



Sprawozdanie z badań laboratoryjnych
próbek z dekoracji malarskiej rotundy
z rzeźbą Jana z Dukli
przy kościele pobernardyńskim
we Lwowie (Ukraina)



Spis Treści

Cel badań	2
Metodyka badań	2
Zestawienie wyników pomiaru zasolenia	4
Próbka nr a - niebieska szata „Chrystusa”. Oryginał. Spoiwo.	6
Próbka nr c - niebo nad aniołem. Przemalowanie? Spoiwo.	8
Próbka nr b - partia nieba. Przemalowanie? Spoiwo.	12
Próbka nr I - I.Chrystus w centrum kompozycji, błękitna szata. Pigment z warstwy oryginalnej.	19
Próbka nr II - Chmura pod postacią Chrystusa. Stratygrafia i pigment z warstwy oryginalnej.	22
Próbka nr III. Lewa dłoń anioła znajdującego się po prawej stronie.	27
Próbka nr IV. Zielony fragment szaty anioła po lewej str. ad.IV zieleń sod ciemnych tusek.	29
Próbka nr V. Błękit spod przemalowania. Badanie pigmentów	34
Próbka nr VII. tynk	35
Próbka nr VIII. Karnacja dłoni ‘Chrystusa’	36
Próbka nr IX. Błękit z balustrady spod jasnougrzewej warstwy malarskiej (przemalowania).	39
Próbka nr X. Zieleń spod balustrady. Warstwa spodnia. Badanie pigmentów.	44
Próbka nr XI. Rękaw mężczyzny w żółtej szacie. Badanie pigmentów.	45
Próbka nr XII. Pendentyw, fragment rocailowej dekoracji. Stratygrafia, badanie pigmentów.	47
Próbka nr XIII. Tynk- próbka podobna do próbki X.	51
Podsumowanie - próbki MB/wersja robocza	53

Cel badań

Ustalenie budowy warstwowej.

Metodyka badań

Próbki do badań stratygraficznych zalane zostały w żywicy epoksydowej Epofix firmy Struers.

Obserwacje mikroskopowe prowadzono pod:

- mikroskopem stereoskopowym Olympus SZ61;
- mikroskopem biologicznym do światła przechodzącego, światła spolaryzowanego i ciemnego pola: Olympus CX41.

Zdjęcia wykonano kamerą mikroskopową Olympus UC30.

Autorzy badań:

Sylwia Krystyna Svorová Pawełkowicz

kontakt@labko.pl; tel. 604 940 206

Sylwia Svorova Pawełkowicz - preparatyka, SEM-EDS, interpretacja

Bartłomiej Witkowski - chromatografia gazowa i cieczowa

Stepanka Kuckova - wysokosprawna chromatografia cieczowa

Ilona Sekudewicz - zasolenie

Analiza zasolenia

Zestawienie wyników pomiaru zasolenia

Analizy chemiczne ilościowe i jakościowe przeprowadzone zostały przy użyciu testów kolorymetrycznych firmy Merck¹. Próbkę przekazaną do laboratorium wysuszone do stałej masy w temperaturze 105°C, zmielono i odważono 0,1 g, a następnie zalano 100 ml wody demineralizowanej. Po 24h odsączono, a przesącz zanalizowano. Procentowe zawartości soli przedstawiono w poniższej tabeli. Uzyskane dane następnie odniesiono do normy niemieckiej WTA 4-7-97². Norma ta podaje wartości pozwalające na ocenę w skali 3-stopniowej (mały/średni/wysoki) zasolenia tynku. Nie znaleziono danych odniesienia do oceny zasolenia fosforanami.

numer i nazwa próbki	waga próbki przed suszeniem [g]	waga próbki po suszeniu [g]	wilgotność [g]	wilgotność [%]
AK S	0.35	0.33	0.02	6.54%
AK 2ws	21.71	21.08	0.63	2.89%
AK 3ws	5.59	5.55	0.04	0.66%
AK 13	5.90	5.87	0.03	0.44%

numer i nazwa próbki	Analiza półilościowa [% wag.]				całkowite zasolenie [% wag.]	części rozpuszczone [% wag.]
	azotany	fosforany	chlorki	siarczany		
AK S	0.15	0.00	0.03	2.20	2.38	9.07
AK 2 SW	0.10	0.00	0.05	1.60	1.75	6.22
AK 3 SW	0.10	0.00	0.05	1.20	1.35	4.75
AK 13	0.03	0.00	0.02	1.20	1.24	6.33

Stopień zasolenia wg normy WTA WTA 4-7-97 ²			
Stopień zasolenia	Mały	Średni	Wysoki
Chlorki [%]	< 0,03	0,03–0,10	> 0,10
Azotany [%]	< 0,05	0,05–0,15	> 0,15
Siarczany [%]	< 0,10	0,10–0,25	> 0,25
Sole łącznie [%]	< 0,10	0,10–0,25	> 0,25

