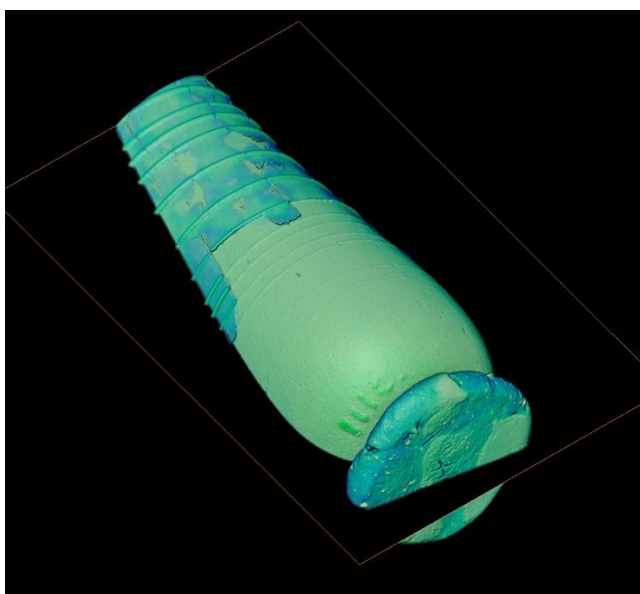


# Niet-destructieve onderzoeksmethoden voor historisch glas

## Onderzoeksrapport

Guus Verhaar, Lambert van Eijck, René van Beek



Niet-destructieve onderzoeksmethoden voor historisch glas: onderzoeksrapportage  
December 2022

Auteurs: Guus Verhaar  
René van Beek  
Lambert van Eijck

Financiering: OCW/RCE subsidieaanvraag nr. 159083, project: 'Niet-destructieve inspectie van historisch gecorrodeerd glas'.

Afbeeldingen titelpagina

**Boven:** Overzichtsfoto van alle objecten uit de Palmyra Collectie van het Allard Pierson. Foto: Allard Pierson, Universiteit van Amsterdam.

**Onder links:** Balsamarium (Allard Pierson inv. nr. 1110) wordt onderzocht met behulp van XRF spectroscopie in het Ateliergebouw, Amsterdam. Foto: Guus Verhaar.

**Onder rechts:** gedeeltelijke virtuele reconstructie van een balsamarium (Allard Pierson inv. nr. 1110) verkregen door middel van röntgencomputertomografie.

# Inhoudsopgave

|     |                                                              |    |
|-----|--------------------------------------------------------------|----|
| 1   | Introductie .....                                            | 1  |
| 1.1 | Glas in het Allard Pierson .....                             | 1  |
| 1.2 | Archeometrie .....                                           | 2  |
| 1.3 | Onderzoeksvragen .....                                       | 2  |
| 1.4 | Onderzoeksplan .....                                         | 3  |
| 1.5 | Onderzoekstructuur .....                                     | 3  |
| 1.6 | Pilotstudie .....                                            | 6  |
| 2   | Methodes .....                                               | 8  |
| 2.1 | Computertomografie .....                                     | 8  |
| 2.2 | Gammaspectroscopie .....                                     | 9  |
| 2.3 | Röntgenfluorescentiespectroscopie .....                      | 10 |
| 2.4 | Benchmarking .....                                           | 11 |
| 3   | Uitkomsten .....                                             | 12 |
| 3.1 | Productietechnieken .....                                    | 12 |
| 3.2 | Herkomstbepaling .....                                       | 17 |
| 3.3 | Conditie .....                                               | 17 |
| 3.4 | Benchmarking .....                                           | 20 |
| 3.5 | Technische constructies voor geautomatiseerde analyses ..... | 20 |
| 4   | Disseminatie .....                                           | 22 |
| 4.1 | Workshops .....                                              | 22 |
| 4.2 | Onderzoek naar vlak glas .....                               | 24 |
| 5   | Conclusies en aanbevelingen .....                            | 25 |
| 5.1 | Herkomstbepaling .....                                       | 25 |
| 5.2 | Productietechnieken .....                                    | 25 |
| 5.3 | Conditie .....                                               | 26 |
| 5.4 | Algemene conclusies .....                                    | 26 |
| 5.5 | Het opbouwen van een onderzoeksnetwerk .....                 | 26 |
| 5.6 | Aanbevelingen .....                                          | 26 |
| 6   | Referenties .....                                            | 28 |
| 7   | Output van het project .....                                 | 29 |
| 7.1 | Publicaties .....                                            | 29 |
| 7.2 | Lezingen .....                                               | 29 |
| 8   | Appendix 1: De Palmyra Collectie .....                       | 31 |

## 1 Introductie

In dit rapport worden de belangrijkste uitkomsten van het onderzoeksproject *Niet-destructieve onderzoeksmethoden voor historisch glas* beschreven. Het primaire doel van het project was om meer inzicht te krijgen in de relatie tussen de samenstelling van archeologisch glas en de herkomst van dat archeologisch glas met behulp van non-destructieve analytische technieken.

In vele archeologische collecties in musea over de hele wereld bevindt zich glas uit de oudheid. Het gaat dan om glas uit Egypte en het oostelijk Middellandse zeegebied en natuurlijk om glas uit het Romeinse rijk. De vroegste objecten komen uit Mesopotamië en Egypte en zijn gemaakt in het tweede millennium voor Christus. We spreken over archeologisch glas als het gevonden is bij archeologisch onderzoek zoals opgravingen. Glazen voorwerpen uit de oudheid zijn al lange tijd geliefde verzamelobjecten die in particuliere verzamelingen worden aangetroffen maar eveneens in veel musea. Ook in Nederland zien we in de archeologische museale collecties bijzondere verzamelingen glas (Rijksmuseum van Oudheden, Allard Pierson, Museum Het Valkhof etc)

Glas wordt traditioneel beschreven en gedateerd op typologische gronden. Maar om een archeologisch object te voorzien van context, betekenis en een completere biografie is meer informatie nodig. Wat is de plaats van herkomst, speelde het object een rol in handelscontacten en welke functie had het? In deze discussie is het van belang onderscheid te maken tussen de plaatsen waar ruw glas werd geproduceerd en de plaatsen waar glazen vaatwerk werd gebruikt en later bij opgravingen is gevonden. Bij productie en gebruik van glas zijn meer fasen aan te wijzen:

1. het maken van het ruwe glas (zand, kalk en soda) dat vaak werd getransporteerd naar gebieden waar deze grondstoffen niet voor handen waren. Dit is de primaire productie.
2. het maken van de glazen voorwerpen uit ruw glas. Hierbij werden vaak ook andere verbindingen toegevoegd om bijvoorbeeld kleur aan te brengen. Gesproken wordt over secundaire productie.
3. de verschillende processen spelen zich vaak op verschillende plaatsen af. Er was handel in ruw glas maar ook in glazen voorwerpen.

### 1.1 Glas in het Allard Pierson

In het Allard Pierson zijn de erfgoedcollecties van de Universiteit van Amsterdam ondergebracht. Met internationaal vermaarde collecties op het gebied van archeologie, boekgeschiedenis, cartografie, grafische vormgeving, joodse cultuurgeschiedenis en zoölogie is dit een van de belangrijkste erfgoedcollecties in Europa. De archeologische collecties bestaan uit ruim 19.000 voorwerpen. Een kleurrijk onderdeel van deze collecties is de collectie antiek glas met meer dan 600 voorwerpen, waaronder Egyptische en Mesopotamische voorwerpen uit de veertiende eeuw v. Chr. tot Merovingisch glas uit de zevende eeuw n. Chr. en middeleeuws Egyptisch en Syrisch glas uit de negende tot elfde eeuw. Het grootste deel van de collectie bestaat echter uit geblazen Romeins glas.

#### 1.1.1 Palmyra glas

De aanleiding voor het onderzoek was een vraag die bij conservator René van Beek opkwam tijdens zijn werk aan de glascatalogus van het Allard Pierson. In de collectie bevindt zich een groep glazen die in de administratie van het museum de herkomst *Palmyra* hebben, met uiteenlopende dateringen, maar zover bekend is er geen archeologisch bewijs gevonden van glasproductie in Palmyra. Deze groep bestaat uit 43 glazen (zie Appendix 1 voor een overzicht van de glazen); die alle zouden zijn verworven in Palmyra, Syrië, en daarom gezamenlijk de *Palmyra Collectie* genoemd worden. In 1950 zijn ze door een particuliere verzamelaar aan het museum verkocht. Volgens de administratie van het museum is er geen ondersteunende documentatie over de herkomst van de stukken die tussen 50 en 1150 na Christus zijn gemaakt. Alle huidige voorgestelde dateringen zijn gebaseerd op typologie en vergelijkingen.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                   |                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>ALLARD PIERSON MUSEUM.</b><br>Archaeologisch Museum der Universiteit van Amsterdam.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                   | Inv.nr.: <b>503.</b>                                 |
| Zaal: <i>4</i> Kast: <i>303.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Omschrijving voorwerp: <i>Schaal.</i>                                             | Gids nr.:<br>Cat. nr.:<br>Kaart nr.:                 |
| Grondstof: <i>olyfven glas.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |  | H. <i>4.3 cm.</i> L.<br>Br.      Di. <i>17.1 cm.</i> |
| Datum v. aanwinst: <i>Sept. 1950.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                   | Foto nr.: <i>60-23/60-24/60-25</i><br><i>75-20</i>   |
| Verworven van:<br><i>P.H. Drenth, Amstelveen.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                   | Cliché nr.:                                          |
| Door: <i>Aankoop.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                   | Tijd van ontstaan:<br><i>2de eeuw n. Chr.</i>        |
| Prijs: <i>45 stuks f 1800.-</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                   | Plaats van ontstaan: <i>Syrie 74.</i>                |
| Voeger in: <i>Samen met nr.:</i><br><i>504, 540, 551, 585, 629, 687,</i><br><i>702, 719, 729, 767, 770, 771,</i><br><i>898, 900, 904, 905, 931, 939,</i><br><i>946, 967, 984, 985, 998, 1048,</i><br><i>1054, 1096, 1110, 1121, 1154, 1155,</i><br><i>1212, 1224, 1226, 1234, 1235, 1260,</i><br><i>1350, 1351, 1372, 1383, 1404, 1418,</i><br><i>1422, 1423.</i><br><i>Nr. 74, 74 = datering + beschrijving</i><br><i>van de Palmyra collectie</i> |                                                                                   |                                                      |
| Herkomst: <i>Palmyra</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                   |                                                      |

Figuur 1. Inventariskaart met daarop de inventarisnummers van de objecten uit de Palmyra collectie in het Allard Pierson. Linksonder wordt Palmyra als herkomst opgegeven.

## 1.2 Archeometrie

Naast beschrijving en datering van de objecten op basis van typologische gronden wordt er ook veel technisch wetenschappelijk onderzoek uitgevoerd aan archeologisch glas. Er zijn drie hoofdingrediënten die gebruikt worden bij glasproductie: zand, een flux, en een stabilisator. Zand vormt silica ( $\text{SiO}_2$ ) in het glas en dit is de structuurvormende component. Om de smelttemperatuur van zand te verlagen wordt hier een flux aan toegevoegd. Deze flux bestaat vaak uit plantenas of bepaalde zouten. Deze komen als intermediair in het glasnetwerk in de vorm van alkali-oxides ( $\text{Na}_2\text{O}$  en/of  $\text{K}_2\text{O}$ ). Tot slot wordt kalk toegevoegd als stabilisator, omdat toevoeging van de flux de oplosbaarheid van glas in water kan veroorzaken. Kalk, dat zich in het glas manifesteert als  $\text{CaO}$ , zorgt ervoor dat het glas minder oplosbaar is en dus chemisch stabiel. De aanwezigheid van spoorelementen kan iets zeggen over de herkomst van de gebruikte grondstoffen. Daarom is het belangrijkste onderwerp in glasarcheometrie de bepaling van de samenstelling van het glas ten behoeve van herkomstbepaling. Zo kan de isotoopverhouding van bepaalde chemische elementen informatie opleveren over de herkomst van ingrediënten die gebruikt werden tijdens de glasproductie. De isotoopverhouding  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  geeft bijvoorbeeld informatie over de herkomst van het gebruikte kalk (Freestone 2006). Om deze analyses te kunnen uitvoeren is het vaak onontkoombaar om destructieve analyses uit te voeren (Degryse en Shortland 2009; Wedepohl, Simon, en Kronz 2011; Ganio 2013). Dit kan ongewenst zijn voor intacte objecten.

## 1.3 Onderzoeksvragen

Omdat de herkomst van de objecten uit de Palmyra collectie onbekend is was de onderzoeksvraag aan de start van het project:

Kunnen we aan de hand van analyse van de glassamenstelling meer informatie vergaren over de herkomst van de objecten uit de Palmyra collectie?

Omdat de nadruk lag op de toepassing van non-destructieve technieken die meer informatie op zouden leveren dan alleen over de samenstelling werden de onderzoeksvragen geherdefinieerd tot:

1. *Kan de inzet van non-destructieve technieken bijdragen aan de herkomstbepaling van archeologisch glas uit de Allard Pierson collectie?*
2. *Wat kunnen non-destructieve beeldvormende technieken bijdragen aan nieuwe inzichten in productietechnieken van antiek glas?*
3. *Kan de conditie van het glas – bestaande schade, oude restauratie, verwerking en iriseren – beter beschreven worden met behulp van de informatie verkregen door middel van analyse met non-destructieve technieken?*

#### 1.4 Onderzoeksplan

Om deze onderzoeksvragen te beantwoorden is een aantal concrete doelen opgesteld:

- Toepassing van non-destructieve technieken op een representatieve selectie glazen objecten.
- Het opzetten van een netwerk waarin betrokkenen uit verschillende disciplines bij elkaar komen om onderzoek naar archeologisch glas te bespreken en uit te voeren
- Het organiseren van een aantal workshops waarin verschillende onderzoekstechnieken besproken en gedemonstreerd worden
- Het ontwikkelen van een technische opstelling waarmee XRF analyses geautomatiseerd uitgevoerd kunnen worden.

#### 1.5 Onderzoekstructuur

##### 1.5.1 Onderzoeksnetwerk

Gedurende het project is gewerkt aan het opzetten van een netwerk van belanghebbenden bij het onderzoek. Bij de start van het project is een consortium opgericht waarin experts uit verschillende vakgebieden bij elkaar gebracht zijn. De leden van dit consortium zijn te vinden in tabel 1. De betrokkenheid van de leden van het consortium zorgt ervoor dat de kunsthistorische, natuurwetenschappelijke, kunsttechnologische en conserveringskant van de bestudeerde problematiek behandeld wordt. Zo ontstaat een zo volledig mogelijk beeld van de onderzochte objecten. Bovendien is er binnen het consortium een grote expertise in het ontwikkelen en toepassen van non-destructieve onderzoeksmethodes, een belangrijk aspect van het onderzoek.

Naast de vorming van het consortium is gedurende het project een aantal netwerkactiviteiten ontplooid. Deze staan verderop in het rapport beschreven.

