The Art of Microscale Radiocarbon (14C) Dating of Paintings

Diss. ETH No. 26403

The Art of Microscale Radiocarbon (^{14}C) Dating of Paintings

A dissertation submitted to attain the degree of

Doctor of Sciences of ETH Zurich
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Laura Hendriks
MSc Chemistry, ETH Zurich

Born on 1st June 1990
British citizen

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Detlef Günther
Prof. Dr. Hans-Arno Synal
Prof. Dr. Ester S.B. Ferreira
Prof. Dr. Wendelin Stark

Zurich, 2019

Abstract

Art and **forgery** are two subjects, which frequently find their way into newspaper headlines, hereby showing how the intervention of science reveals the scandal. In fact, analytical techniques are transforming the art market, and so forgers are also learning from these new technologies how to improve their strategies to avoid detection.

Radiocarbon (^{14}C) dating can identify when a work of art was created by dating the material used. The drawback of this technique, however, is the need to take a physical sample. Most commonly, the support material is dated as sufficient sampling material can easily be obtained. The results may nonetheless be subject to discussion regarding a possible recycling of an older support. Because art is irreplaceable, analysis must be preferably non-invasive or require the minimum possible quantity of material. Following advances in accelerator mass spectrometry (AMS) microgram quantities of carbon are sufficient for a radiocarbon date, which now leads to the possible identification of new candidates datable by ^{14}C within the work of art and so the scope of this thesis.

Artists' oil paints are rich in carbon-based material, for example the organic binder, pigments, additives and fillers. In the case of natural drying oils, the ^{14}C clock begins with the harvest of the seeds from which is extracted the oil. Ideally, paint made of inorganic pigments delivers the best samples, as these are not primarily carbon-based and so do not interfere with the ^{14}C signal of the organic binder. Spectroscopic characterisation is essential in obtaining a suitable sample and avoiding interfering elements from the pictorial layer. The approach was initially applied to a 20^{th} century oil painting from Franz Rederer. The painting was an ideal subject, due to legitimate authorship, an unvarnished surface and no history of restoration. Moreover, the painting was signed by the artist in 1963 i.e., right at the ^{14}C bomb peak allowing conversion to precise calendar ages. The ^{14}C age found for the binder pre-dates the execution date of the painting by 4-5 years and correlates with the ^{14}C age of the canvas support. The potential of dating the organic binder itself is demonstrated in several other case studies, so highlighting the limits and strength of the approach, for example, by revealing a forger's strategy in recycling an older canvas support.

The present work introduces the possibility of using ^{14}C analysis for the dating of pigments, in particular lead white. The ^{14}C signature of the carbonate anion acts as an indicator of the manufacturing process, where atmospheric levels result from the incorporation of CO_2 originating from fermentation following the traditional Stack process, while ^{14}C depleted CO_2 indicates an industrial production method. For this study lead white samples were supplied by the MOLART and HART projects, providing well dated lead white pigments and paint reconstructions. Radiocarbon was observed to be a robust tracer, retaining its identity within the paint matrix. Real case applications were complicated by the presence of calcium carbonate, a commonly added filler, and therefore required a new sample preparation design. Although a net separation of the carbonates could be achieved based on thermal properties, the presence of the oil matrix was deemed problematic. In combination with thermal gravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy, a deeper understanding of the sample reactivity was gained, highlighting the formation of metal soaps. The negative influence

of the organic binder was nonetheless counteracted via a washing step with an organic solvent, which helped remove mobile reactive species.

Regardless of the reduction of sample size, the act of sampling is still essential. So maximizing the information from a single sample becomes interesting when both the lead white pigment and the organic binder can be tested together. This two-step dating enables the retrieval of two age estimates from the same sample. Furthermore, while lead white dating focuses on the carbonate anion only, more information can be gathered by using isotopic studies. In particular, the source of the lead ores used in the production of the lead white pigment can be traced by lead isotope analysis.

The capability to date paint materials such as widely used natural oils and lead carbonates coupled with minimal sample sizes, now provides revolutionary changes in analyzing works of art. This research results from the combination of analytical techniques allowing suitable sample selection followed by their dating by state of the art accelerated mass spectrometry. Within this work new strategies for microscale ^{14}C dating have been introduced, which have the unprecedented potential to transform technical art analysis.

Résumé

Oeuvres d'art et **falsification** sont deux mots qui se retrouvent régulièrement dans les gros titres, créant ainsi beaucoup d'intérêt sur la manière dont l'intervention de la science a révélé l'escroquerie. Les techniques analytiques ont transformé le marché de l'art et, par lien de cause à effet, les faussaires apprennent de ces nouvelles technologies afin d'accroître la sophistication de leurs faux.