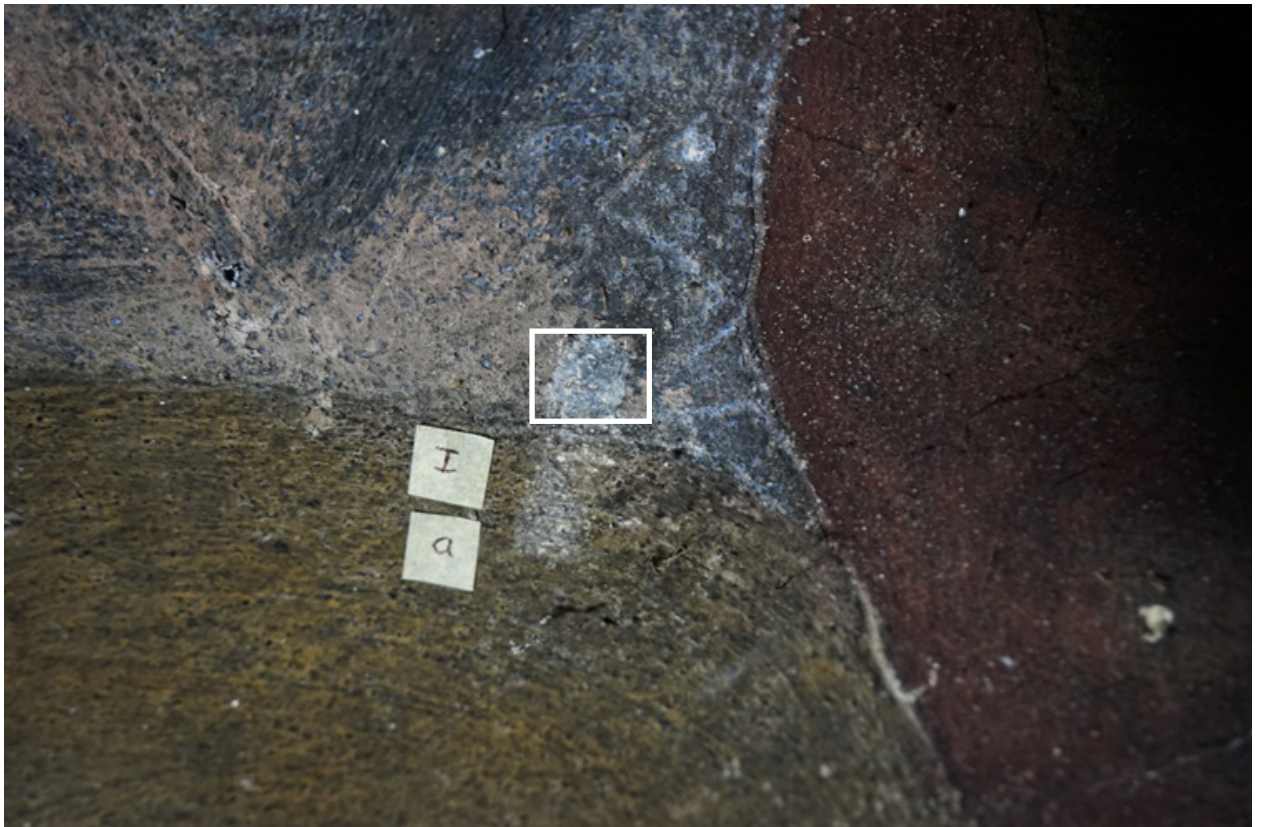
Wniosek: Stopień całkowitego zasolenia wszystkich próbek oceniono na wysoki. Główną przyczyną tak dużego zasolenia są siarczany. W badaniach składu pierwiastkowego próbek pobranych z obiektu stwierdzono wysoką zawartość gipsu, zwłaszcza w górnych/przypowierzchniowych warstwach, w tym gipsu powstałego w procesie sulfatacji tynku wapiennego. Ponadto odnotowano podwyższone wartości dla zasolenia azotanami i chlorkami.

¹ E. Borrelli, Salts in: ARC Laboratory Handbook, v. 3/99, Rome 1999, http://www.iccrom.org/ifrcdn/pdf/ICCROM_14_ARCLabHandbook00-It_en.pdf dostęp z 1.06.2016 r.