Tabel 1. Leden van het onderzoeksconsortium bij de start van het project.

| Naam              | Affiliatie                               | Positie                   |
|-------------------|------------------------------------------|---------------------------|
| René van Beek     | Allard Pierson Museum                    | Conservator               |
| Corinna de Regt   | Restauratieatelier Restaura              | Restaurator               |
| Onno de Noord     | Advanced Data Analysis Consultancy       | Chemometrist              |
| Luc Megens        | Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed   | Senior Onderzoeker        |
| Guus Verhaar      | TU Delft: Technische Natuurwetenschappen | Postdoctoraal Onderzoeker |
| Lambert van Eijck | TU Delft: Technische Natuurwetenschappen | Assistant Professor       |

|                        |                                                     |                                  |
|------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------|
| Yueer Li               | TU Delft: Technische Natuurwetenschappen            | Promovendus                      |
| Dominique Ngan-Tillard | TU Delft: Civiele Techniek en Geowetenschappen      | Assistant Professor              |
| Uta Pottgiesser        | TU Delft: Bouwkunde                                 | Hoogleraar Heritage & Technology |
| Roger Groves           | TU Delft: Luchtvaart- en Ruimtevaarttechniek        | Associate Professor              |
| Andrei Anisimov        | TU Delft: Luchtvaart- en Ruimtevaarttechniek        | Senior Onderzoeker               |
| Norman Tennent         | UT Dallas, Edith O'Donnell Institute of Art History | Visiting Researcher              |

### 1.5.2 Representatieve selectie glasobjecten

De *Palmyra collectie* van het Allard Pierson vormt het uitgangspunt van het onderzoek. Uit deze groep objecten is een selectie van drie objecten gemaakt (inventarisnummers 504, 1110, 1154). Daarnaast is een vierde object (inventarisnummer 9377) uit de Allard Pierson glascollectie in de selectie opgenomen, zie Tabel 2 voor specifieke informatie over de objecten. Deze objecten zijn geselecteerd omdat voor de onderzoeksvragen voor deze objecten van evident belang zijn. De herkomst van object 504 is onzeker, de productieprocessen van objecten 1110, 1154 en 9377 zouden verder toegelicht kunnen worden en objecten 504 en 1110 zijn in fragiele conditie. Object 9377 heeft als enige uit de selectie een herleidbare herkomst

Het eerste voorwerp (inv. no. 504) is een zwart flesje dat op stilistische gronden gedateerd wordt op ongeveer 750 na Christus. Het flesje heeft een afgeronde basis, gebogen schouder en cilindrische hals (fig. x). Een rode glasdraad is als een zigzagpatroon in het glas 'gewalsd'. XRF-analyse maakte duidelijk dat de samenstelling van het glas bestaat uit silica, calcium, kalium en ijzer. Het rode glas bevat koper en meer lood dan het zwarte glas. Voor het zwarte glas werden geen extra kleurstoffen vastgesteld. De fles heeft een laag strontiumgehalte. Dit kan te maken hebben met het gebruik van kalksteen als bron van calcium en kan er ook op wijzen dat het glas in Egypte werd gemaakt. Het hoge kaliumgehalte past bij glas van na 600 na Christus. Een micro-CT scan van het flesje werd gemaakt om de structuur van het glas en de (restauratie)details in beeld te brengen.

Het tweede voorwerp (inv. no. 1110) is een flesje van groen glas met een licht concave, afgeronde rand, een buisvormig lichaam, licht bollend aan de onderkant en een afgeronde bodem, gedateerd rond 350 na Christus. Om het lichaam van de fles is een glasdraad gewikkeld. Ongeveer twee centimeter onder de rand zijn twee gevouwen handvatjes aan het lichaam bevestigd. Een iriserende laag bedekt het grootste deel van de fles. Op de bodem is een niet-authentieke platte schijf van was aangebracht. XRF-analyse toont calcium, mangaan, kalium en chloride aan. De hoeveelheid calcium is hoger in de doorschijnende glasdelen en het mangaan is hoger in het meer gedegradeteerde deel van het glas.

Het derde voorwerp is een groen glazen flesje (inv. no. 1154) uit de vijfde eeuw met twee compartimenten en omwikkeld met een dunne glazen draad. Het tussenschot is met een tang uit het glas geknepen. Deze flesjes met twee compartimenten zijn gemaakt in de Romeinse tijd in het oostelijk deel van het middellandse zeegebied en werden meestal gebruikt om geurige olie in te bewaren. Ze worden vaak aangeduid als *balsamaria*. De naam is afgeleid van het Latijnse woord *balsamen* (balsem). Ook zijn deze flesjes wel bekend als *kohlflesje* en werden gebruikt voor het bewaren van *galena* of zwart loodsulfide, wat werd gebruikt als oog make-up.

Het vierde glazen object (inv. no. 9377) dat is gebruikt in het onderzoek is niet afkomstig uit Palmyra maar uit een Elamitische opgravingsplaats in Iran. Het gaat om een 4,4 cm lang glazen pijpje van donkerblauw glas waaromheen een witte glazen draad in spiraalvorm is gewikkeld. Het voorwerp wordt rond 1250 voor Christus gedateerd en is gebruikt als decoratie op een zogenaamde ziggoerat (tempeltoren) in Chogha Zanbill in Iran.

*Tabel 2. Representatieve selectie objecten uit de collectie van het Allard Pierson.*

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Titel: Flesje / Balsamarium</p> <p>Inventarisnummer: 504</p> <p>Datering: 7<sup>e</sup> – 8<sup>e</sup> eeuw / 12<sup>e</sup> – 13<sup>e</sup> eeuw</p> <p>Afmetingen: h. 77 mm<br/>d. 25 mm</p> <p>Gewicht: 20 gram</p> <p>Herkomst: Palmyra, Syrië?<br/>Egypte?</p> <p>Omschrijving: Zwart glazen flesje met zigzagversiering van rood glas</p> |    |
| <p>Titel: Balsamarium</p> <p>Inventarisnummer: 1110</p> <p>Datering: 300 - 400</p> <p>Afmetingen: h. 100 mm<br/>d. 28 mm</p> <p>Gewicht: 31 gram</p> <p>Herkomst: Palmyra, Syrië?</p> <p>Omschrijving: Sterk geïriseerd glazen flesje met twee handvatten van groen glas. Een glasdraad is om de fles heen gewikkeld.</p>                            |   |
| <p>Titel: Kohl fles / Balsamarium</p> <p>Inventarisnummer: 1154</p> <p>Datering: 4<sup>e</sup> eeuw</p> <p>Afmetingen: h. 107 mm<br/>d. 26 mm</p> <p>Gewicht: 28 gram</p> <p>Herkomst: Palmyra, Syrië?</p> <p>Omschrijving: Groene glazen fles van een dubbele buis met handvatten en een glasdraad eromheen gewikkeld.</p>                          |  |
| <p>Titel: Fragment van een decoratieve glazen buis</p> <p>Inventarisnummer: 9377</p> <p>Datering: 1250 v. Chr</p> <p>Afmetingen: h. 44 mm<br/>d. 14 mm</p> <p>Gewicht: 12 gram</p> <p>Herkomst: Chogha Zanbill, Iran</p> <p>Omschrijving: Zwart glazen buisje met witte spiraalvormige decoratie</p>                                                 |  |

### 1.5.3 Referentie objecten

Het Rijksmuseum van Oudheden (RMO) in Leiden beheert een significante collectie archeologisch glas. Om de uitkomsten van het onderzoek aan de Palmyra collectie te staven is ook een selectie gemaakt van objecten met herleidbare herkomst uit de collectie van het RMO. Deze selectie is vervolgens onderzocht met XRF. Een beknopt overzicht van deze objecten is weergegeven in tabel 3.

*Tabel 3. Enkele gegevens van onderzochte objecten uit de collectie van het Rijksmuseum van Oudheden*

| Inventarisnummer | Datering             | Titel                                 | Herkomst            |
|------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------|
| B2008/2.2        | ca 1250 BC           | Glazen buisje                         | Iran, Chogha Zanbil |
| B1901/2.14       | 4 <sup>e</sup> eeuw  | Kohl flesje                           | Libanon             |
| B1899/8.3        | 4 <sup>e</sup> eeuw  | Kohl flesje met horizontale glasdraad | Libanon             |
| B1901/2.7        | 1 <sup>e</sup> eeuw  | Balsamarium                           | Libanon             |
| B1900/1.7        | 1 <sup>e</sup> eeuw  | Balsamarium                           | Libanon, Tyrus      |
| B1900/1.9        | ca 400 AD            | Beker/lamp                            | Syrië               |
| B1900/1.2        | 4 <sup>e</sup> eeuw  | Kom met twee handvatten               | Syrië               |
| B1900/7.1        | 5 <sup>e</sup> eeuw? | Fles                                  | Libanon, Sarepta    |
| B1900/7.2        | 1 <sup>e</sup> eeuw  | Fles (gesmolten)                      | Libanon             |
| B1900/4.1        | 2 <sup>e</sup> eeuw  | Flesje in de vorm van een hoofd       | Libanon, Hannaouiye |
| B1902/7.2        | 2 <sup>e</sup> eeuw  | Flesje in de vorm van een hoofd       | Libanon, Tyrus      |
| B1900/1.3        | 1 <sup>e</sup> eeuw  | Fles                                  | Syrië               |
| B1899/2.22       | ca 400 AD            | Fles met twee handvatten              | Libanon, Channah    |
| B1898/4.2        | ca 350 AD            | Kom                                   | Libanon, Tyrus      |
| B1897/4.3        | 4 <sup>e</sup> eeuw  | Kohl flesje                           | Libanon, Tyrus      |

### 1.6 Pilotstudie

Voorafgaand aan het huidige – hier gerapporteerde – project heeft een verkennend onderzoek plaatsgevonden aan de Palmyra collectie. De resultaten hiervan waren niet eenduidig en toonden aan dat verder onderzoek zou kunnen helpen bij het beantwoorden van de onderzoeksvragen.

De pilotstudie richtte zich op de relatie tussen de samenstelling en herkomst van het glas. Met behulp van pXRF (zie hieronder voor een beschrijving van de techniek) werd de samenstelling onderzocht (Figuur 2). Multivariante analyse van de verzamelde data gaf geen gedetailleerd inzicht in de relatie tussen herkomst en glassamenstelling. Verschillen in samenstelling tussen de objecten waren voornamelijk toe te schrijven aan voor de hand liggende, zichtbare, eigenschappen van het glas zoals kleur. Stukken die later gedateerd waren op basis van stilistische kenmerken hadden een samenstelling die dit bevestigde, maar een specifieke productieplaats kon nog niet worden vastgesteld. Tevens bleven vragen over productietechnieken en conditie onbeantwoord, en werd besloten het onderzoek groter op te zetten.



Figuur 2. Analyse van een object uit de Palmyra collectie van het Allard Pierson tijdens de pilotstudie.

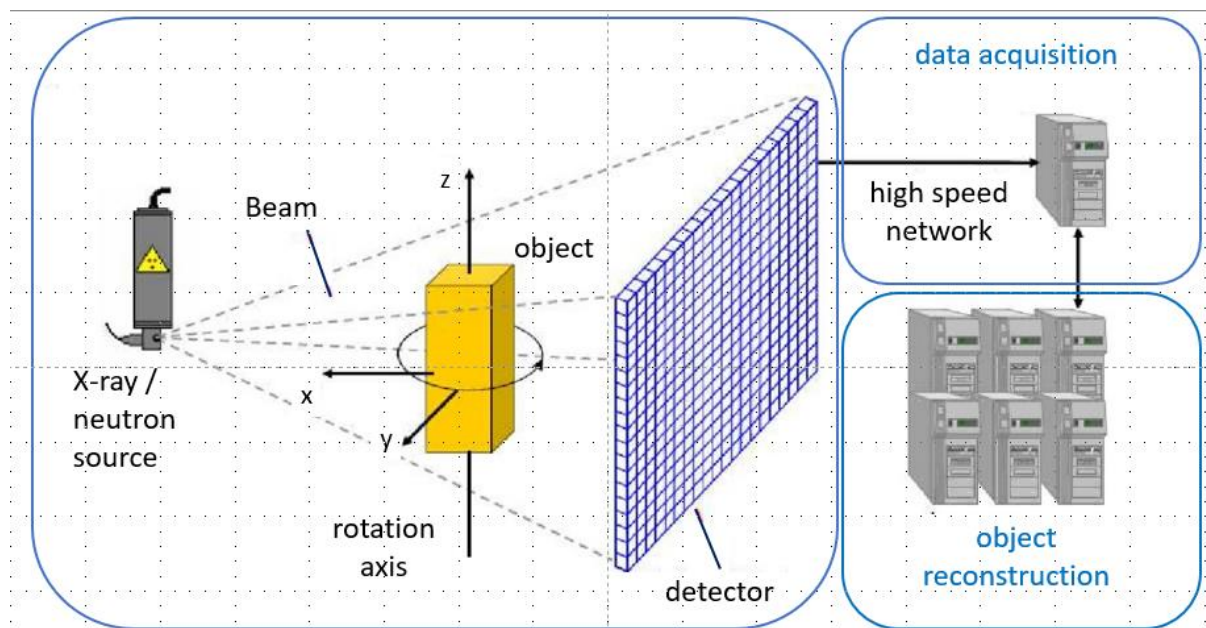
## 2 Methodes

### 2.1 Computertomografie

Met behulp van computertomografie (CT) kunnen driedimensionale eigenschappen en de interne structuur van objecten bestudeerd worden. De techniek kent veel medische toepassingen en wordt ook gebruikt in onderzoek naar cultureel erfgoed. Tijdens analyse wordt een object in een stralingsbundel, typisch röntgenstraling, gezet en stapsgewijs over 360 graden geroteerd. Bij iedere rotatiestap wordt een röntgenfoto gemaakt, deze opname wordt een projectie genoemd. Iedere projectie is een tweedimensionale opname in grijswaarden van het object. De grijswaarden van de afbeelding worden bepaald door intensiteit van de straling als deze de detector bereikt. Omdat de straling door het te analyseren object heen gaat wordt deze verzwakt. De mate van verzwakking hangt af van de samenstelling en dichtheid van het materiaal. Hoe sterker de verzwakking, hoe witter de kleur in de projectie is. Figuur 3 toont een schematische weergave van een typische CT-meetopstelling.

Met behulp van een algoritme wordt de verzameling van projecties omgezet in een virtuele driedimensionale reconstructie van het object. In deze reconstructie kan in elke gewenste richting en op elke locatie een dwarsdoorsnede gemaakt worden. Zo kan de interne structuur inzichtelijk worden gemaakt en kunnen driedimensionale eigenschappen van het object bestudeerd worden.

In dit onderzoek zijn twee typen CT-scans uitgevoerd waarbij verschillende stralingsbronnen gebruikt worden: neutronen CT (nCT) en micro röntgen-CT ( $\mu$ -XCT). Het verschil tussen de twee technieken is dat neutronen op een andere manier verzwakt worden dan röntgenstraling. Hierdoor zijn de technieken gevoelig voor verschillende chemische elementen in het periodiek systeem. Door beide technieken toe te passen op hetzelfde object wordt een zo compleet mogelijk beeld gevormd van het onderzochte object. In de praktijk is het zo dat neutronen sterker verzwakt worden door lichte elementen dan röntgenstraling, waarvan de verzwakking toeneemt met groter wordende atoomnummers. Hierdoor zijn de projecties van de objecten vaak in omgekeerde grijswaarden – voorbeelden hiervan zijn in de resultaten sectie te vinden.