La datation au radiocarbone (^{14}C) permet d'identifier le moment où une œuvre a été créée en datant le matériau utilisé. Néanmoins, l'inconvénient majeur de cette technique est la nécessité de prélever un échantillon physique. Dans la plupart des cas, le support de l'objet est analysé car il offre suffisamment de matériel d'échantillonnage. Toutefois, le résultat peut être sujet à discussion s'il s'agit d'un support recyclé. L'analyse d'œuvres d'art se doit d'être non-invasive ou minimale, dû notamment au caractère unique de l'objet. Grâce aux avancées technologique dans la mesure du carbone 14 par spectrométrie de masse, la quantité de matière nécessaire à une datation au radiocarbone a pu être réduite de manière significative. Aujourd'hui, l'échantillonnage de l'ordre du microgramme permet de nouvelles approches de datation qui seront étudiées dans cette thèse.

La plupart des oeuvres d'art sont riches en carbone, ce dernier provenant du liant, des pigments ou encore des additifs. Dans le cas de peintures à l'huile, la datation du liant reflète le période de récolte des graines. Le choix de l'échantillon n'est pas anodin car toutes sources de carbone autres que celle du liant risquent de biaiser la datation. La sélection d'un échantillon adéquat requiert dès lors l'utilisation de méthodes spectroscopiques. Le concept exposé ci-dessus a été validé sur une peinture de Franz Rederer datant du 20e siècle. L'œuvre offrait un matériel idéal en raison de sa légitimité, de sa surface non vernie et de l'absence de restauration. La peinture, signée de 1963, faisait suite à une décennie riche en radiocarbone atmosphérique provenant de tests nucléaires et permettant une datation très précise. Les analyses ont permis de dater le liant entre 1957 et 1958, soit 4-5 ans avant la réalisation de l'œuvre par l'artiste. Par la suite, d'autres peintures ont été analysées avec la même approche, mettant en évidence les potentiels et limites de la méthode. Par exemple, l'étude a pu mettre en exergue la stratégie d'un faussaire ayant intentionnellement recyclé un ancien canevas dans l'intention de créer l'illusion de vieux.

Ce travail présente en outre la possibilité d'utiliser la mesure du carbone 14 pour la datation des pigments, en particulier celui du blanc de plomb. De matière inorganique, ce minéral est a priori considéré comme non-datable. Néanmoins, lors de sa synthèse, ce dernier piège du CO_2, ce qui le rend en principe datable par la méthode au radiocarbone. Afin de confirmer cette hypothèse, des échantillons de référence fournis par les projets MOLART et HART ont été datés. Les résultats indiquent que l'approche est fiable, le radiocarbone retenant son identité dans la matrice du pigment et de la peinture. Néanmoins, l'application de cette méthode est rendue plus compliquée par la présence de carbonate de calcium. Par conséquent un ajustement de la procédure de préparation est requis. Basé sur des températures de décomposition différentes, une séparation thermique des carbonates a été expérimentée mais la présence du liant s'est avérée problématique. En combinant des analyses thermogravimétriques ainsi que de spectroscopie, une meilleure compréhension de la réactivité de

l'échantillon a été acquise, mettant en évidence la formation d'ion carboxylate métallique. L'effet néfaste du liant a finalement pu être éliminé par l'addition d'une étape de lavage à base de solvant organique.

Indépendamment des accomplissements en matière de réduction de taille, la nécessité de procéder à un échantillonnage demeure. C'est pourquoi la datation en deux étapes du blanc de plomb et du liant d'un même échantillon a été testée. De plus, alors que la mesure du radiocarbone du blanc de plomb ne concerne que l'anion carbonate, un pas supplémentaire a été franchi en combinant des études isotopiques. En effet, celles-ci permettent de localiser la source des minerais de plomb utilisés dans la production du pigment.

Les retombées de ce travail sont multiples. La miniaturisation avec succès de la taille des échantillons requis pour la datation au radiocarbone permet d'envisager la datation de matériaux nouveaux. En ciblant la couche picturale d'une œuvre d'art, en particulier le liant ou les pigments, de nouvelles approches d'analyse sont introduites. Ainsi, il est possible de déjouer les stratagèmes des faussaires et d'élucider des questions d'authenticité ou d'attribution. Ce travail résulte de la combinaison de différentes techniques analytiques, qui permettent une sélection appropriée des échantillons. Leur datation est ensuite effectuée par spectromètrie de masse par accélérateur, la technologie de pointe du moment.