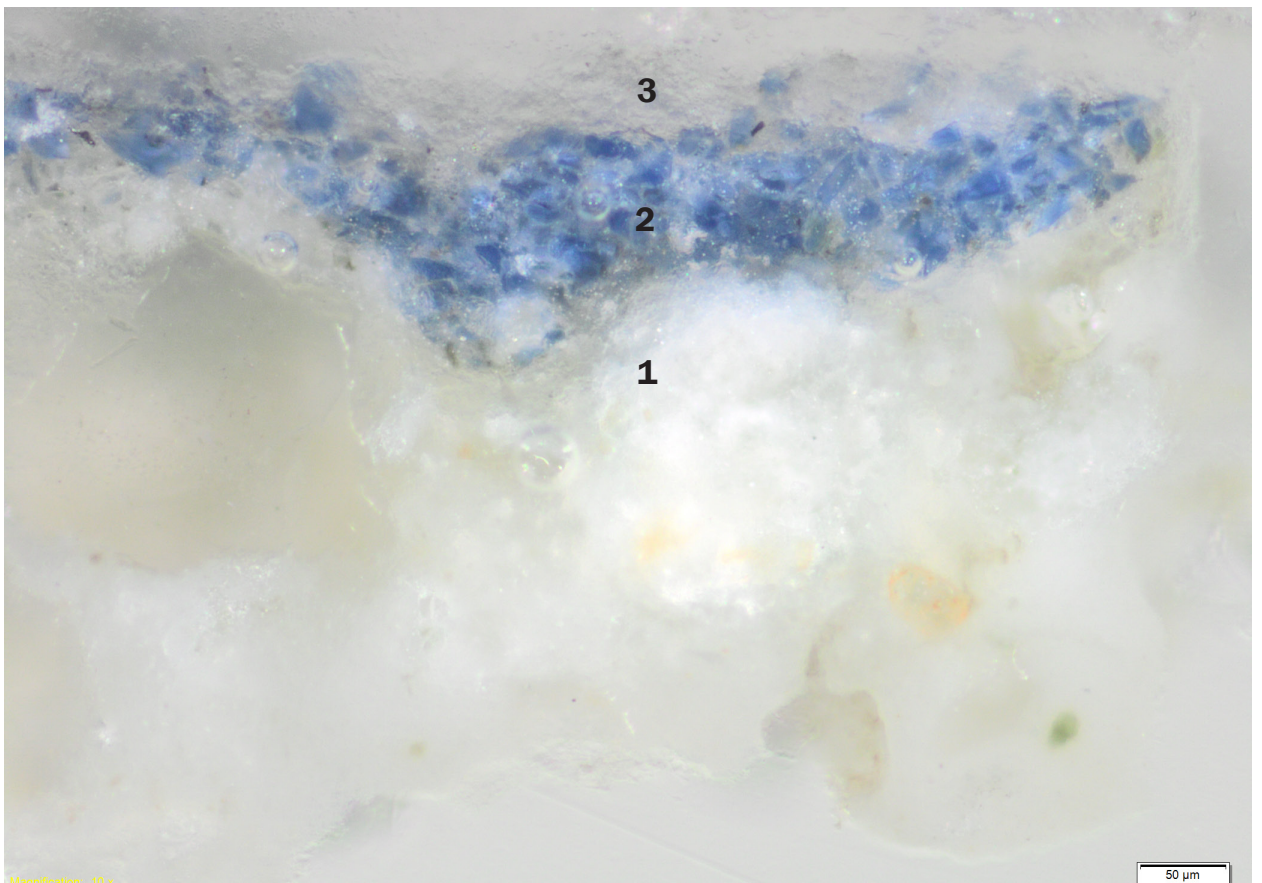
² J. Jasieńko, Z. Matkowski, „Zasolenie i zawilgocenie murów ceglanych w obiektach zabytkowych – diagnostyka, metodyka badań, techniki rehabilitacji”, Wiadomości Konserwatorskie 14/2003, p. 43-48.

Analiza spoiw

Próbka nr a - niebieska szata „Chrystusa”. Oryginał. Spoiwo.