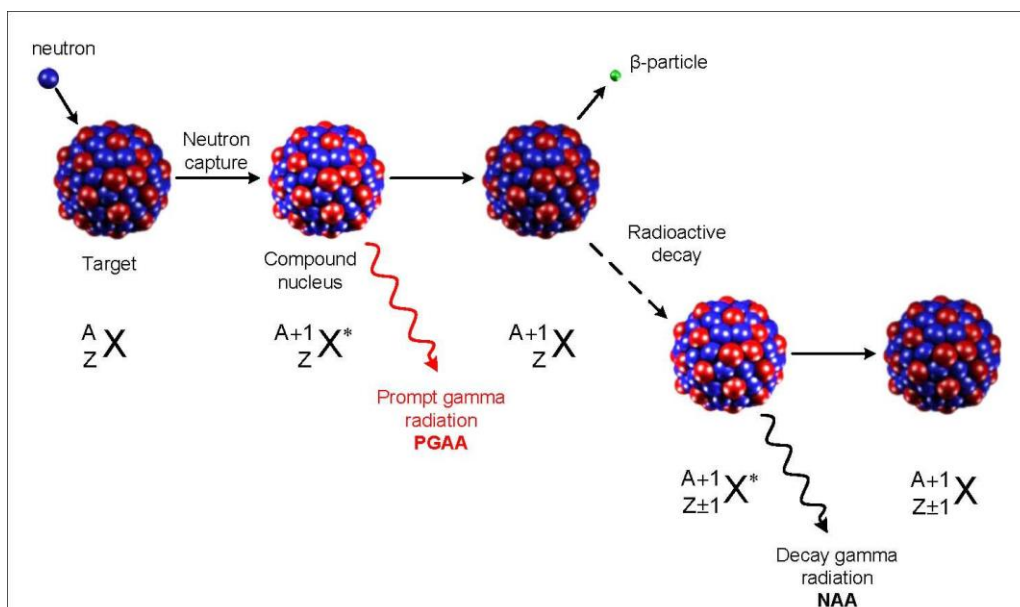
Figuur 3. Schematisch overzicht van een computertomografie opstelling (naar Cantatore en Müller 2011, Fig. 3.4, p. 17).

Specifiek voor neutronentomografie geldt dat de onderzochte objecten na afloop van de bestraling radioactief zijn. De atomen in het object kunnen een neutron uit de neutronenbundel absorberen in de atoomkern. Daarmee wordt een andere isotoop van hetzelfde element gevormd. Vaak zijn deze isotopen instabiel en vertonen radioactief verval om weer in een stabiele toestand te komen. Bij dit verval worden deeltjes en energie uitgezonden, dit kan gebruikt worden voor analyse van de samenstelling van het object. In dit project is gebruik gemaakt van FISH (Zhou e.a. 2018): het neutronentomografie instrument gehuisvest in de Hoger Onderwijs Reactor (HOR) in het Reactor Instituut Delft (RID).

## 2.2 Gammaspectroscopie

Met gammaspectroscopie (GS) wordt gekeken naar de chemische samenstelling van monsters. Zodra een object in een neutronenbundel gezet wordt absorberen sommige atomen een neutron in de kern en vormen een (vaak) radioactieve isotoop. Tijdens het radioactief verval wordt karakteristieke gammastraling uitgezonden. Figuur 4 toont een schematische weergave van dit proces. Gammastraling is hoog energetische straling, met meer energie dan röntgenstraling.

De energie van deze gammadeeltjes is karakteristiek voor de chemische samenstelling van het object. Omdat de emissie van de gammastraling een gevolg is van activering van een atoom door inkomende neutronen wordt het meten van deze gammastraling *Neutronenactiveringsanalyse (NAA)* genoemd.



Figuur 4. Schematisch overzicht van neutronen activering. Bron: <https://nmi3.eu/neutron-research/techniques-for-chemical-analysis.html>

Een analyse bestaat uit het plaatsen van een geactiveerd object voor een halfgeleider detector op basis van germaniumkristallen. Elk gammafoton dat de detector bereikt veroorzaakt een elektrische puls waarvan de grootte proportioneel is met de energie van het gammafoton. Door de hoeveelheid pulsen te meten van alle inkomende gammafotonen van een specifieke energie kan men een gammaspectrum opstellen. Per geactiveerd element is een aantal pieken in dit spectrum te identificeren. De positie van deze pieken (de fotonenergie) in het spectrum is altijd hetzelfde en dus kan de identiteit van het element verantwoordelijk voor de straling bepaald worden. De oppervlakte van deze pieken is representatief voor de concentratie van het corresponderende element in het geanalyseerde monster.

Gedurende het project is gebruik gemaakt van de NAA faciliteiten op de TU Delft. Dit wordt al decennia gedaan en er is een extensieve database beschikbaar met daarin alle gammalijnen die met de gebruikte instrumenten gemeten worden (Blaauw 1997). De toepassing van gammaspectroscopie op archeologisch glas is nu voor het eerst uitgevoerd in dit project.

### 2.3 Röntgenfluorescentiespectroscopie

Röntgenfluorescentiespectroscopie, kortweg XRF, is een techniek die gebruikt wordt om de samenstelling van een monster te bepalen. In erfgoed onderzoek is het een breed toegepaste techniek (Shugar en Mass 2013) die ook veel wordt ingezet in onderzoek naar (archeologisch) glas (zie bijvoorbeeld Huisman e.a. 2017; Kaiser en Shugar 2013).

Het principe van de techniek is gebaseerd op de interactie tussen inkomende röntgenstraling en de elektronen in het monster, in dit geval een glazen object. De elektronen bewegen zich rond een atoomkern in gekwantificeerde energieniveaus die elektronschillen genoemd worden. Hoe meer elektronen er in een atoom zitten hoe meer schillen er zijn. Een elektron kan energie opnemen van een inkomend röntgenfoton en in een hogere schil terecht komen, dit noemt men excitatie. Dit is fysisch gezien een instabiele toestand en de plek in lagere schil zal ingenomen worden door een elektron uit een hogere schil. Daarbij wordt het verschil in energie tussen die schillen uitgezonden als foton met een specifieke energie. Dit noemt men fluorescentie. Omdat er meerdere schillen zijn kunnen er meerdere van deze overgangen plaatsvinden voor een atoom. De energie van deze fluorescente fotonen is karakteristiek voor het chemische element en door de energie van deze fotonen te meten kan men de chemische samenstelling van een monster bepalen.

Een belangrijk nadeel van de techniek is dat het een oppervlaktetechniek betreft. De inkomende röntgenstralen hebben een bepaalde penetratiediepte in het oppervlak van het object, die afhankelijk is van de samenstelling. Alleen elektronen die zich binnen deze diepte bevinden zullen geëxciteerd worden. De fluorescentiefotonen hebben een lagere energie. Typisch hebben de karakteristiek fotonen afkomstig van lichte elementen een lage energie en de fotonen afkomstig van zware elementen een hoge energie. Hoe lager de energie van het foton, hoe groter de kans is dat het foton geabsorbeerd wordt door het monster zelf of door de atmosfeer voordat het de detector bereikt. Dit maakt dat XRF minder gevoelig is voor lichte elementen, waarvan er juist veel in glas zitten.

Het grote voordeel van XRF is dat de metingen relatief eenvoudig uit te voeren zijn en er verschillende instrumenten beschikbaar zijn om de metingen uit te voeren. Een draagbaar XRF toestel (pXRF, voor *portable* XRF) kan naar een museum gebracht worden waar meerdere objecten op één dag gemeten kunnen worden. Met een stationair systeem kan het meetpunt nauwkeuriger worden bepaald, maar moet het object naar een laboratorium gebracht worden om de metingen uit te voeren.

Gedurende het project zijn er drie meetcampagnes uitgevoerd met pXRF: de gehele Palmyra collectie is gemeten met twee verschillende instrumenten (Tracer 5i, Niton XL5) en een referentiecollectie van het Rijksmuseum voor Oudheden is gemeten met de Tracer 5. Daarnaast is er met de Artax XRF gemeten aan de representatieve selectie glasobjecten. Een opstelling om driedimensionale objecten automatisch te scannen is getest met zowel de Artax als de Tracer 5. Technische gegevens van de gebruikte instrumenten zijn te vinden in tabel 4.

Tabel 4. Technische gegevens van gebruikte XRF spectrometers

| Instrument      | Tracer 5 | Niton XL5         | Artax      |
|-----------------|----------|-------------------|------------|
| Producent       | Bruker   | Thermo Scientific | Bruker     |
| Hanteerbaarheid | Handheld | Handheld          | Stationair |

| Anode materiaal             | Rhodium  | Zilver   | Molybdeen   |
|-----------------------------|----------|----------|-------------|
| Beam 1 spanning             | 40 kV    | 45 kV    | 50 kV       |
| Meettijd B1 (Lifetime)      | 30 s     | 30 s     | 120 s       |
| Beam 2 spanning             | 15 kV    | 10 kV    | n.v.t.      |
| Meettijd B2 (Lifetime)      | 30 S     | 30 s     | n.v.t.      |
| Stroomsterkte               | Variabel | Variabel | 600 $\mu$ A |
| Meetoppervlak $\varnothing$ | 8 mm     | 8 mm     | 0.065 mm    |

## 2.4 Benchmarking

De vergelijking van verschillende technieken levert inzicht op in de mogelijkheden en beperkingen van elke techniek in de bestudering van archeologisch glas. In dit onderzoek wordt verschil gemaakt tussen beeldvormende technieken – röntgen-CT en neutronen-CT – en spectroscopische technieken – XRF en GS – waarmee de glassamenstelling wordt onderzocht.

### 2.4.1 Analyse van de glassamenstelling

XRF is een toegankelijke techniek die veel gebruikt wordt in onderzoek naar erfgoed. Het is een makkelijke manier om snel veel data te verzamelen. Echter, de interpretatie van de data vergt specifieke kennis van de apparatuur, inzicht in de interactie van de inkomende en fluorescente röntgenstraling met het te onderzoeken materiaal en vaardigheid in het op een juiste manier interpreteren van de verkregen data. Omdat archeologisch glas geen homogene oppervlaktesamenstelling heeft is het belangrijk juiste meetpunten te kiezen en zelfs dan kunnen er nog complicaties optreden wegens veranderingen van de glasstructuur aan het oppervlak als gevolg van onomkeerbare glasdegradatieprocessen in de bodem. Als dit allemaal in ogenschouw wordt genomen is het mogelijk om de glassamenstelling te kwantificeren, maar dat vereist veel kalibraties en gaat gepaard met een grote mate van meetonzekerheid.

Omdat er met gammaspectroscopie wordt gekeken naar de samenstelling van het gehele object zijn dit soort beperkingen minder van invloed op het resultaat en is het makkelijker de verzamelde data te kwantificeren. Als nu de XRF-data vergeleken wordt met de gammaspectroscopie data krijgen we mogelijk meer inzicht in de betrouwbaarheid van het resultaat van de XRF analyses. Dit is belangrijk omdat het vele malen makkelijker is een XRF meting uit te voeren dan een GS meting.

Daarnaast zijn GS en XRF gevoelig voor verschillende elementen. Natrium is bijvoorbeeld een element van groot belang in de productie van glas, maar is niet direct te detecteren met pXRF. GS is echter zeer gevoelig voor natrium en zo zijn de technieken complementair.

### 2.4.2 Tomografie

Omdat neutronen en röntgenstralen op een andere manier interacteren met materie zijn ze gevoelig voor verschillende elementen. De toepassing van neutronentomografie in onderzoek naar cultureel erfgoed is minder conventioneel dan XCT omdat het genereren van neutronen specifieke faciliteiten, zoals een kernreactor, vereist. Onderzoek naar archeologisch glas met neutronentomografie is zeer beperkt geweest (Fiori e.a. 2006; Stelzner e.a. 2010) in tegenstelling tot XCT dat op alle schaalgroottes is toegepast in onderzoek naar historisch glas (zie bijvoorbeeld Roemich e.a. 2005; Ngan-Tillard e.a. 2018; Eska, Ebinger-Rist, en Eggert 2017; Di Turo e.a. 2021) en andere materialen (Kardjilov en Festa 2017). De vergelijking tussen nCT en  $\mu$ -XCT is daarom niet alleen van grote waarde voor een beter begrip van het onderzochte object, maar ook om de technieken met elkaar te vergelijken. Dit is waardevol gebleken voor andere materialen (zie bijvoorbeeld Mannes e.a. 2015), maar dit wordt nu voor het eerst onderzocht voor archeologisch glas.

### 3 Uitkomsten

In het onderzoek stonden vragen over herkomst, productietechnieken en conditie van de objecten centraal. Daarnaast is onderzocht hoe de toegepaste technieken kunnen bijdragen aan het beantwoorden van deze vragen. Onder dit laatste onderwerp scharen we ook de multivariate analyse van de pXRF data.

#### 3.1 Productietechnieken

Voor onderzoek aan de productietechnieken zijn zowel de analyse van de samenstelling als onderzoek naar de fysieke structuur waardevol gebleken. De samenstelling van het glas zegt iets over de ruwe materialen die zijn gebruikt tijdens productie, wat ook te relateren is aan herkomst, en de fysieke structuur geeft informatie over de manier waarop het nog vloeibare glas gevormd is. In deze sectie worden de uitkomsten besproken van het onderzoek naar de representatieve selectie uit de Palmyra collectie.

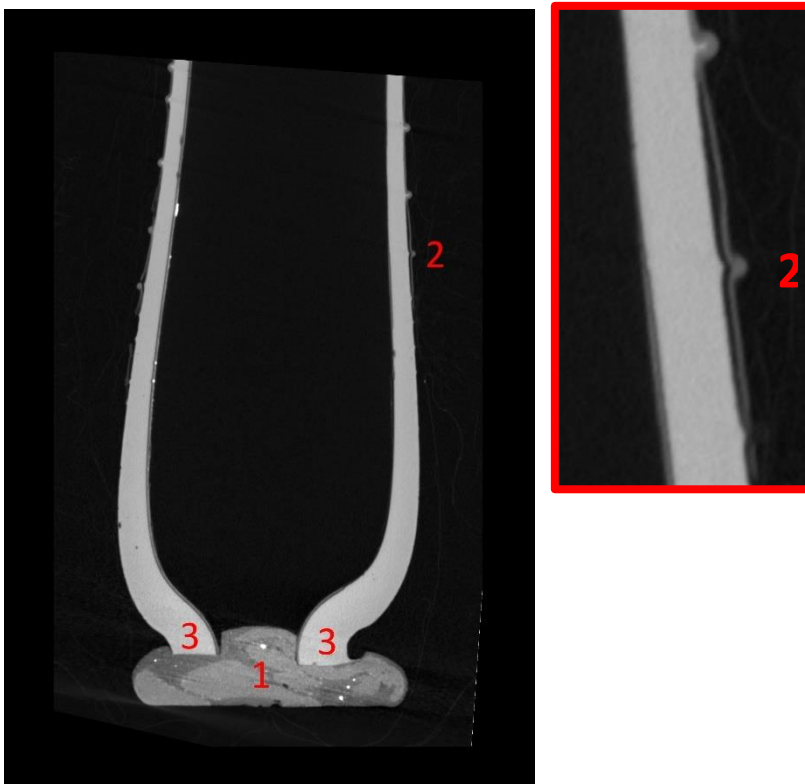
Voor object 504 maakten de  $\mu$ -XCT-scans duidelijk dat het rode glas op het zwarte glas was aangebracht als een dun spoor, wat vervolgens is gemanipuleerd om het chevron motief te vormen. Omdat het later aangebrachte rode glas koper en meer lood bevat, zoals bleek uit de XRF metingen, is de verzwakking van de röntgenstralen daar sterker. Op basis van dit gegeven kan het rode glas gesegmenteerd worden van het zwarte glas. In figuur 5 is dit weergegeven in de reconstructie van het object. Voor nCT is het verschil in verzwakking tussen de twee typen glas veel kleiner en is het niet mogelijk dit onderscheid te maken.

Voor object 1110 is de later toegevoegde wassen voet duidelijk te onderscheiden in de  $\mu$ -XCT en nCT scans. Doorgaans hebben dit soort flesjes een ander type voet, of zelfs helemaal geen voet. De CT scans tonen echter duidelijk de aanzet tot een afwerking die als voet gediend zou kunnen hebben: de wand van het flesje buigt af (punt 3 in figuur 6).

