

# Why do uncoloured medieval seals appear less stable than those seals that are coloured?

**The question posed by P. R. Eley was -**

*From the experience of conserving many hundreds of wax seals, why do uncoloured medieval seals appear less stable than those seals that are coloured? Rarely have I come across a good intact uncoloured seal, they tend to be unstable and rather crumbly and need much care in handling, whereas virtually all the coloured seals are robust and remarkably intact.*

**Marie-Adélaïde Nielen replied:**

This question has always been a central concern of archival curators. There are countless examples of these seals, in the National Archives of France termed “sick” or “white” seals, which are victims of a process of degradation that eventually turns them into a shapeless, flaky, scaly mass whose relief has in some cases completely disappeared. In the last stage of the process, the seal looks like a piece of boiled cardboard or old soap.

While this degradation mostly affects non-coloured seals, consisting primarily of virgin beeswax (with additives like resin, pitch, brick, or plaster from about the middle of the eleventh century), it should be noted also that there are also cases where it occurs in seals of wax that has been coloured green or red. Why are coloured seals less affected?

There are two possibilities -

- The first is the question of the difference between pigmented seals, which are the best preserved, and others. It is possible that the introduction of the pigment (red lead, copper acetate or other) played a protective role. That may be correct, but is not entirely satisfactory, since it did not protect all seals.

- The second possibility is that it has to do with a deterioration arising from the manufacturing process of the wax. Before being used for sealing, the wax was prepared by heating, rinsing, and mixing. This preparation, if not well done, might be the cause of degradation.

For mixing, the same principle applies as in making puff pastry. It is folded and bent and during this process imperceptible air bubbles in the dough are created, causing the dough to crack and become flaky. We may see the same phenomenon in a cake of wax, bringing air bubbles into the material, hence the “puff” feature observed on seals in the National Archives.

02 May 2016

For rinsing or cleaning, I do not know how the wax was prepared, but it is likely that the process involved the removal of impurities. Was the wax washed in water mixed with a product (e.g. lime?) and the impurities skimmed off? These procedures might modify the chemical components of the original wax. Wax melts from 65 degrees, but if it is higher (100 degrees or more), the molecules will break and eventually degrade the seal.

The real question remains. How are coloured seals (relatively) protected?

Maren Dümmler, a young German restorer, has recently proposed a project of restoring such seals. She can be contacted at <http://duemmler-restaurierung.de>

#### **Elke Cwiertnia replied:**

The pigments used for colouring the wax seals in the middle ages usually include metal ions of metals such as copper in Verdigris (copper acetate) or mercury in vermilion (red mercury sulfide). The metal ions react with organic components (beeswax and possibly resin in the beeswax). Beeswax consists of a mixture of paraffinic hydrocarbons, free fatty acids, esters of fatty acids and fatty alcohols, and diesters. The metal components (metal ions) can create a metal complex or metal soaps with reactive groups of the organic molecules. For example, fatty acids are known to react with metals to metal soaps. The metal soaps are water-insoluble. They can harden and reinforce the physical properties of the sealing wax and have therefore a stabilising effect.

#### **Agnès Prévost replied:**

That alteration has often been defined as the saponification of the *cera alba* (white wax), that is to say the destruction of the [fatty acids](#) by a strong base. Chemically, wax is an association of an [ester](#) of the [ethylene glycol](#) and two fatty acids or the monoester of fatty acid and [alcohol](#) with long chains. According to this hypothesis, the chemical "white" alteration of beeswax is the result of the loss of some of these fatty acids and volatile alcohols- in summary, the loss of bonds which hold the molecules of the wax together. The wax becomes porous, dry and crumbly. It is less oily and less plastic.

For over fifteen years, the only line of enquiry advanced to explain this phenomenon is a chemical reaction of saponification. The saponification process is the destruction of the fatty acids of the wax with a strong base. However, studies conducted by Roberta Cozzi on this problem for her Master's thesis did not reach to demonstrate this phenomenon.

She added lime (a strong base used for the parchment treatment) to natural beeswax wax, to show that this might be the origin of the saponification phenomenon. Even with a very high concentration of lime, the saponification phenomenon has not occurred.

Can another cause of alteration exist? From my point of view, chemical change is not the only possible. I think that this phenomenon may be due to the manufacturing of the seal. Marie -Adélaïde has explained my idea well: if the wax was worked too much or when it was too cold, air would be

introduced and it would become flaky. I realized experiments and made numerous mixtures of beeswax with that idea. It is easy to recreate these changes and white areas.

The manufacturing hypothesis also explains, in my view, how on documents of the same type, stored in the same way, the wax is sometimes white and sometimes not. This whitening is due not to a change in colour of the wax, but to a visual effect. The air included in the wax during manufacturing, prevents the passage of light, so that it becomes opaque and looks white.