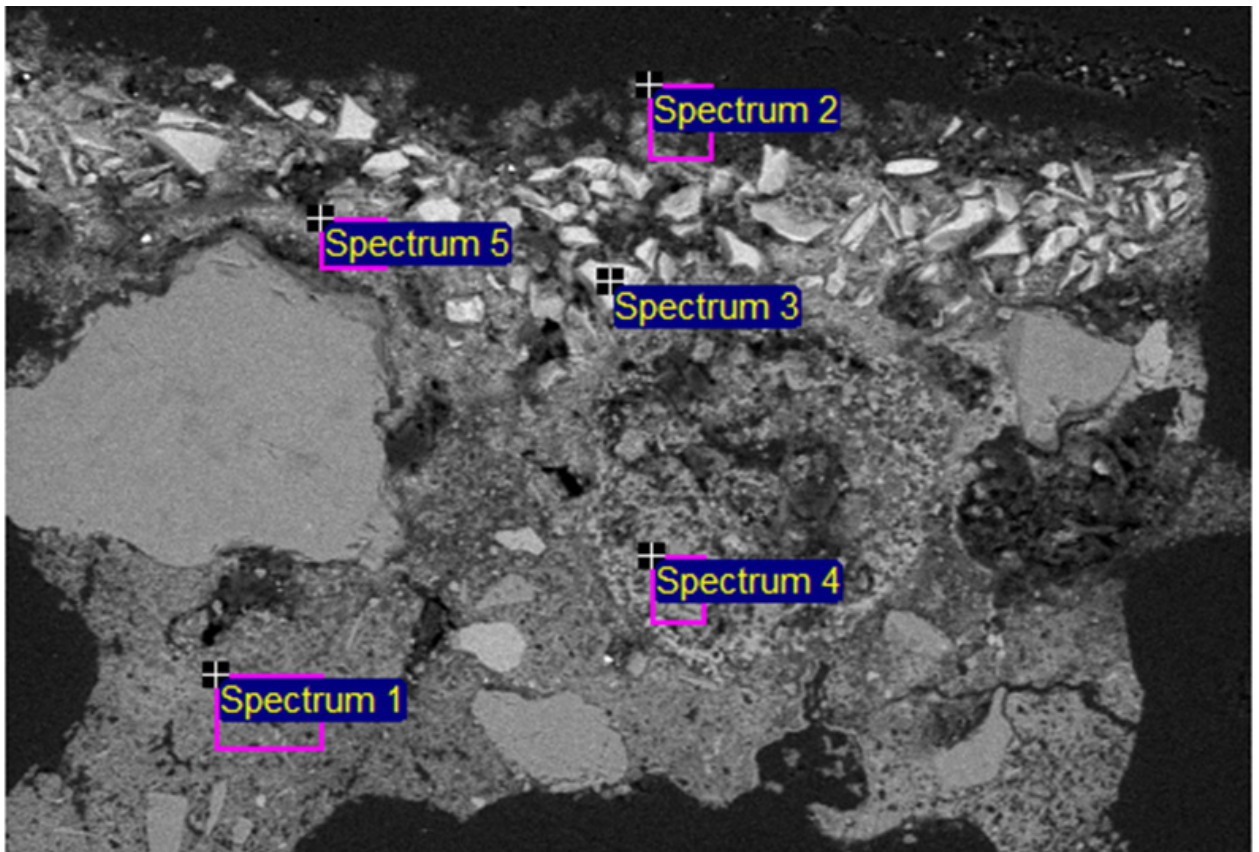


Fotografia miejsca pobrania próbki



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 100x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)



Widmo	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Co	As	Total
Widmo 1	-	0.6	0.9	68.2	-	4.6	0.5	-	24.5	0.4	0.4	-	-	100.0
Widmo 2	-	1.2	0.6	9.9	-	48.6	1.2	0.4	38.0	-	-	-	-	100.0
Widmo 3	0.8	-	1.0	67.4	-	1.5	0.4	10.8	3.2	-	2.4	2.0	10.6	100.0
Widmo 4	-	0.9	1.2	84.9	1.5	2.2	0.2	0.4	8.0	-	0.8	-	-	100.0
Widmo 5	-	0.6	-	21.9	-	37.2	0.7	0.9	38.3	-	-	0.5	-	100.0

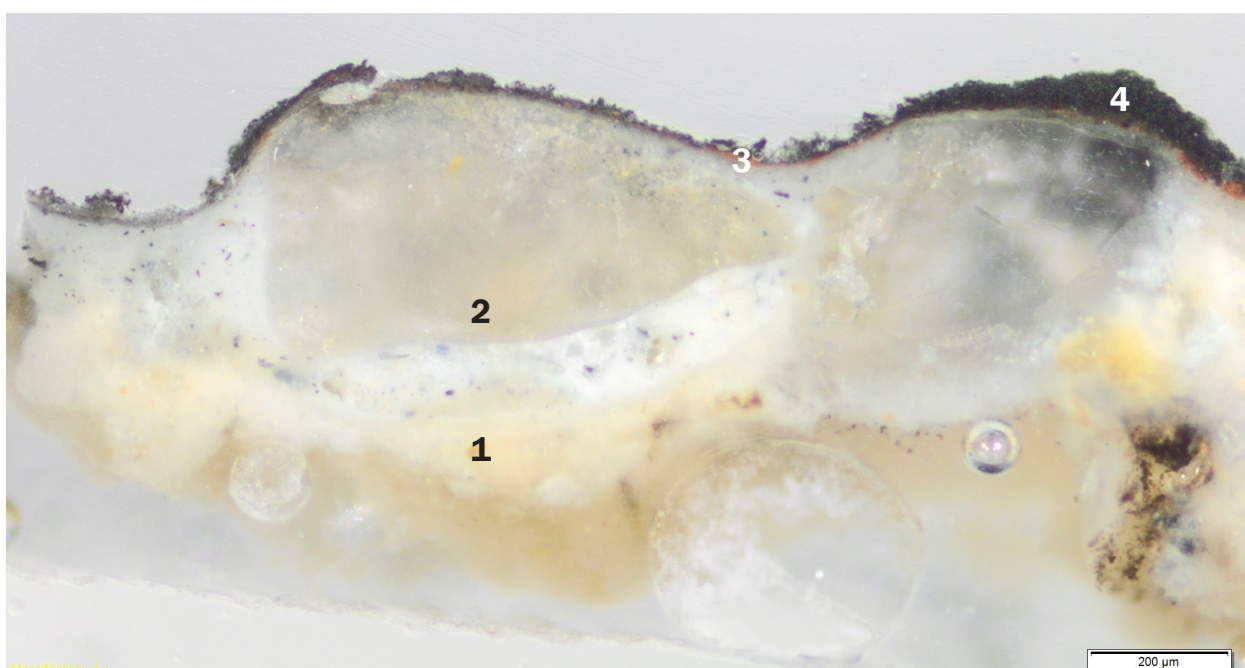
Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	tynek o spoiwie węglanowo-gipsowym z wypełniaczem kwarcowym Widmo 1, 4, 5. Interpretacja: krzemiany, węglan wapnia z gipsem.
2	niebieski	warstwa malarska zbudowana z ziaren niebieskich ostrokrawędzistych Widmo 3. Interpretacja: smalta.
3	biały	warstwa luźno ułożonych ziaren białych półprzezroczystych Widmo 2. Interpretacja: gips.