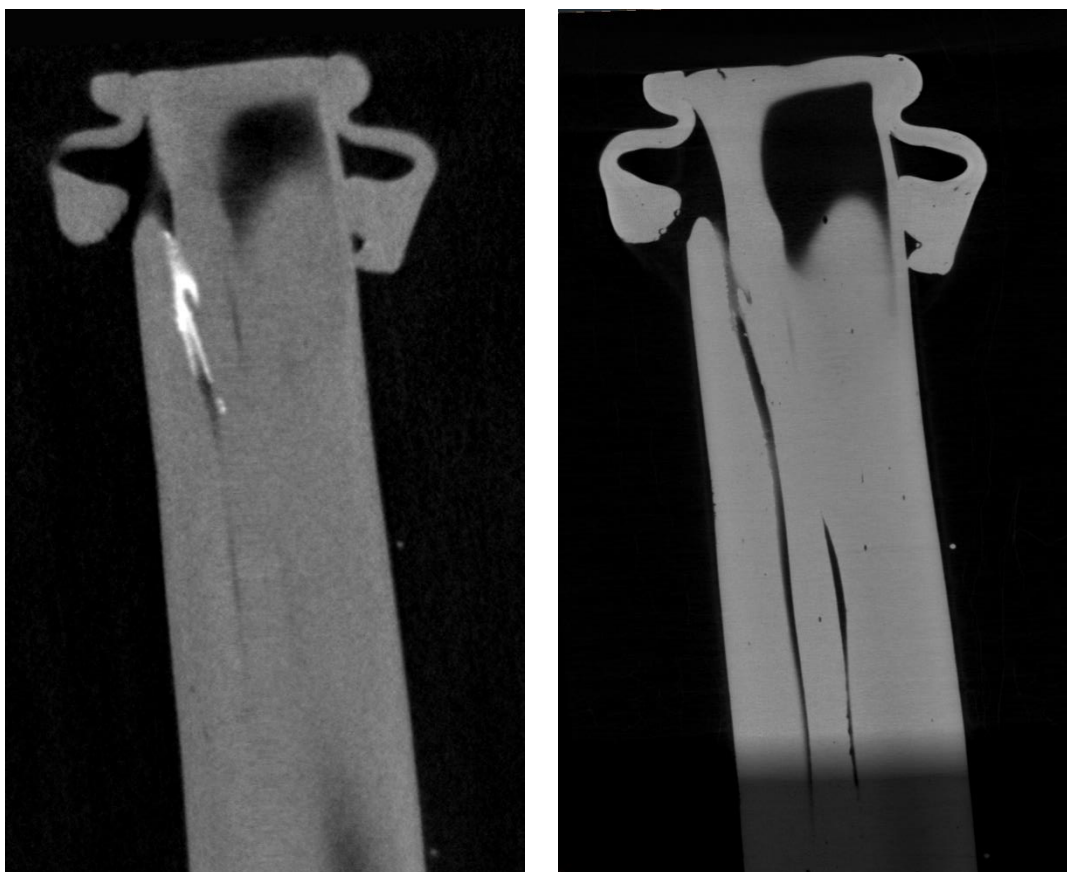
De scans van object 1154 bieden inzicht in hoe een de dubbele buis gemaakt is. De dikte van het diafragma tussen de buizen is niet gelijk over de hele lengte. Er zit een opening in het diafragma over de hele lengte. Deze kan in zowel de nCT scan en  $\mu$ -XCT scan zichtbaar worden gemaakt (Figuur 7). In deze opening bevindt zich materiaal dat neutronen sterk verzwakt en daardoor sterk oplicht in de scan. Deze opening staat in directe verbinding met de omgeving, dus het is mogelijk dat zich materiaal in deze ruimte heeft verzameld in de bodem. Neutronen worden sterk verzwakt door waterstof en röntgenstralen bijna niet. Vermoedelijk is dit een waterstofhoudend materiaal. Daarnaast maken de scans duidelijk dat het de handvatten gemaakt zijn door een klein beetje heet glas tegen de buis aan te drukken en het vervolgens uit te rekken en te vormen waarna het opnieuw op een lager punt tegen het glas van de buis werd gedrukt. Daarnaast laat de  $\mu$ -XCT scan zien dat de decoratieve glasdraad in één keer om het buisje heen is gewikkeld vanaf de bovenkant, maar gebroken is en ontbreekt op diversie locaties (Figuur 8). Vanwege de superieure resolutie van de röntgen-CT scans is dit alleen in deze scan zichtbaar.



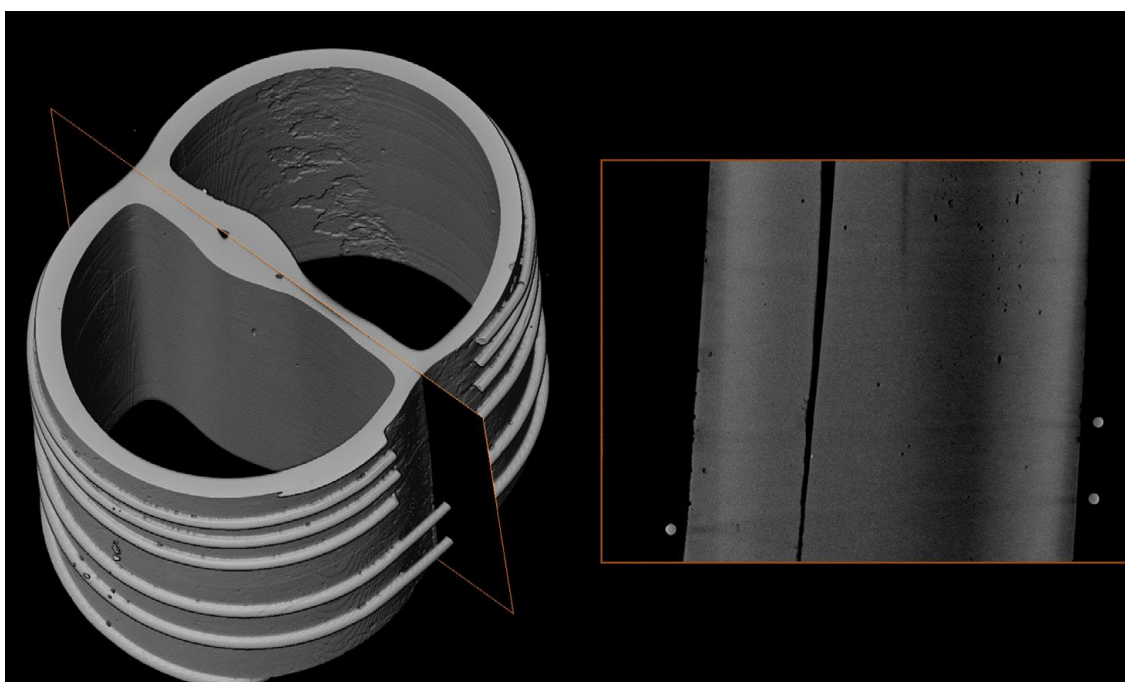
Figuur 5. Reconstructie van object 504 (Allard Pierson) op basis van de micro röntgen CT-scan in valse kleuren. Het sterker verzwakkend het materiaal, hoe helderder de kleur. In het groen is een nauwelijks verzwakkende restauratie weergegeven.



Figuur 6. Virtuele dwarsdoorsnede van object 1110 (Allard Pierson) op basis van een  $\mu$ -XCT scan. 1. Restauratiemateriaal om een voet te maken; 2. Deleminatie van geïriseerd glas (zie ook detail rechts); 3. Aanzet tot een afwerking (voet?) aan de onderkant van het flesje.

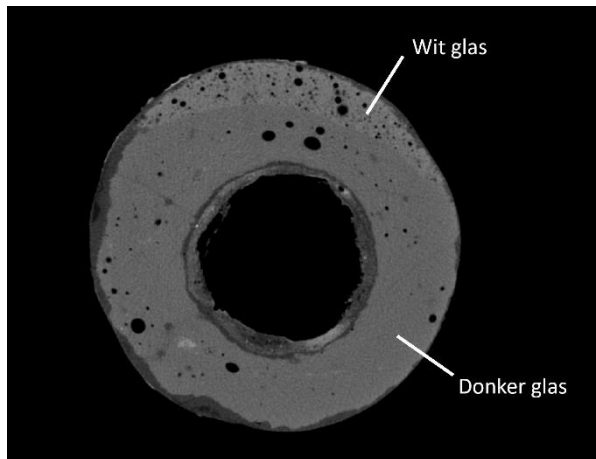


Figuur 7. Virtuele dwarsdoorsneden van object 1154 (Allard Pierson) op basis van neutronen CT-scans (links) en micro röntgen CT-scans (rechts).



Figuur 8. Deel van de 3D reconstructie van object 1154 (Allard Pierson) op basis van de röntgen-CT scan met de gemarkeerde dwarsdoorsnede.

De  $\mu$ -XCT scan van het spiraalbuisje (Allard Pierson object 9377) laat een duidelijk verschil zien tussen het donkere en witte glas. In het witte glas bevinden zich opvallend meer luchtbellens (Figuur 9). Een aantal grote bellen in het donkere glas zijn uitgerekt, wat suggereert dat het vloeibare glas om een cilindervormige kern is gewikkeld. Het witte glas is daar vervolgens in een spiraalvorm omheen gewikkeld en volledig verzonken in het blauwe glas. De resultaten van het XRF onderzoek tonen geen significant verschil in samenstelling, wat opvallend is omdat er voor donker(blauw) en wit glas typische kleurende metaaloxides zijn die aan het glas worden toegevoegd. Voor de productie van blauw glas wordt vaak kobalt (Co) of koper (Cu) gebruikt, en voor de productie van opaak wit glas van antimoon (Sb), maar deze elementen zijn niet gedetecteerd met pXRF. Om te onderzoeken hoe het glas gekleurd is hebben wij vervolgonderzoek gedaan met stationaire Artax XRF. Zo kan preciezer de meetlocatie bepaald worden en krijgen we hopelijk meer inzicht in de samenstelling van de verschillende glaskleuren. De resultaten van de belangrijkste glascomponenten zijn te zien in figuur 10.

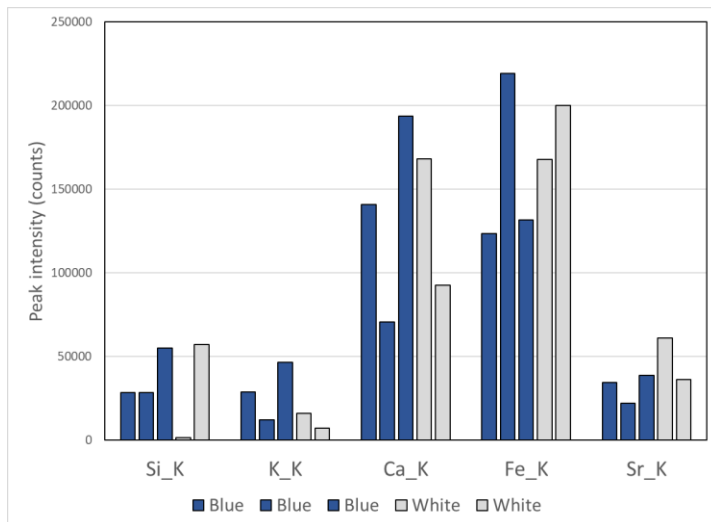


*Figuur 9. Virtuele dwarsdoorsnede van object 9377 (Allard Pierson) op basis van een röntgen-CT scan.*

In overeenstemming met het voorafgaande onderzoek troffen we geen kobalt of antimoon aan. Op basis van deze metingen is bovendien geen significant verschil in samenstelling te bepalen tussen het blauwe en witte glas. Mogelijk kan de combinatie van ijzer (Fe) met zwavel (S) een donkere kleur veroorzaken, zoals beschreven door Schreurs en Brill (1984). Verder onderzoek is nodig en wordt op het moment van schrijven uitgevoerd. Zie de sectie *Technische constructies voor geautomatiseerde analyses* voor meer informatie.

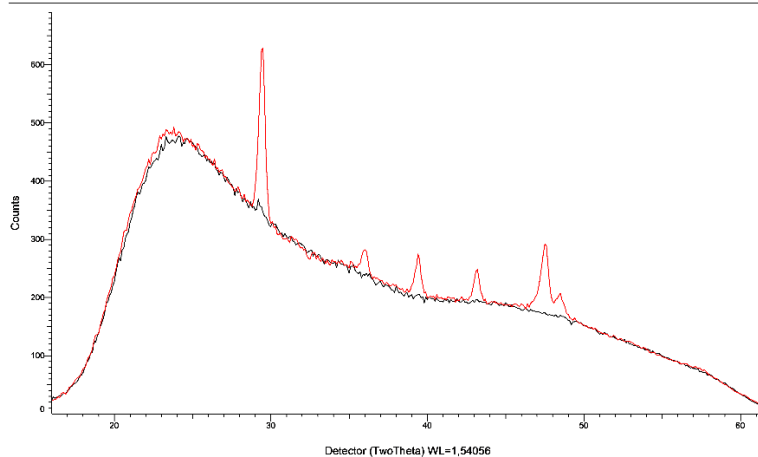
Om te onderzoeken of de kleur van het glas te verklaren is door de aanwezigheid van kristallijn materiaal is het buisje onderzocht met röntgendiffractie (XRD)<sup>1</sup>. De resultaten zijn te zien in figuur 11. In het witte glas werd calcium carbonaat aangetroffen in twee verschillende varianten (calciet en aragoniet). In het blauwe glas vonden we geen kristallijn materiaal. Omdat met XRD slechts de oppervlaktelaag van het glas wordt gemeten hebben we ook nog neutronendiffractie uitgevoerd. Daarmee wordt het object in zijn geheel geanalyseerd, maar is het niet mogelijk te differentiëren tussen de verschillende kleuren glas. Dit bevestigde de aanwezigheid van calciet in het glas (zie het spectrum met gefit model in figuur 12), alsmede de aanwezigheid van kristallijn kwarts. Uit verder onderzoek moet blijken of dit inderdaad verantwoordelijk kan zijn voor de witte kleur. Een alternatieve hypothese is dat de witte kleur ontstaat door de diffusie breking van het licht door de aanwezigheid van de vele luchtbellens. Het is bekend dat calciumcarbonaat aan glas toegevoegd kan worden om een glas te vormen dat rijk is in luchtbellens (König, Petersen, en Yue 2014).

<sup>1</sup> XRD is een techniek die wordt toegepast om kristallijn materiaal (regelmatige ordening van de atomen in het materiaal) te identificeren. Omdat glas een amorfe structuur heeft (vergelijkbaar met een vloeistof, maar in vaste vorm) is de toepassing van XRD voor de analyse van glas niet gangbaar. Omdat er wel kristallijn materiaal gebruikt wordt bij de productie van het glas is het mogelijk hier toch sporen van aan te treffen.

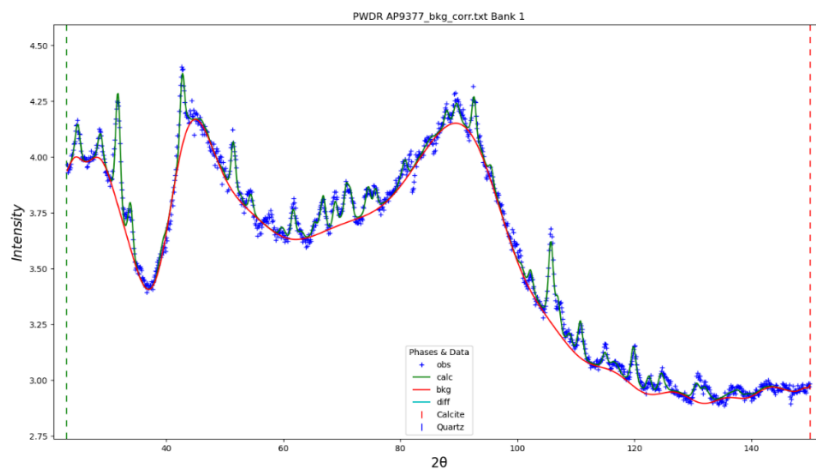


Figuur 10. Piekoppervlakten van de XRF-analyse van object 9377 (Allard Pierson) voor de belangrijkste componenten: silicium (Si), kalium (K), calcium (Ca), ijzer (Fe) en strontium (Sr).