Whether triggered by saponification or by a manufacturing problem, these white areas correspond to a loss of material. Material which had a role of binder. All treatments of these dry seals are aimed at "filling" the empty spaces with a new binding agent. Many treatments have been tried. In Paris, we have chosen, with regard to the bibliography and other results known to us, to use the Propolis. We are strengthening our "white" seals by impregnation of Propolis diluted in a little alcohol.

Why are natural beeswax seals more fragile? The additives of other seals seem to reinforce the mix. These additives appear in our collections from the eleventh-twelfth century. From this time, we can find powdered minerals, plant resins, and metal dyes mixed with wax. These additives make the wax hardest and less sensitive to temperature. Nevertheless some coloured seals also have this type of change characterized by bleaching and drying. That is why I think that the hypothesis of manufacturing is interesting. This may explain why colourful seals may also appear "white" and why, in the same collection, with identical qualities of wax, some seals are damaged but not others.

## **Bibliography**

BÜLL, Reinhard. *Das große Buch vom Wachs. Geschichte, Kultur, Technik*, 2 vols. Munich, 1978.

COZZI Roberta. Medieval wax seals : composition and deterioration phenomena of white seals, *Papierrestaurierung*, Vol.4, International association of book and paper conservators( IADA), 2003.

DERNOVSKOVA J. et NOVOTNA P. Surface crystallisation on beeswax seals ; Paper conservation news, N°80, Institute of paper conservation (IPC), décembre 1996.

DERNOVSKOVA J. The use of propolis in seal conservation. *SSCR journal*, Vol.8, N°2, Mai 1997.

Direction des Archives de France, *Nouvelles clauses techniques relatives à la restauration - conservation des sceaux authentiques et objets sigillographiques dans les services d'archives publiques*, PREVOST Agnès, 2009.

HEIM Siegfried. Seal conservation : a new method for vacuum treatment of porous beeswax seals. *Restaurator* 23, N°4, 2002.

KERLO Alice, . La conservation-restauration des sceaux en cire apposés sur parchemin. Mémoire de Master en conservation-restauration des biens culturels, spécialité arts graphiques. Université de Paris Panthéon-Sorbonne. 2006.

KERLO Alice; Recherche sur les altérations blanches spécifiques des sceaux dit « malades », sous la direction d'Agnès PREVOST, rapport de vacances, Projet de recherche sur les altérations et la conservation des sceaux de cire. DAF-MRT, service des sceaux des Archives Nationales, 2006.

REIFARTH Nicole, Polyethylenglykol und propolis zur Konservierung brüchiger Wachsobjekte. Beiträge zur Erhaltung von Kunst und Kulturgut ; heft 2, Verband des restauratoren (VDR), 2004.

## **French Texts**

### **Marie-Adélaïde Nielen**

Cette question a toujours été au coeur des préoccupations des conservateurs d'archives, tant elle est récurrente. On ne compte plus les exemples de ces sceaux que nous appelons, aux Archives nationales, dans notre jargon, les sceaux "malades" ou les sceaux "blanchis", victimes d'un processus de dégradation qui finit par les transformer en masse plus ou moins informe, feuilletée, écaillée, dont les reliefs ont dans certains cas complètement disparu. Dans les cas ultimes du processus, le sceau ressemble à un morceau de carton bouilli ou à un vieux savon de Marseille.

Si cette dégradation touche essentiellement les sceaux non colorés, constitués principalement de cire d'abeille vierge (avec des additifs type résine, poix, voire brique, terre, plâtre à partir du milieu du XIe siècle environ), Il faut noter cependant que quelques cas existent pour des sceaux de cire verte, voire de cire rouge. Le fait que ces sceaux pigmentés soient beaucoup moins touchés que les sceaux "naturels" est évidemment une question.

Je ne suis pas sûre que qui ce soit ait la réponse à cette question, à ma connaissance peu d'analyses ont été menées sur ces processus de dégradation, ou alors de manière un peu empirique.

Il y a cependant deux pistes de réflexion, la deuxième se subdivisant en deux parties :

- la première est donc cette question de la différence entre les sceaux pigmentés, mieux préservés, et les autres. On peut donc être amené à penser que l'introduction du pigment (minium, acétate de cuivre ou autre) a joué un rôle de protection face à cette agression d'origine inconnue. C'est peut-être la bonne réponse, mais elle n'est néanmoins pas totalement satisfaisante, puisque cela n'a pas suffi pour certains sceaux.