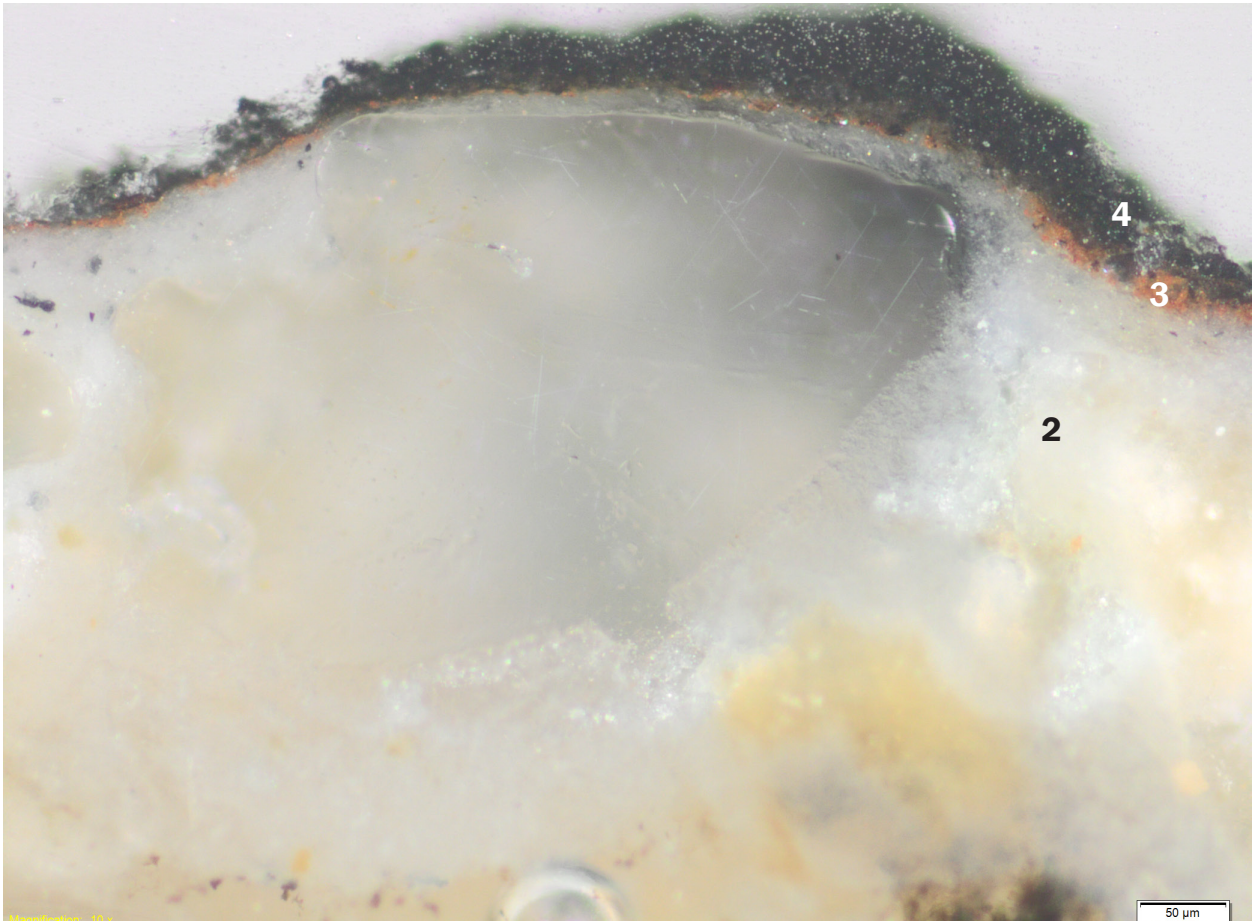
Próbka nr c - niebo nad aniołem. Przemalowanie? Sposiwo.