APM3770 blue and white glass (TwoTheta)



Figuur 11. Röntgendiffractogram van het donkere glas (zwarte lijn) en het witte glas (rode lijn).



Figuur 12. Neutronendiffractogram voor object 9377 (Allard Pierson), gefit met GSAS-II software op basis van calciëet en kwarts.

### 3.2 Herkomstbepaling

Onderzoek naar de herkomst van archeologisch glas wordt vrijwel altijd gedaan door middel van analyse van de samenstelling van het glas. Op basis van spoorelementen, die in zeer lage concentraties aanwezig zijn, kan een uitspraak gedaan worden over de herkomst van gebruikte grondstoffen. Dit is echter vaak alleen mogelijk door (micro-) destructieve analyse: het toebrengen van minieme schade wordt geaccepteerd om de benodigde informatie over het object te verkrijgen. In het huidige project hadden we ons ten doel gesteld een methode te ontwikkelen om dit op een non-destructieve manier te doen. De uitkomsten van dit onderzoek op het gebied van herkomstbepaling gaan daarom niet alleen over de herkomst van de objecten, maar ook over de toepasbaarheid van de toegepaste technieken in herkomstonderzoek.

De samenstelling van het basisglas van de objecten 504, 1110, 1154 en 9377 zoals gemeten met XRF komt overeen met de samenstelling van antiek glas zoals gepubliceerd in de literatuur (zie bijvoorbeeld Sayre en Smith (1961)). Dat wil zeggen, het is soda-kalkglas rijk in natrium en calcium, met lagere concentraties van ijzer en mangaan. Kleurende oxides zijn ook typisch voor de tijd.

Het rode glas van object 504 bevat koper, maar voor het zwarte glas zijn geen verdere kleurende oxides gevonden. Dit is niet ongewoon, omdat zwart glas typisch werd geproduceerd door een diepe kleur van een andere kleur te maken (zoals bijvoorbeeld groen of paars), wat zijn kleur dankt aan respectievelijk ijzer en mangaan. Op basis van het pXRF onderzoek aan de Palmyra collectie valt op dat object 504 een grotere hoeveelheid kalium bevat. Dit is niet ongebruikelijk voor glas dat gedateerd wordt na het jaar 600 en is kenmerkend voor de overgang van het gebruik van soda naar het gebruik van plantenas, dat rijker is in kalium, als flux tijdens de glasproductie. Desondanks toont analyse met gammaspectroscopie de aanwezigheid van natrium aan.

Voor object 1110 is het opvallend dat de degradatielaag meer mangaan lijkt te bevatten dan het onaangetaste glas. Dit is in overeenstemming met literatuur waarin de aanwezigheid van mangaanrijke inclusies in gedegradeerd archeologisch glas wordt beschreven (Schalm en Anaf 2016).

Analyse van de bulksamenstelling met gamma spectroscopie levert informatie die met XRF niet of moeilijker te verkrijgen is, zoals de aanwezigheid van natrium in het glas. Omdat dit onderzoek vooral exploratief van aard was is de methode nog niet geoptimaliseerd. Op basis van de huidige methodiek krijgen we een signaal van natrium, kalium, mangaan en chloor. Dit zijn belangrijke componenten uit het glas, maar geven nog niet de benodigde informatie als het gaat om herkomstbepaling. Optimalisatie van de methode zou hierover meer informatie kunnen opleveren. Zie hiervoor de aanbevelingen later vermeld in het rapport.

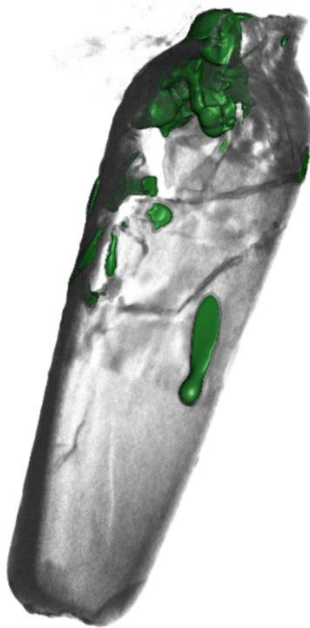
Op basis van de huidige analyses van de Palmyra collectie met pXRF is er niet veel te zeggen over de herkomst van de glazen. Verschillen tussen de meetresultaten worden voornamelijk verklaard door verschillen in kleur van het glas en de glasconditie. Wel biedt het aanknopingspunten voor verdere analyse, wat op het moment van schrijven van dit rapport gaande is.

### 3.3 Conditie

Meer inzicht in de fysieke toestand en stabiliteit van objecten kan verkregen worden door toepassing van tomografische technieken. Latere toevoegingen, bijvoorbeeld restauraties, zijn doorgaans van lichter materiaal en zullen zowel in de röntgen- als de neutronentomografie te onderscheiden zijn van het originele materiaal. Restauratiematerialen bestaan doorgaans uit organische verbindingen met daarin waterstof. Dit betekent dat restauraties in de neutronentomografie sterk zullen oplichten omdat waterstof een sterke neutronenverzwakker is. Omdat de chemische degradatie van glas gepaard gaat met de opname van water in de oppervlaktelaag zullen degradatiezones ook duidelijk zichtbaar zijn in de neutronentomografie. In

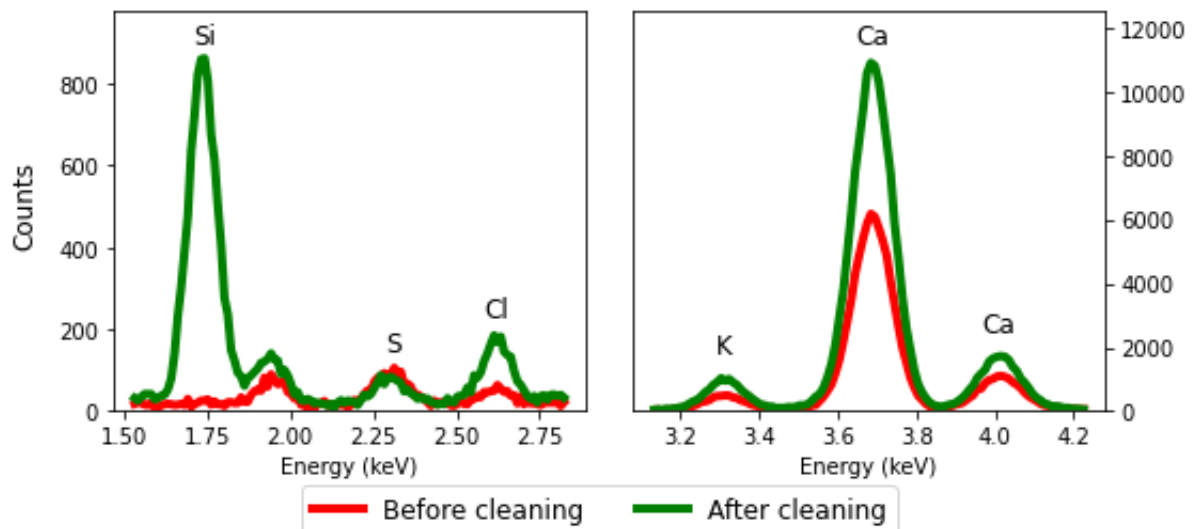
het geval van röntgentomografie zullen de röntgenfotonen juist minder verzwakt worden in deze twee zones dan het originele materiaal wegens de kleinere dichtheid van restauratiematerialen en degradatielagen. Daarnaast kan lokale analyse van de samenstelling met behulp van XRF inzicht geven in de materialen die zijn gebruikt tijdens restauratie of veranderingen in de samenstelling als gevolg van degradatie identificeren.

De röntgen CT-scan van object 504 (figuur 5) laat zien dat het object ernstig beschadigd is. Buiten grote toevoegingen zichtbaar in groen, zijn barsten en breuken duidelijk zichtbaar. Voor het ongetrainde oog zijn veel van deze barsten onzichtbaar. Vergelijkbare observaties kunnen worden gedaan in de neutronentomografie (figuur 13). Dit toont de kwetsbare conditie van het object aan.



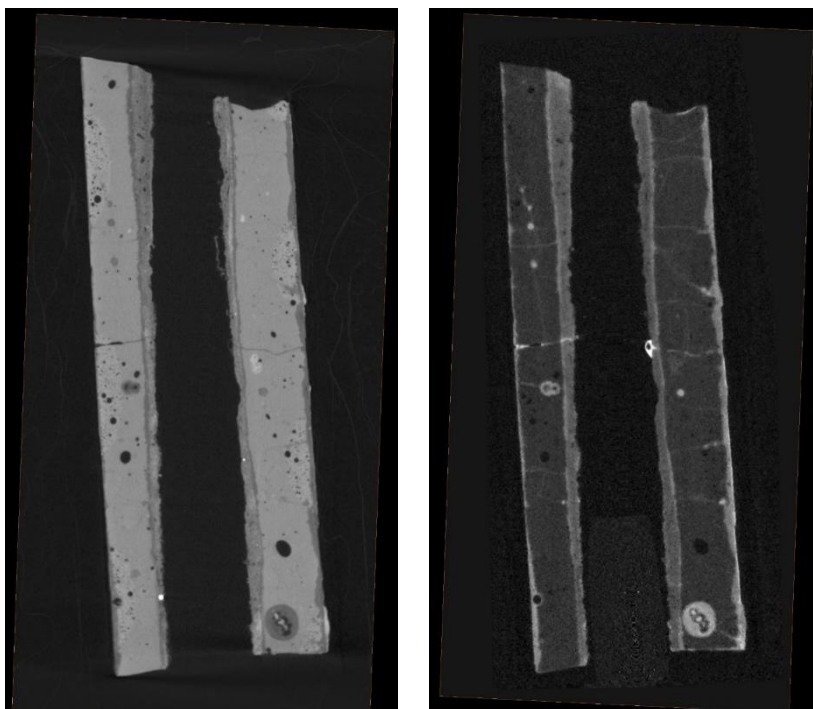
Figuur 13. Reconstructie van object 504 (Allard Pierson) op basis van neutronentomografie. In het groen restauratiemateriaal gesegmenteerd op basis van de verhoogde neutronenverzwakking.

De CT-scans van object 1110 tonen een scherpe scheiding aan tussen de geïriseerde degradatielaag en het onaangetaaste glas (figuur 6, punt 2). Op sommige plekken delamineert het glas, wat belangrijke informatie is in de besluitvorming omtrent eventuele restauratiebehandelingen. Tijdens het XRF onderzoek werd op sommige plaatsen geen silicium gemeten, terwijl dit voor glas altijd meetbaar is. Nadat een van deze plekken voorzichtig was schoongemaakt met aceton werd er wel silicium gedetecteerd en verbeterde het resultaat voor chloor, kalium en calcium (figuur 14). Het was in de twintigste eeuw niet ongebruikelijk om archeologisch glas te consolideren door het te coaten met commerciële materialen, waaronder haarlak. Deze coatings kunnen de XRF resultaten verstoren omdat ze de lage energie fotonen absorberen, zoals in het geval van silicium. Op de CT-scans zijn deze coatings doorgaans niet zichtbaar omdat ze dunner zijn dan de resolutie van de scans.



Figuur 14. Twee delen van XRF spectra van dezelfde locatie op object 1110 (Allard Pierson). Een van voor schoonmaak (rood) en een na schoonmaak met aceton (groen). Het schoonmaken van het glas resulteert in de verschijning van een silicium signaal en verbeterd signaal voor chloor, kalium en calcium.

Vergelijkingen van de neutronen CT-scan en röntgen CT-scan levert inzicht op in de conditie van object 9377 (Figuur 15). In de neutronenscan zijn de breuken en restauraties zeer duidelijk zichtbaar. Ook waterstofrijke inclusies lichten duidelijk op. Het onderscheid tussen het blauwe en witte glas is duidelijker zichtbaar in de röntgen CT-scans.



Figuur 15. Röntgen (links) en neutronen (rechts) CT doorsneden van object 9377 (Allard Pierson).

### 3.4 Benchmarking

In dit onderzoek is een aantal methodes toegepast die niet in het standaardrepertoire voor onderzoek aan archeologisch glas zitten. In het bijzonder bieden de neutronentechnieken nieuwe manieren om archeologisch glas te bestuderen. De huidige metingen vormen een fundament voor toekomstig onderzoek. Naast het uitvoeren van de metingen is er veel tijd besteed aan de verwerking van de grote hoeveelheden data die er verzameld is. Met name de koppeling van neutronen en röntgentomografie en het over elkaar leggen van de 3D reconstructies blijkt uitdagend. In samenwerking met Dominique Ngan-Tillard van de faculteit Civiele Techniek en Geowetenschappen aan de TU Delft is hier een methode voor ontwikkeld die het in de toekomst makkelijker moet maken dergelijk vergelijkend onderzoek te doen. Doordat de modellen nu nagenoeg perfect over elkaar te leggen zijn is het mogelijk om in detail verschillen en overeenkomsten tussen de scans te bestuderen. Dit is een vernieuwende benadering in onderzoek naar archeologisch glas.

De metingen aan de samenstelling van de glazen vormen een uitgangspunt voor toekomstig onderzoek. Op basis van de verkregen data is een aantal verbeterpunten voor toekomstig onderzoek te definiëren. Deze zullen helpen met het uitvoeren van meer waardevolle metingen in de toekomst. Deze zijn te vinden in de aanbevelingen aan het eind van dit rapport. Het is duidelijk dat het uitvoeren van (destructieve) metingen aan referentiematerialen onontkoombaar is. De resultaten uit dit project vormen de basis voor dergelijk onderzoek.

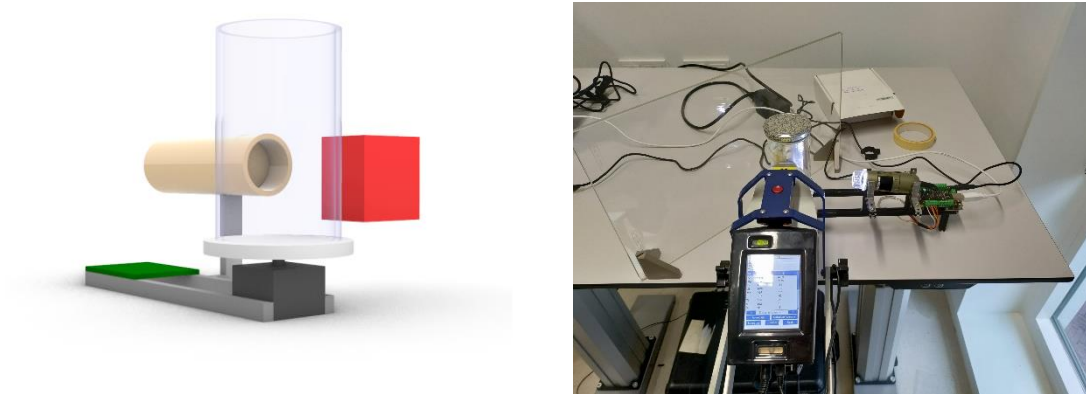
### 3.5 Technische constructies voor geautomatiseerde analyses

Naast de het uitvoeren van metingen en interpretatie van de data is er gewerkt aan het opzetten van geautomatiseerde meetsystemen voor driedimensionale objecten. Dit is vooral interessant voor XRF metingen omdat de uitkomsten van een meting – in het bijzonder aan verweerd glas – sterk afhankelijk zijn van de meetlocatie. Het verzamelen van een grote hoeveelheid metingen per object is daarom waardevol, maar tijdrovend. Door dit proces te automatiseren kan er sneller meer informatie verzameld worden om zo meer inzicht te krijgen in de samenstelling van het glas.

