllite metamorphic rocks that consists of quartz, chlorite and mica (muscovite) were identified in both sites. The samples from Hell rock site, especially the visibly foliated one with grey and white layered structures, were found to contain high concentrations of calcite in the light colored layers. That makes the calcite rich layers prone to dissolution in acidic media. Mapping of the rock samples based on SEM-EDS is provided indicating

features of mineralogical composition and texture in addition to their characterization with OM, FTIR and XRD. Beyond the analysis of the paint materials' composition, systematic tests on the solubility of the paints in different solvent systems were conducted. This was intended to be able to select appropriate solvent(s) for the effective removal of the outlining paintings with minimal effects on the rock on which the petroglyphs are carved. A mixture of MEK, ethanol and mineral spirit has been found to be effective in softening and partly dissolving the red paints from the two rock art sites. Gel application is proposed to minimize the contact with the rock surface. Following the laboratory tests and observations, a fieldwork was conducted to assess the effects of the selected solvents in- situ.

11. References

1. R. Ploeger, D. Scalarone and O. Chiantore, *Journal of Cultural Heritage*, 2008, **9**, 412-419.
2. P. Burke, C. J. Curry, L. M. Davies and D. R. Cousins, *Forensic Science International*, 1985, **28**, 201-219.
3. C. Duce, V. Della Porta, M. R. Tiné, A. Spepi, L. Ghezzi, M. P. Colombini and E. Bramanti, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **130**, 214-221.
4. G. Bartolozzi, V. Marchiafava, V. Mirabello, M. Peruzzini and M. Picollo, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **118**, 520-525.
5. D. S. Ogunniyi and T. E. Odetoeye, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 1300¹304.
6. S. Wei, V. Pintus and M. Schreiner, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, **104**, 441-447.
7. D. T. Burns and K. P. Doolan, *Analytica Chimica Acta*, 2000, **422**, 217-230.
8. M. Schilling, J. Keeney and T. Learner, London, 2004.

NTNU Vitenskapsmuseet er en enhet ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, NTNU.

NTNU Vitenskapsmuseet skal utvikle og formidle kunnskap om natur, kultur og vitenskap. Museet skal sikre og forvalte de vitenskapelige samlingene og aktivisere dem gjennom forskning, formidling og undervisning.

Seksjon for arkeologi og kulturhistorie har forvaltningsansvar for automatisk fredete kulturminner og skipsfunn i Nordmøre, Sør-Trøndelag, Nord-Trøndelag, nordlige Romsdal og Nordland til og med Rana. Seksjonen foretar arkeologiske undersøkelser på kulturminner over og under vann, i henhold til kulturminneloven.

ISBN 978-82-8322-083-4

ISSN 2387-3965

© NTNU Vitenskapsmuseet

Publikasjonen kan siteres fritt med kildeangivelse

www.ntnu.no/vitenskapsmuseet