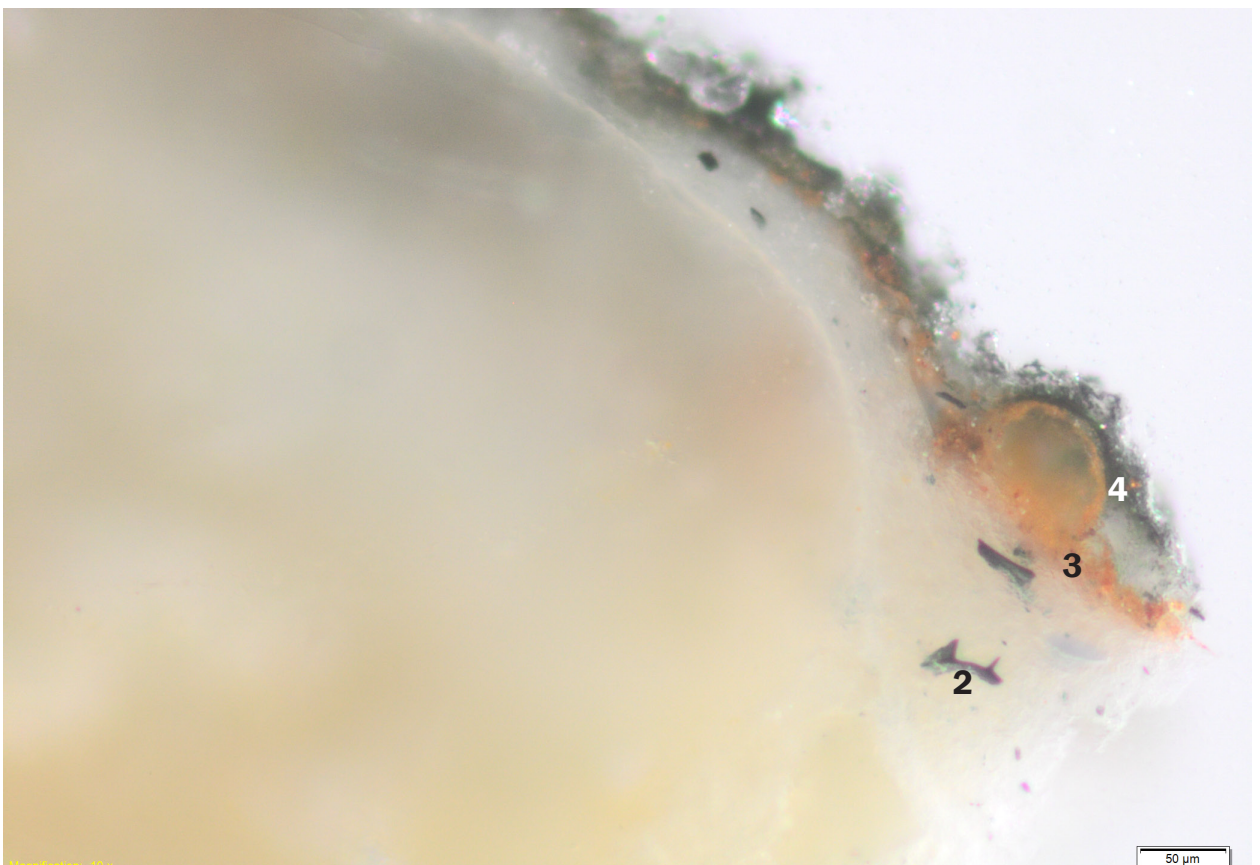
Fotografia miejsca pobrania próbki



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

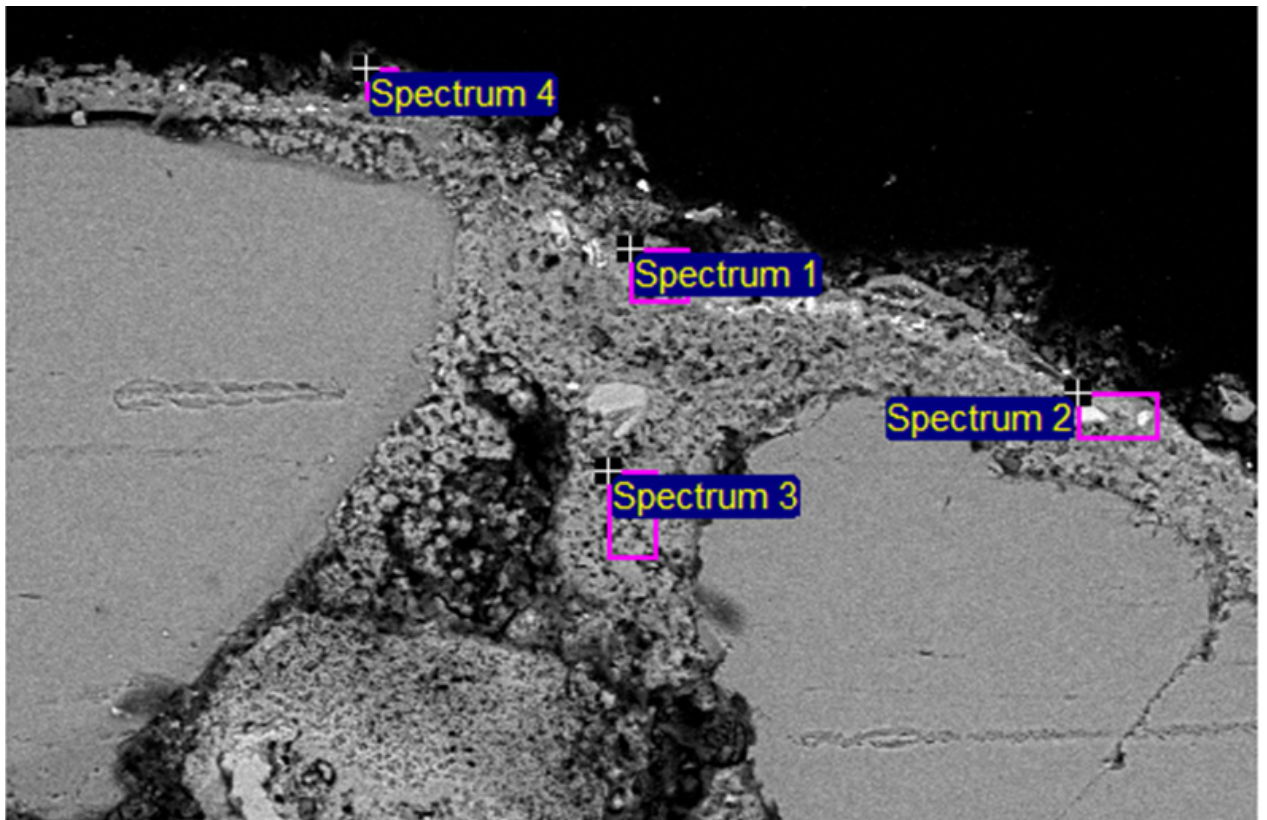


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 