Om dit te bewerkstelligen zijn twee kleine projecten uitgevoerd. Ten eerste heeft een student, Frederik van Heurn, uit de bachelor *Applied Physics* (TU Delft) gewerkt aan de ontwikkeling van een systeem om met behulp van pXRF en een draaitafel geautomatiseerd metingen uit te voeren aan een testobject (figuur 16). Dit object bestond uit een glazen pot met daarop enkele afwerklagen aangebracht, zoals een laag lag, een stuk kopertape en beschadigingen. Het doel was te onderzoeken welke factoren een rol spelen bij het verzamelen van de data. Er is onderzocht hoe de afstand tussen het instrument en de oppervlak van het object, de hoek waaronder gemeten wordt en de aanwezigheid van afwerklagen invloed hebben op het XRF signaal van het glas. Om dit te bewerkstelligen is een opstelling ontworpen waarop het object op een draaitafel gezet wordt, die wordt aangestuurd met een *Phidgets*<sup>2</sup> stappenmotor. De uitkomsten van dit project waren de aanleiding voor verdere ontwikkeling van deze technische opstelling om systematische metingen aan holle objecten uit te voeren met behulp van XRF.

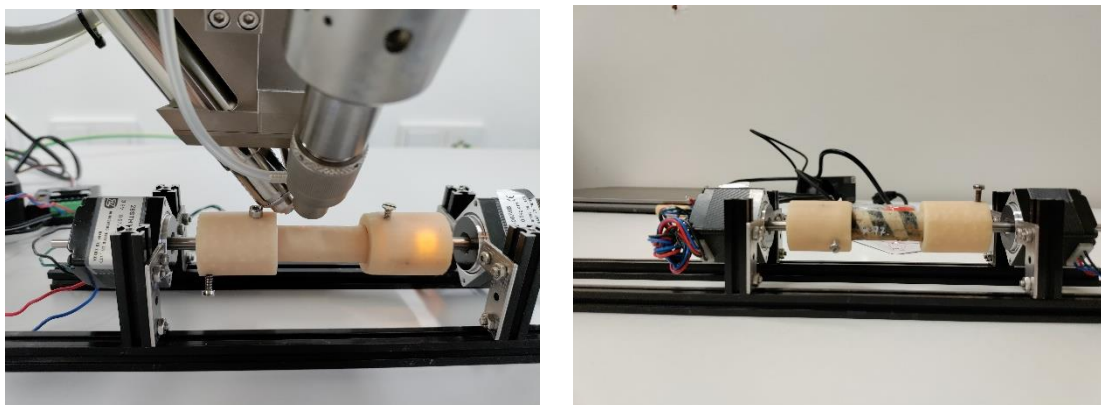
---

<sup>2</sup> Phidgets zijn modulaire controleapparaten en sensoren die aangestuurd kunnen worden door simpele algoritmes. Voor meer informatie zie de website van Phidgets: <https://www.phidgets.com/>



Figuur 16. Schematische weergave (links) van een technische constructie voor het geautomatiseerd meten van 3D objecten met pXRF (spectrometer in het rood, het object als transparante cilinder en een digital microscoop om de meting vanaf de zijkant te monitoren in het beige. Rechts de opstelling zoals deze in de praktijk is gebruikt. Afbeeldingen: Frederik van Heurn.

Omdat uit de eerder verzamelde XRF data van object 9377 nog vragen omtrent glasproductie leefden is daarnaast een specifiek project gestart om dit cilindervormige object geautomatiseerd te analyseren met stationaire XRF. Op basis van de CT scans is een 3D model gemaakt, waarmee vervolgens weer een mal is ontworpen om de uiteinden te fixeren. Zowel deze mal als een 3D model van het object zijn geprint met een 3D-printer. Met behulp van de mal kan het object horizontaal op een stappenmotor gemonteerd worden waarna het onder de XRF gelegd kan worden (Figuur 17). Met behulp van de lijnscan functie van het XRF instrument kan vervolgens de een lijn over de lengte van het object gemeten worden. Een draaiing over een bepaalde hoek met de stappenmotor zorgt ervoor dat daarna de volgende lijn gescand kan worden, enzovoorts tot het hele object gescand is. De uitwerking van de verzamelde spectra (in totaal meer dan 130) vind momenteel plaats als vervolg op het E-RIHS project.



Figuur 17. Het 3D-geprinte model van object 9377 onder de Artax XRF tijdens een test van het systeem (links). Object 9377 (Allard Pierson) gemonteerd in de mal (rechts).

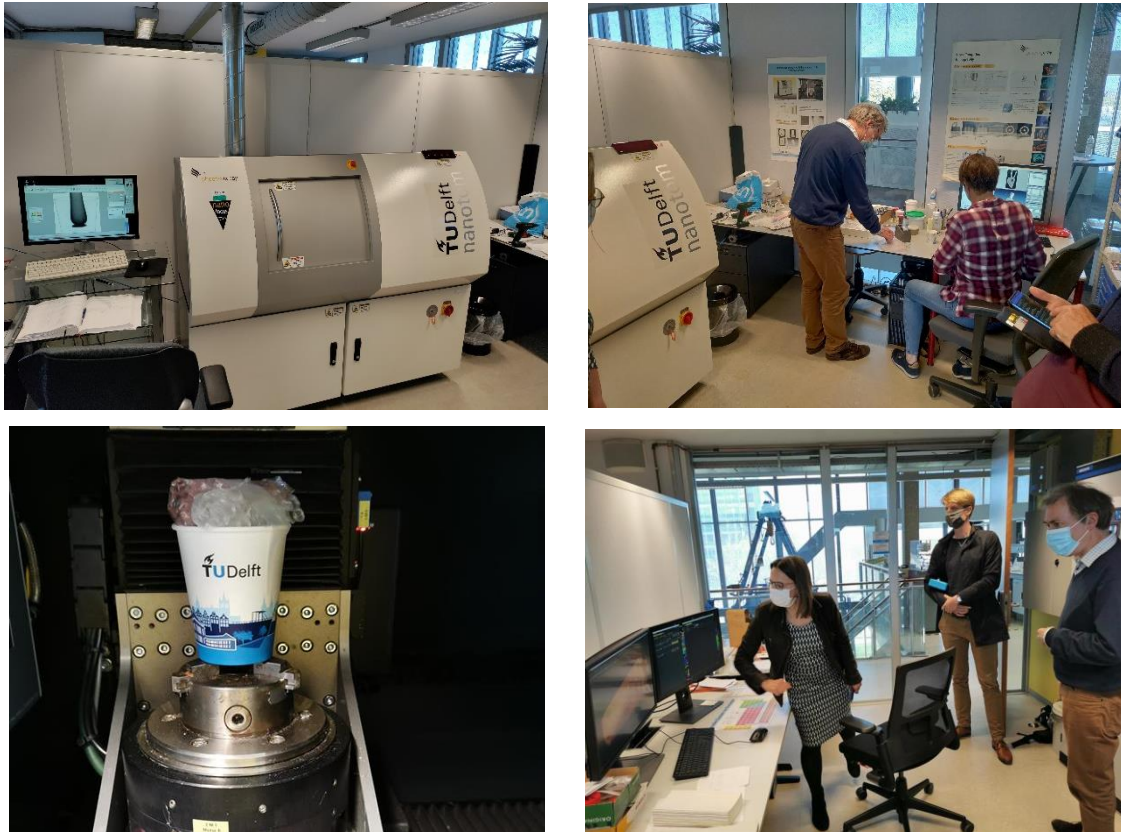
Met deze twee projecten is een stap gemaakt naar geautomatiseerde XRF scans voor driedimensionale objecten. Dergelijke systemen zijn al in de markt voor vlakke kunstobjecten, zoals schilderijen.

## 4 Disseminatie

### 4.1 Workshops

#### 4.1.1 Micro röntgen computertomografie

In samenwerking met de faculteit Civiele Techniek en Geowetenschappen is een workshop micro-röntgencomputertomografie georganiseerd. Dit omhelsde een demonstratie van de apparatuur door Ellen Meijvogel-de Koning en Dominique Ngan-Tillard en een bespreking van de uitkomsten van de scans. Dit alles vond plaats op locatie en online voor het onderzoeksconsortium (zie figuur 18 voor een impressie). Op basis van deze workshop zijn de scans van de objecten van het Allard Pierson uitgevoerd.

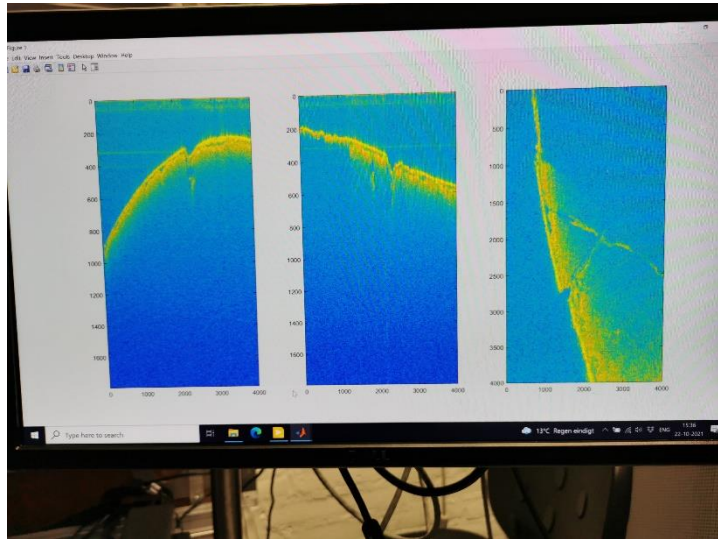


*Figuur 18. Impressies van de workshop röntgen-CT scanning. Zichtbaar zijn (linksboven) de nanotom CT-scanner, (rechtsboven) het prepareren van een object voor een scan door René van Beek (conservator Allard Pierson) en Ellen Meijvogel-de Koning (TU Delft), (linksonder) een object in de monsterkamer van de nanotom, en (rechtsonder) discussie van de eerste uitkomsten van een scan.*

#### 4.1.2 Optical Coherence Tomography

In het project onderzocht hoe *Optical Coherence Tomography* (OCT) zou kunnen bijdragen aan een beter begrip van de bestudeerde objecten. OCT is een techniek die op de faculteit Luchtvaart- en Ruimtevaarttechniek wordt toegepast (bijvoorbeeld om defecten in materialen te identificeren). Met de techniek kan de interne structuur van de bovenste millimeter gevisualiseerd worden met behulp van optische lasers. Zo kan men de laagopbouw van een materiaal in kaart brengen. Dit is voor archeologisch glas interessant omdat het vaak bestaat uit verschillende lagen, hetzij door de aanbreng van decoratieve elementen, hetzij door degradatie van het glas in de grond. Omdat geen van de consortiumleden bekend was met de toepassing van OCT is eerst online een introducerende workshop georganiseerd waarin toepassingen van OCT in onderzoek naar cultureel erfgoed werden besproken. Daarnaast zijn er twee experimentele dagen in het OCT laboratorium geweest waarin een aantal metingen op de representatieve objecten zijn uitgevoerd (figuur 19). Voorlopige

resultaten suggereren dat de degradatielaag met OCT vrij duidelijk zichtbaar is, alsmede verschillende kleuren, maar gedetailleerde data analyse moet nog plaatsvinden.



Figuur 19. OCT metingen aan object 504 (Allard Pierson). De OCT scans laten de aanwezigheid van een oppervlaktelaag zien en er kan onderscheid gemaakt worden tussen het zwarte en rode glas.

#### 4.1.3 Multivariante analyse van XRF data

Gedurende het project zijn er meerdere workshops geweest waarin het onderzoeksconsortium bij elkaar is gekomen om resultaten van pXRF metingen te bespreken. Uit de pilotstudy bleek al dat een grotere dataset nodig was om meer inzicht te krijgen in herkomstbepaling van archeologisch glas op basis van XRF metingen. Het uitvoeren van XRF metingen op verweerd glas is ook een wetenschappelijke uitdaging omdat een verandering in de chemische samenstelling van het glas aan de oppervlakte (bijvoorbeeld als gevolg van degradatieprocessen in de bodem, of consolidatie met restauratiematerialen) het signaal kunnen beïnvloeden zijn dataverzameling en dataverwerking een belangrijke stap in het analytische proces.

Analyse van de resultaten met behulp van multivariante analyse gaf inzicht in wat de beste methodes zijn om dit te doen. Hieronder volgt een aantal conclusies uit het onderzoek:

- Op basis van de huidige datasets is het lastig om verschillende productiecentra te identificeren.
- Er is vaak grote variatie tussen meetresultaten binnen één object.
- Verschillende pXRF instrumenten geven vergelijkbare resultaten.

Deze conclusies hebben geleid tot een aantal aanbevelingen om betekenisvolle data te verzamelen:

- Een groot aantal metingen per object ( $>10$ ) is vereist om verschillen in meetresultaten te kunnen begrijpen. Geautomatiseerde metingen kunnen hier waardevol voor zijn.
- De meetlocatie moet nauwkeurig gedocumenteerd worden. De aanwezigheid van irisielagen en 'korsten' op het oppervlak verstoren het signaal van het originele glas.
- Er is meer onderzoek nodig om tot een betere kwantificering van de data te komen op basis van standaarden en referentiematerialen.
- Een veel grotere groep objecten moet geïnccludeerd worden in het onderzoek. In een ideaal geval kunnen collecties uit heel Europa betrokken worden in het onderzoek.

#### 4.1.4 Neutronentomografie en computertomografiesessies (online)

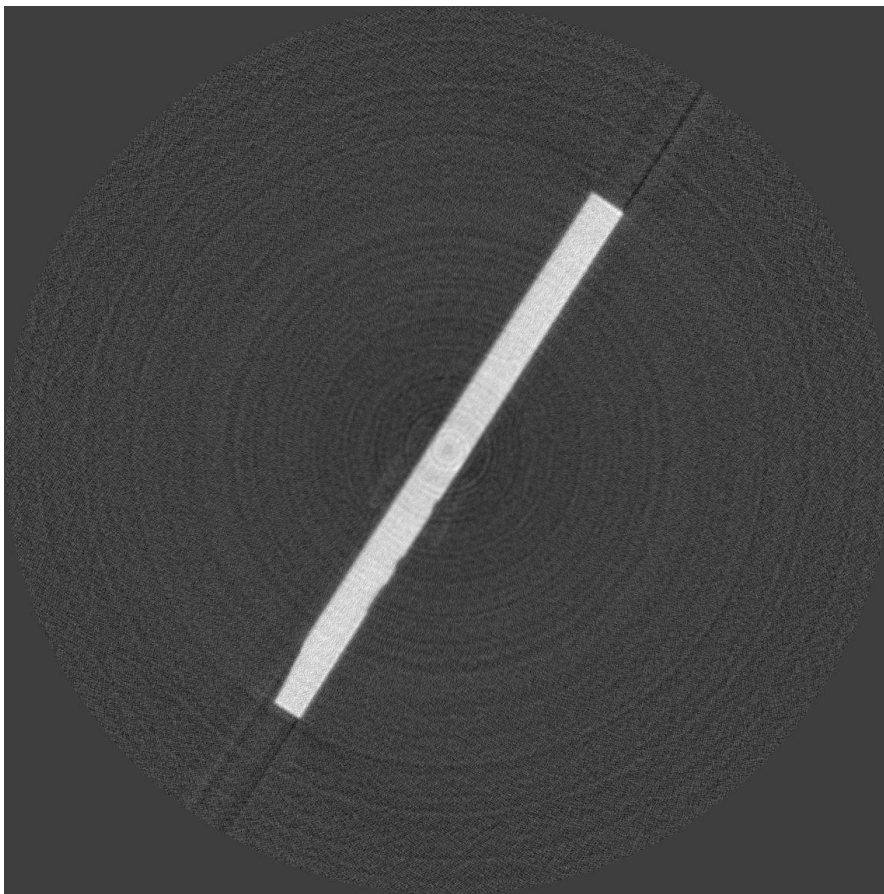
Gedurende het project is het neutronentomografie geïntroduceerd aan het onderzoeksconsortium. Deze techniek wordt niet standaard toegepast in erfgoedonderzoek, daarom de techniek werd al in

de kick-off meeting van het project besproken. In daaropvolgende bijeenkomsten zijn de onderzoeksmethodes en resultaten besproken.