- la deuxième piste est de réfléchir à une dégradation qui proviendrait du mode de fabrication de la cire. En effet, celle-ci subit probablement, préalablement à son emploi pour sceller un sceau, une préparation : chauffage, rinçage, malaxage, et autres. Cette préparation, si elle est mal faite, pourrait à mon sens être à l'origine de ce processus de dégradation, notamment :

1) le malaxage. Pardon d'être triviale, mais c'est le même principe que la pâte feuilletée. On plie, et replie, et remalaxe la pâte de manière à créer la présence d'imperceptibles bulles d'air dans la pâte, qui forme des couches, et devient feuilletée. Un pain de cire trop ou mal malaxé pourrait aboutir au même phénomène, cad l'inclusion de bulles d'air dans le matériau, d'où le "feuilletage"

caractéristique observé très souvent sur ces sceaux malades aux Archives nationales et également par Peter Eley.

2) Le rinçage ou nettoyage. J'avoue ignorer totalement avec quels procédés et/ou matériaux la cire était préparée, mais il est plus que probable à mon sens qu'elle subissait une préparation dans le but de la débarrasser de ses impuretés, voire de la blanchir. Était-elle baignée dans de l'eau agrémentée d'un produit (de la chaux par exemple?), et/ou fondue et les impuretés écumées? Ces différentes procédures pouvaient à mon avis induire une modification des composants chimiques de la cire d'origine (les ajouts notamment, mais le fait de fondre pourquoi pas aussi, si la température est mal maîtrisée? La cire fond dès 65 degrés, mais que se passe-t-il si on pousse à 100, voire plus?), cassant les molécules, et entraînant à terme une dégradation du sceau. L'intervention d'un chimiste sur cette question serait vraiment intéressante.

La vraie question qui demeure est toujours pourquoi les sceaux colorés sont-ils (relativement) protégés?

Lors de la XIII<sup>th</sup> conférence des restaurateurs de l'association IADA, qui a eu lieu à Berlin en octobre dernier, une jeune restauratrice allemande, Maren Dümmler, a proposé un projet de restauration de ces sceaux "malades" qui m'a paru, exemples à l'appui, assez convaincant. On peut la joindre au lien suivant : <http://duemmler-restaurierung.de>

### **Agnès Prévost**

Cette altération a souvent été analysée comme la saponification de la cire d'abeille. C'est-à-dire la destruction des acides gras de la cire par une base forte. Chimiquement, la **cire** est un [ester](#) de l'[éthylène glycol](#) et de deux [acides gras](#) ou un monoester d'[acide gras](#) et d'[alcool](#) à longues chaînes. Selon cette hypothèse, l'altération chimique « blanche » de la cire résulte de la perte d'une partie de ces acides gras et alcools volatiles. En résumé la perte des liants qui maintiennent les molécules de cire ensemble. Une cire devient poreuse, sèche et friable. La saponification est le résultat la destruction des acides gras par une base forte.

Depuis plus de quinze ans la seule piste avancée est cette réaction chimique de saponification. Pourtant, les études réalisées par Roberta Cozzi sur ce problème pour son mémoire de fin d'études n'ont pas réussi à démontrer ce phénomène. Elle a ajouté de la chaux (base forte utilisée pour le traitement du parchemin) à la cire, afin de montrer que celle-ci, pouvait être à l'origine du phénomène. Elle n'a pas réussi à le démontrer. Même avec une très grande concentration, le phénomène de saponification n'a pas eu lieu.

De mon point de vue la piste d'une altération chimique n'est pas la seule possible. Je pense que ce phénomène peut-être dû à la fabrication du sceau. Marie-Adélaïde a bien expliqué mon idée: la cire trop mélangée, ou travaillée trop froide contient de l'air et devient feuilletée. J'ai réalisé des expériences et fabriqué de nombreux mélanges de cire d'abeille avec cette idée. Il est facile de recréer ces altérations. La piste du façonnage explique à mon avis également pourquoi sur le même type de documents, ayant été conservés de la même façon, la cire est parfois blanche et parfois non.

02 May 2016

Cet aspect blanc n'est pas dû à un changement de couleur de la cire mais à un effet d'optique. L'air présent dans la cire empêche le passage de la lumière, elle devient opaque et semble blanche.

Qu'ils résultent d'une saponification ou d'un problème de fabrication, ces zones « blanches » correspondent à une perte de matière, de lien. Tous les traitements de ces assèchements ont pour objectif de « remplir » ces vides et de mettre un nouveau liant dans la cire. Dans le cas d'une saponification cela sera également efficace, car le liant remplacera les acides gras et alcools perdus. Plusieurs traitements ont été essayés. A Paris, nous avons choisi au regard de la bibliographie et des résultats connus d'utiliser la Propolis pour consolider nos sceaux « blancs ».

Pourquoi les sceaux en cire naturelle d'abeille sont plus fragiles? A mon avis, car ils contiennent des additifs qui consolident le mélange: colorants métalliques (cités par Elke) et résines dès le XIème-xiième siècle. La question de la fabrication peut aussi expliquer que certains sceaux colorés soit « blancs » car trop malaxés.