200x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

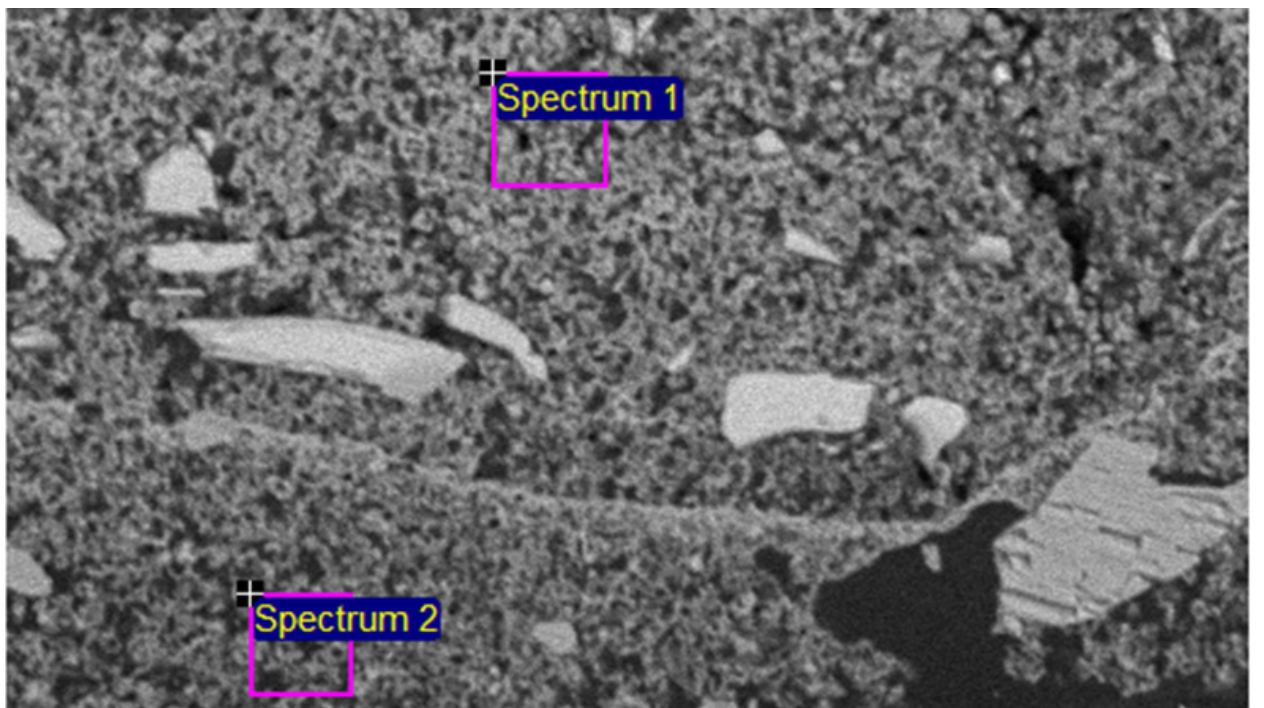


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 200x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)