#### 4.2 Onderzoek naar vlak glas

Er zijn enige experimenten uitgevoerd met vlak glas. Vanwege de scherpe randen is het vaak lastig dit type objecten goed te kunnen reconstrueren. Het onderzochte stuk glas was chemisch gedegradeerd en we hebben gekeken of de gedegradeerde oppervlaktelaag ook zichtbaar was met neutronentomografie. Ondanks dat de dikte van deze laag in de orde van grootte van de resolutie van de tomografie instrumenten is, kon deze toch zichtbaar gemaakt worden. Ook is zichtbaar waar flinters van het glas afgebladderd zijn (figuur 20).

Een uitkomst van het project is een verkenning van een mogelijke samenwerking met de Rijksuniversiteit Groningen. Een student heeft daar een onderzoek uitgevoerd naar het archeologisch glas gevonden bij het kloosterterrein Yesse door middel van XRF analyse. Mogelijk vervolgonderzoek wordt nu besproken.



Figuur 20. Virtuele dwarsdoorsnede van een stuk gedegradeerd vlak glas. Wegens de scherpe hoeken zijn reconstructieartefacten zichtbaar aan beide uiteindes van het glas.

## 5 Conclusies en aanbevelingen

In dit project is onderzocht hoe non-destructieve methodes kunnen bijdragen aan onderzoek naar archeologisch glas. Röntgenfluorescentiespectroscopie, gammaspectroscopie, neutronen- en röntgencomputertomografie waren de belangrijkste vier toegepaste technieken. Daarnaast is verkend of *optical coherence tomography* (OCT) een waardevolle toevoeging kan zijn aan het arsenaal van analytische technieken voor de studie van archeologisch glas.

De drie belangrijkste onderzoeksvragen die als uitgangspunt van het onderzoek dienden waren:

1. *Kan de inzet van non-destructieve technieken bijdragen aan de herkomstbepaling van archeologisch glas uit de Allard Pierson collectie?*
2. *Wat kunnen non-destructieve beeldvormende technieken bijdragen aan nieuwe inzichten in productietechnieken van antiek glas?*
3. *Kan de conditie van het glas – bestaande schade, oude restauratie, verwerking en iriseren – beter beschreven worden met behulp van de informatie verkregen door middel van analyse met non-destructieve technieken?*

Hieronder worden de belangrijkste conclusies van het project aan de hand van deze drie vragen besproken.

### 5.1 Herkomstbepaling

Onderzoek naar de herkomst van archeologisch glas wordt vrijwel altijd gedaan door middel van analyse van de samenstelling van het glas. In dit project is dat gedaan door middel van onderzoek aan de representatieve groep objecten, alsmede aan de volledige Palmyra collectie en een groep referentieobjecten uit het Rijksmuseum van Oudheden.

Op basis van de verzamelde gegevens is het nog niet mogelijk de herkomst van de stukken te bepalen. Wat wel duidelijk is geworden is hoe vervolgonderzoek kan bijdragen aan een beter begrip van de herkomst. Met behulp van XRF is onderzoek gedaan naar de samenstelling. Wat dit onderzoek heeft aangetoond is dat het onontbeerlijk is grote hoeveelheden metingen uit te voeren aan de objecten. De gemeten samenstelling verschilt significant per locatie op één object. Omdat er grote spreiding is in meetresultaten binnen één object is het moeilijk om vergelijkingen tussen objecten te maken. Om dit te verbeteren wordt nu gewerkt aan methodes om meer data te verzamelen op een efficiënte manier.

Gammaspectroscopie levert aanvullende informatie over de samenstelling van het glas. Met de uitkomsten uit dit onderzoek kan gewerkt worden aan de optimalisatie van een methode om met behulp van deze techniek ook inzicht te krijgen in sporelementen in het glas.

Al met al vergt herkomstbepaling van archeologisch glas door middel van non-destructieve analyses dus meer onderzoek.

### 5.2 Productietechnieken

Met behulp van beeldvormende technieken – neutronen-(nCT) en röntgentomografie (XCT) – is onderzoek gedaan naar de inwendige en uitwendige structuur van een representatieve selectie glasobjecten. Nieuwe inzichten zijn verkregen op het gebied van de productie van kohl-buisjes (Allard Pierson inv. no. 1154). De uitkomsten van het huidige onderzoek hebben bovendien aanleiding gegeven tot verder technisch onderzoek naar de manier waarop een antiek blauw-wit buisje (Allard Pierson inv. no. 9377) is geproduceerd in een Europees netwerk met medewerking van physici, conservatoren en restauratoren.

Vergelijking tussen nCT en XCT geeft meer inzicht in de structuur van het glas en daarmee glasproductie. Dit project heeft de basis gelegd voor een workflow om toekomstig onderzoek

gestroomlijnd te laten verlopen. Het netwerk bleek daarvoor cruciaal, niet alleen voor het uitvoeren van de analyses, maar ook voor de interpretatie van de resultaten.

### 5.3 Conditie

De combinatie van analyse van de samenstelling en visualisatie van de structuur van het glas lever informatie over de conditie van het glas. In sommige gevallen was het duidelijk dat er aanvullingen/restauraties aanwezig waren (Allard Pierson inv. no. 504, 1110). Maar ook met het blote oog onzichtbare restauraties konden geïdentificeerd worden. Zo draag het onderzoek bij aan besluitvorming omtrent restauraties.

### 5.4 Algemene conclusies

In het algemeen blijkt dat de combinatie van de toegepaste technieken meer informatie oplevert dan de som der delen. Wegens de complementaire aard van neutronen en röntgentechnieken is het met deze aanpak mogelijk een completer technisch beeld te krijgen van archeologisch glas. Zo draagt het onderzoek bij aan interpretatie van deze objecten.

Automatisering van (XRF-)metingen kan meer informatie opleveren omdat er meer data beschikbaar komt. Dit is vooral belangrijk als de oppervlaktestructuur inhomogeen is en er dus aanleiding is aan te nemen dat de metingen binnen één object uiteenlopende resultaten opleveren.

### 5.5 Het opbouwen van een onderzoeksnetwerk

Naast het ontwikkelen van nieuwe methodes was een doel van het project een netwerk op te bouwen. Het project heeft mensen uit verschillende disciplines bij elkaar gebracht. Onderzoekers van verschillende faculteiten aan de TU Delft zijn bij elkaar gekomen. Tijdens het project is samengewerkt met het Allard Pierson, het Rijksmuseum van Oudheden en het Rijksmuseum. Universiteit Groningen. Internationaal zijn er discussies gevoerd met betrokkenen uit het Verenigd Koninkrijk (Nottingham University), België (KU Leuven), de VS (Corning Museum of Glass). Vervolgprojecten zijn inmiddels gestart waar in samenwerking vervolgonderzoek wordt uitgevoerd. Zo vormt het onderzoek uit het E-RIHS project de voedingsbodem voor verdere samenwerking tussen onderzoekers binnen Nederland en Europa.

### 5.6 Aanbevelingen

Het uitgevoerde onderzoek was per definitie verkennend en de uitkomsten biedt aanknopingspunten voor toekomstig onderzoek. Ten eerste kunnen de gebruikte methodes nu geoptimaliseerd worden. Optimalisatie van gammaspectroscopie voor glazen objecten zal meer inzicht opleveren voor analyse van de glassamenstelling, in het bijzonder spoorelementen. Er is een begin gemaakt met de koppeling van de samenstelling van glas aan de tomografie. Zo zou per locatie op een object de samenstelling bepaald kunnen worden. De toepassing van destructieve technieken kan waardevol zijn voor het ijken van de toegepaste non-destructieve methodes.

#### 5.6.1 Aanbevelingen voor E-RIHS

- Organiseer frequenter statusupdates om kruisbestuiving tussen de projecten te faciliteren
- Stimuleer de ontwikkeling van onderzoeksvoorstellen door middel van bijeenkomsten vergelijkbaar met NICAS match day, vooral om onderzoekers uit verschillende velden bij elkaar te brengen.
- Faciliteer onderzoek dat methodes in kaart brengt en nieuwe methodiek ontwikkelt. Er is in Nederland een groot arsenaal aan instrumentarium dat niet altijd makkelijk te vinden is of toegankelijk is voor erfgoed onderzoek.

- Realiseer dat samenwerking tussen verschillende specialisten veel manuren kost. De leden van het onderzoeksconsortium hebben in dit project allen op vrijwillige basis meerdere uren en materialen bijgedragen aan het verzamelen, interpreteren en dissemineren van de onderzoeksdata.

## 6 Referenties

- Blaauw, M. 1997. 'The IRI Gamma-Ray Catalogue for INAA'. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 215 (2): 245–47. <https://doi.org/10.1007/BF02034472>.
- Cantatore, Angela, en Pavel Müller. 2011. *Introduction to Computed Tomography*. Kgs. Lyngby: DTU Mechanical Engineering. <https://orbit.dtu.dk/en/publications/introduction-to-computed-tomography>.
- Degryse, P., en A.J. Shortland. 2009. 'Trace Elements in Provenancing Raw Materials for Roman Glass Production'. *Geologica Belgica* 12 (3): 135–43.
- Di Turo, Francesca, Giulia Moro, Alessia Artesani, Fauzia Albertin, Matteo Bettuzzi, Davide Cristofori, Ligia Maria Moretto, en Arianna Traviglia. 2021. 'Chemical Analysis and Computed Tomography of Metallic Inclusions in Roman Glass to Unveil Ancient Coloring Methods'. *Scientific Reports* 11 (1): 11187. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90541-8>.
- Eska, M., N. Ebinger-Rist, en G. Eggert. 2017. 'Romans gone, skills lost? The development of glass quality as seen by nXCT analysis of bubbles'. In *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4–8 September 2017*, onder redactie van J. Bridgland, preprint 0402. Paris: International Council of Museums.
- Fiori, F., G. Giunta, A. Hilger, N. Kardjilov, en F. Rustichelli. 2006. 'Non-Destructive Characterization of Archaeological Glasses by Neutron Tomography'. *Physica B: Condensed Matter* 385–386 (november): 1206–8. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.410>.
- Freestone, Ian C. 2006. 'Glass Production in Late Antiquity and the Early Islamic Period: A Geochemical Perspective'. *Geological Society, London, Special Publications* 257 (1): 201–16. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.257.01.16>.
- Ganio, M. 2013. 'A "true" roman glass. Evidence for primary production in Italy'. Leuven: KU Leuven.
- Huisman, D. J., J. van der Laan, G. R. Davies, B. J. H. van Os, N. Roymans, B. Fermin, en M. Karwowski. 2017. 'Purple Haze: Combined Geochemical and Pb-Sr Isotope Constraints on Colourants in Celtic Glass'. *Journal of Archaeological Science* 81 (mei): 59–78. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.03.008>.
- Kaiser, B., en A.N. Shugar. 2013. 'Glass analysis utilizing handheld X-ray fluorescence'. In *Handheld XRF for Art and Archaeology*, onder redactie van A.N. Shugar en J.L. Mass, 3:449–70. Leuven University Press. <http://www.jstor.org/stable/j.ctt9qdzfs>.
- Kardjilov, N., en G. Festa, red. 2017. *Neutron Methods for Archaeology and Cultural Heritage*. Neutron Scattering Applications and Techniques. Springer International Publishing. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-33163-8>.
- König, Jakob, Rasmus R. Petersen, en Yuanzheng Yue. 2014. 'Influence of the Glass–Calcium Carbonate Mixture's Characteristics on the Foaming Process and the Properties of the Foam Glass'. *Journal of the European Ceramic Society* 34 (6): 1591–98. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.020>.
- Mannes, D., F. Schmid, J. Frey, K. Schmidt-Ott, en E. Lehmann. 2015. 'Combined Neutron and X-Ray Imaging for Non-Invasive Investigations of Cultural Heritage Objects'. *Physics Procedia*, Proceedings of the 10th World Conference on Neutron Radiography (WCNR-10) Grindelwald, Switzerland October 5–10, 2014, 69 (januari): 653–60. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.07.092>.
- Ngan-Tillard, D. J. M., D. J. Huisman, F. Corbella, en A. Van Nass. 2018. 'Over the Rainbow? Micro-CT Scanning to Non-Destructively Study Roman and Early Medieval Glass Bead Manufacture'. *Journal of Archaeological Science* 98 (oktober): 7–21. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.07.007>.
- Roemich, H., E. López, F. Mees, P. Jacobos, E. Cornelis, D. Van Dyck, en T. Doménech Carbó. 2005. 'Microfocus x-ray computed tomography (mCT) for archaeological glass'. In *Cultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and micro-analysis*, onder redactie van R. Van Grieken en K. Janssens, 211–22. London: Taylor & Francis Group.
- Sayre, E. V., en R. W. Smith. 1961. 'Compositional Categories of Ancient Glass'. *Science* 133 (3467): 1824–26. <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1824>.

- Schalm, O., en W. Anaf. 2016. 'Laminated Altered Layers in Historical Glass: Density Variations of Silica Nanoparticle Random Packings as Explanation for the Observed Lamellae'. *Journal of Non-Crystalline Solids* 442: 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.019>.
- Schreurs, J. W. H., en R. H. Brill. 1984. 'Iron and Sulfur Related Colors in Ancient Glasses'. *Archaeometry* 26 (2): 199–209. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1984.tb00334.x>.
- Shugar, A.N., en J.L. Mass, red. 2013. *Handheld XRF for Art and Archaeology*. Vol. 3. Leuven University Press. <http://www.jstor.org/stable/j.ctt9qdzfs>.
- Stelzner, Jörg, Nicole Ebinger-Rist, Christina Peek, en Burkhard Schillinger. 2010. 'The application of 3D computed tomography with X-rays and neutrons to visualize archaeological objects in blocks of soil'. *Studies in Conservation* 55 (2): 95–106.
- Wedepohl, Karl Hans, Klaus Simon, en Andreas Kronz. 2011. 'The Chemical Composition Including the Rare Earth Elements of the Three Major Glass Types of Europe and the Orient Used in Late Antiquity and the Middle Ages'. *Geochemistry* 71 (3): 289–96. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2011.04.001>.
- Zhou, Zhou, Jeroen Plomp, Lambert van Eijck, Peter Vontobel, Ralph P. Harti, Eberhard Lehmann, en Catherine Pappas. 2018. 'FISH: A Thermal Neutron Imaging Station at HOR Delft'. *Journal of Archaeological Science: Reports* 20 (augustus): 369–73. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.05.015>.

## 7 Output van het project

### 7.1 Publicaties

#### 7.1.1 Peer-reviewed

Verhaar, G., D.J.M. Ngan-Tillard, R. van Beek, L. van Eijck, L. Megens (2022). 'The investigation of archaeological glass using X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray micro-computed tomography', in: *Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation. Preprints to the ICOM-CC Glass and Ceramics Working Group Interim Meeting 2022, Lisbon, Portugal*.

#### 7.1.2 Academisch

R. van Beek, G. Verhaar. 'Glasonderzoek: traditioneel en geavanceerd', *Vormen uit Vuur* 248 (2022): 8-12.

Lamain, B. M. van Schinkel, G. Verhaar. 'Glasziekte in hol glas: een kwestie van de lange adem', *Vormen uit Vuur* 248 (2022): 26-29.

#### 7.1.3 Populair wetenschappelijk

Verhaar, G. 'Historisch glas onderzoeken zonder het te breken', *Tijdschrift van de Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed* 2 (2022): 11.

### 7.2 Lezingen

R. van Beek, 'Short note on four balsamaria in the Allard Pierson collection: technique and function', *Glastag*, 9 oktober 2021, Allard Pierson, Amsterdam.

R. van Beek, 'How 'technical' research can lead to new ideas and points of view for Roman glass', 11 november 2021, *SAE-symposium voorafgaand aan de Dijksterhuislezing 2021*, Sport en Cultuurcentrum X, Delft.

R. van Beek, 'Glasonderzoek: traditioneel en geavanceerd', 25 maart 2022, *GLAS2022*, Rijksmuseum, Amsterdam.

G. Verhaar, 'Instabiel glas in museale collecties', 25 maart 2022, *GLAS2022*, Rijksmuseum, Amsterdam.

G. Verhaar, 'Non-destructief onderzoek naar archeologisch glas', 7 april 2022, *E-RIHS partnerdag*, Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed, Villa Jongerius, Utrecht.

G. Verhaar, 'Deterioration of glass', 29 juli 2022, *Museum objects as evidence: an interdisciplinary approach*, Rijksmuseum & Bard Graduate Center Summer School 2022, Collectie Centrum Nederland, Amersfoort.

G. Verhaar, 'The investigation of archaeological glass using X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray micro-computed tomography', 8-11 November 2022, *Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation 2022: the 6th Interim Meeting of the Glass and Ceramics Working Group*, NOVA School of Science and Technology, Lissabon.

## 8 Appendix 1: De Palmyra Collectie

---

Title: Bowl  
Number: 503  
Date: 1<sup>st</sup> century AD  
Provenance: Palmyra, Syria.  
Dimension: H 43mm x D 171mm  
Weight:  
Classification: Isings 18, Grose group D  
Reference: Goose 1989, Toledo 245



Title: bottle (balsamarium)/Alabastron  
Number: 504  
Date: 7<sup>th</sup>– 8<sup>th</sup> c AD/12<sup>th</sup>–13<sup>th</sup> century AD  
Provenance: Palmyra/Egyptian or Syrian region  
Dimension: h 77mm x w 25mm  
Weight: 20  
Reference: Glass from Islamic lands cat 3.59. Glass from Islamic lands p. 304, nr 80b



Title: Dish  
Number: 540  
Date: Inventory card: 2<sup>nd</sup>–3<sup>rd</sup> century AD. Based on parallels 3<sup>rd</sup> – 4<sup>th</sup> century A.D. ; 100-300 A.D.  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 38 (mm) x d 200 (mm)  
Weight: 211 (g)  
Classification: Hayes 1975, pp. 103, no. 372.  
Reference: Roman glass in the Corning Museum of Glass, vol. 1. Pp. 70, no. 82.



Title: Bottle  
Number: 687  
Date: 300-400  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 160mm x w 77 mm  
Weight: 147 gr.  
Classification: Isings 102a  
Reference: Corning I 208. APM00629



Title: Bottle  
Number: 702  
Date: 300-400 AD. Late Roman/Arabic  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 152 mm x d 71 mm  
Weight:  
Classification: Isings 102a  
Reference: Corning I 208. APM00629

---



Title: Bulbous flask  
Number: 719  
Date: 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> century AD  
Provenance: Palmyra, Syria.  
Dimension: h 192mm x 146 mm  
Weight: 168 gr  
Classification: Isings 103  
Reference: Isings 103

---



**Title:** Jar  
Number: 729  
**Date:** 300-500 AD  
**Provenance:** Palmyra, Syria.  
**Dimension:** h 195 mm x w 123 mm  
**Weight:** 139 gr  
**Reference:** Louvre 1049 (a little bit smaller, wider neck, flatter bottom). Similar to CMOG Vol 1, no. 278.

---



**Title:** bottle  
Number: **767**  
**Date:** 700 – 900 A.D.  
**Provenance:** Palmyra  
**Dimension:** h 19  
**Weight:**  
**Classification:**  
**Reference:** Glass from Islamic lands, pag. 147, cat. 35. But this is a parallel from the Iranian region.

---



**Title:** Qumqum, Omom  
Number: **770**  
**Date:** 1100-1300 A.D.  
**Provenance:** Palmyra  
**Dimension:** h 180 (mm) x d 109 (mm)  
**Reference:**  
Whitehouse, D., 2014. Islamic Glass in the Corning Museum of Glass Volume Two. Pp. 76, No. 733, BIB# 113723.



**Title:** bulbous flask with funnel mouth

**Number:** 771

**Date:** 300-400 AD or later

**Provenance:** Palmyra, Syria.

**Dimension:** h 232 x d 158

**Weight:** 217 gr

**Classification:**

**Reference:** CMOG Vol 1 no 312/313.



**Title:** Qumqum, Omom

**Number:** 898

**Date:** 12<sup>th</sup>-13<sup>th</sup> century A.D.

**Provenance:** Palmyra

**Dimension:** h 250 (mm) x d 127 (mm)

**Weight:** 131 (g)

**Reference:** Carboni, S., 2001. Glass from Islamic Lands. London: Thames & Hudson. Pp. 150, no. 37b.



**Title:** Flask with triangular body and long cylindrical neck

**Number:** 900

**Date:** 0-100 AD

**Provenance:** Palmyra, Syria

**Dimension:** h 179 x d 81

**Weight:** 91 gr

**Classification:** Isings 28b

**Reference:** Isings 28b, Similar to CMOG Vol 1, pag. 133, No. 214.



**Title:** Bulbous flask with handle.

**Number:** 904

**Date:** 0-200 AD

**Provenance:** Palmyra, Syria.

**Dimension:** h 141 x d 81

**Weight:** 79 gr

**Reference:** Louvre, pag, 275, no 820. (dated first half first century AD).



**Title:** Beaker with foot

**Number:** 905

**Date:** 300-400 AD

**Provenance:** Palmyra, Syria

**Dimension:** h 103 x d 70

**Weight:** 44 gr

**Classification:** Isings 111

**Reference:** Isings 111, CMOG Vol. 1 No. 156.



---

Title: Pear shaped flask  
Number: 931  
Date: 100-300 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 112 x d 54  
Weight: 38  
Classification: Isings 28  
Reference: Louvre, pag. 230, no 673.

---



---

Title: Juglet  
Number: 939  
Date: 200-400 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 126 x d 79  
Weight: 68  
Reference: Louvre, pag. 377, no. 1002.

---



---

Title: Bottle  
Number: 946  
Date: 300-400  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 155 mm x w 75 mm  
Weight: 77 gr.  
Reference: No references found.

---



---

**Title:** Beaker  
**Number:** 967  
**Date:** 300-200 AD  
**Provenance:** Palmyra, Syria.  
**Dimension:** h 100 x d 79  
**Weight:** 46  
**Reference:** no references found.

---



---

Title: Beaker with solid base  
Number: 984  
Date: 350 – 425 AD  
Provenance: Palmyra, Syria.  
Dimension: h 113 x d 76  
Weight: 93 gr  
Reference: cf Hantje, Wolf collection no 108  
Cf Corning Vol. 2, no 662

---



Title: Syrian bell beaker  
Number: 985  
Date: 300-400 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 95 x d 79  
Reference: Roman Glass in The Corning Museum of Glass, Volume Two (2001) illustrated, pp. 154-155, pl. 672; BIB# 58895

---



Title: Syrian bell beaker  
Number: 998  
Date: 300-400 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 115 x d 87  
Weight: 47 gr  
Reference: Roman Glass in The Corning Museum of Glass, Volume Two (2001) illustrated, pp. 154-155, pl. 672; BIB# 58895

---

Title: Beaker (carchesium)  
Number: 1048  
Date: 200-400 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 101 x d 78  
Weight: 49 gr  
Classification: Isings 36b? If so, dating should be 0-200 AD.  
Reference: CMOG Vol 1, pag. 228, no. 387.??

---



Title: Carinated beaker  
Number: 1054  
Date: 300-400 AD  
Provenance: Palmyra, Syria.  
Dimension: h 110 x d 80  
Weight: 56 gr  
Reference: No references found.

---



Title: Flask  
Number: 1096  
Date: 300-500 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 65 x d 45  
Weight:  
Reference: no references found.

---

**Title:** Balsamarium/kohl bottle (according to Louvre).

**Number:** 1110

**Date:** 300-400 AD

**Provenance:** Palmyra, Syria.

**Dimension:** H 100 mm x w 28 mm

**Weight:** 31 gr.

**Reference:** Louvre, pag 412, no 1132-1134.

<https://www.metmuseum.org/art/collection/search/256827?&searchField=All&sortBy=Relevance&when=A.D.+1-500&ft=glass+flask&offset=80&rpp=80&pos=84>

**Comment:** A non-authentic wax flat ringbase is applied at the bottom.



**Title:** Pear shaped flask

**Number:** 1121

**Date:** 200-400 AD

**Provenance:** Palmyra, Syria

**Dimension:** h 82 x d 44

**Weight:** 14 gr

**Classification:** Isings 101

**Reference:** Isings 101.

**Comment:** Many similar objects are dated to the first century AD. CMOG Vol 1, No 199-203. Isings 26-28.



**Title:** Pin/stirring rod

**Number:** 1154

**Date:** 1st century AD

**Provenance:** Palmyra, Syria

**Reference:** Borowski GR 14a



**Title:** double cosmetic tube, double-bodied balsamarium or Kohl tube

**Number:** 1154

**Date:** 4<sup>th</sup> c AD The chronological difference between the vessels is because of the differences of the handles. The more elaborated they are, the later they are.

**Provenance:** Palmyra, Syria; (according Stern 1977) exclusively Palestinian.

**Dimension:** h 107 x d 26

**Weight:** 28 gr

**Classification:** Stern type I, Class C-2-a

**Reference:** Stern 1977 without handles type I. Custodia p. 115-117

The tubes contained Kohl which was used as eye-liner. A different color in a different tube.



**Title:** Little bottle  
**Number:** 1155  
**Date:** 0-100 AD  
**Provenance:** Palmyra, Syria  
**Dimension:** h 75mm x w 38 mm  
**Weight:** 7 gr  
**Classification:** Isings 26?  
**Reference:** Louvre 563, 564.

---



**Title:** Miniature jar with three handles  
**Number:** 1212  
**Date:** 300-400 AD  
**Provenance:** Palmyra, Syria.  
**Dimension:** h 40 mm x w 35 mm  
**Weight:** 15 gr.  
**Reference:** Louvre 1180 (this one has also blue dotted decoration on the body), 1185 (This one has ca 13 handles instead of three). Corning I 299 (is alleen geen aryballos als grondvorm...)  
Museum of Fine Arts, Houston, Glass of Imperial Rome from the John F. Fort Collection, 2 June-6 October 2002. <https://www.christies.com/lotfinder/Lot/a-late-roman-glass-three-handled-jar-circa-5984854-details.aspx>

---



**Title:** Jar  
**Number:** 1224  
**Date:** 300-400 AD  
**Provenance:** Syria, Palmyra  
**Dimension:** h 61 x d 63  
**Weight:**  
**Reference:** CMOG Vol 1, pag. 164, no. 285.

---



**Title:** Bowl with cut-out collar  
**Number:** 1226  
**Date:** 0-50 A.D.  
**Provenance:** Palmyra, Syria  
**Dimension:** h 47mm x d 80mm  
**Weight:** 57 gr  
**Classification:** Isings 69a  
**Reference:** Ernesto Wolf Collection (H. Cantz) nr 25; The Louvre bowl (Louvre 5, S 6005) is dated from 50-100 AD

---



**Title:** Small amphora  
**Number:** 1234  
**Date:** 0-100 AD  
**Provenance:** Palmyra, Syria  
**Dimension:** h 106 x d 58  
**Reference:** von Bothmer, Dietrich. 1961. Ancient Art from New York Private Collections: Catalogue of an Exhibition held at the Metropolitan Museum of



Art, December 17, 1959–February 28, 1960. no. 300, p. 78, pl. 100, New York: The Metropolitan Museum of Art.

<https://www.metmuseum.org/art/collection/search/255485?&searchField=All&sortBy=Relevance&when=A.D.+1-500&ft=glass+amphora&offset=0&rpp=80&pos=17>

---

Title: Beaker with blob decoration

Number: 1235

Date: 300-400 AD

Provenance: Palmyra, Syria

Dimension: h 88 x w 85

Weight: 77 gr

Classification: Isings 96b

Reference:

<https://www.metmuseum.org/art/collection/search/245682?&searchField=All&sortBy=Relevance&when=A.D.+1-500&ft=glass+beaker&offset=0&rpp=80&pos=11>

Louvre, pag. 456, no 1276.

---

Title: Flask

Number: 1260

Date: 100-200 AD

Provenance: Palmyra, Syria.

Dimension: h 107 x d 53

Weight: 30 gr

Classification:

Reference: CMOG, Vol 1, pag. 127-128, no. 200-202

---



Title: Beaker with footring

Number: 1330

Date: 200-300 AD (also 300-400AD according to Isings)

Provenance: Palmyra, Syria

Dimension: h 73 x d 71

Weight: 45 gr

Classification: Isings 108

Reference: The\_Cesnola\_Collection\_of\_Cypriot\_Art\_Ancient\_Glass, pag 103, no. 92.; Isings 108.

---



**Title:** Cup with pinched ribs

Number: 1351

**Date:** 300-400 AD (inventory card); 250-300 AD (Cantz); 1<sup>st</sup> century A.D. (Corning Vol 1)

**Provenance:** Palmyra, Syria.

**Dimension:** h 73 x d 74

**Weight:** 79 gr

**Reference:** cf H. cantz/Stern, Wolf collection, nr 107. Cf Corning vol I no 167/no 291 (but no 291 has a kick)

**Comment:** according Stern (2001) this type of cups is common in Cilician tombs and may have been produced locally.



Title: Beaker  
Number: 1372  
Date: 0-200 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 73 x d 77  
Weight:  
Classification: Isings 96a?  
Reference: Cf Louvre 533 (AO32188)



Title: Candlestick unguentarium  
Number: 1383  
Date: 100-300 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 213 x d 82  
Weight: 221  
Classification: Isings 82a  
Reference: CMOG Vol 1, pag. 147, no 249. Isings no 82a.



Title: Flask  
Number: 1404  
Date: 300-400 AD  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 217 x d 94  
Weight: 168 gr  
Reference: <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/256764?searchField=All&sortBy=Relevance&when=A.D.+1-500&ft=glass+flask&offset=0&rpp=80&pos=35>



Title: Flask  
Number: 1418  
Date: 100 AD (inventory card); 150-300 AD (Louvre)  
Provenance: Palmyra, Syria  
Dimension: h 167 x d 124  
Weight: 193 gr  
Reference: Louvre pag. 298, no. 885.



**Title:** Candlestick Unguentarium  
**Number:** 1422  
**Date:** 100-300 AD  
**Provenance:** Palmyra, Syria.  
**Dimension:** h 208 x d 91  
**Weight:** 155 gr  
**Classification:** Isings 82a  
**Reference:** CMOG Vol 1, pag. 147, no 249. Isings no 82a.



**Title:** Flask

Number: 1423

**Date:** 0-200 AD

**Provenance:** Palmyra, Syria.

**Dimension:** h 96 x d 47

**Reference:** CMOG Vol 1, pag. 126-127, no 199.

**Comment:** Isings personally checked – 0-200AD.

---