Widmo	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Co	Zn	As	Total
Widmo 1	1.0	-	1.3	62.2	1.6	0.5	5.9	16.3	-	3.4	1.6	-	6.3	100.0
Widmo 2	0.7	-	4.8	51.5	2.1	0.5	1.6	32.7	0.6	3.4	-	-	2.2	100.0
Widmo 3	-	0.5	0.6	64.1	4.2	0.4	-	29.5	-	-	-	0.8	-	100.0
Widmo 4	1.0	-	2.3	22.5	20.2	-	0.9	50.4	-	2.8	-	-	-	100.0

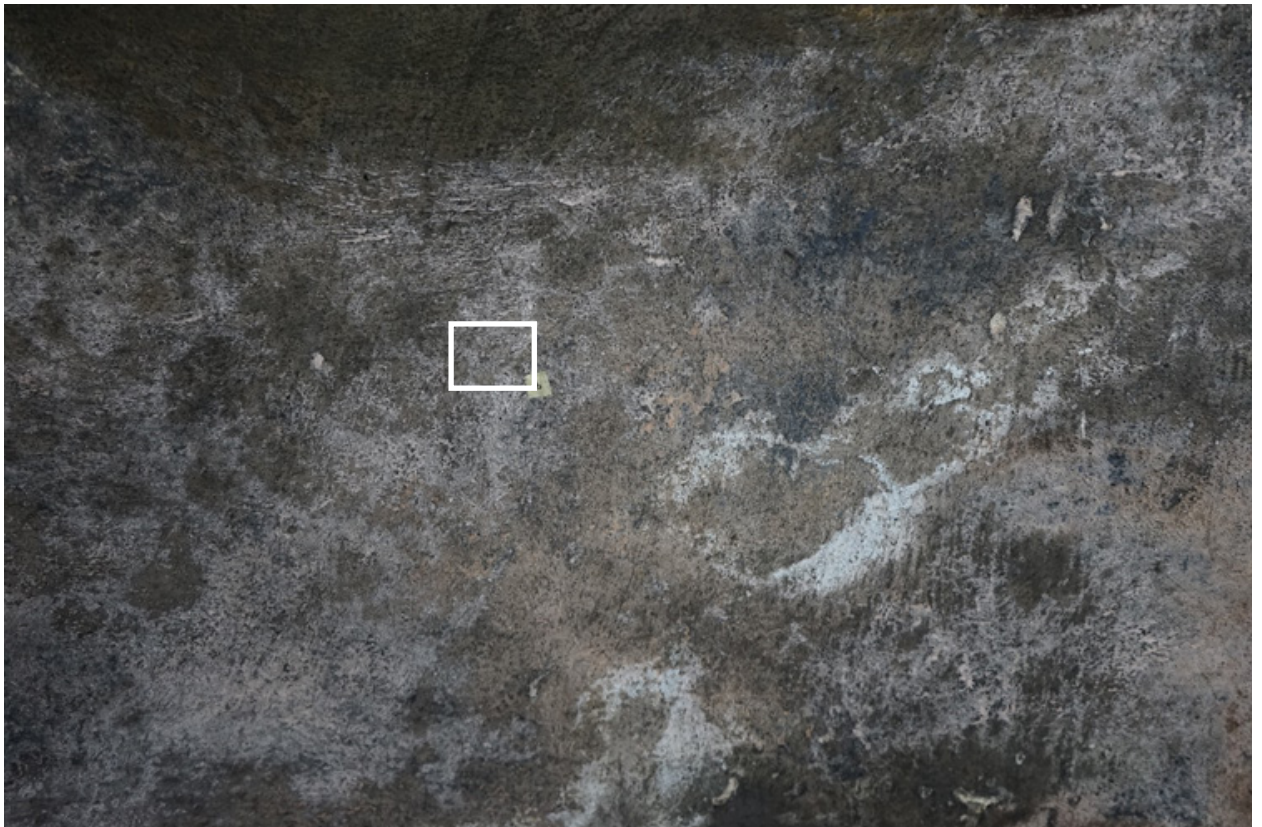


Widmo	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Zn	Total
Widmo 1	2.1	1.4	16.8	6.4	0.9	0.5	68.7	3.1	100.0
Widmo 2	2.5	-	18.9	3.9	1.4	-	73.4	-	100.0

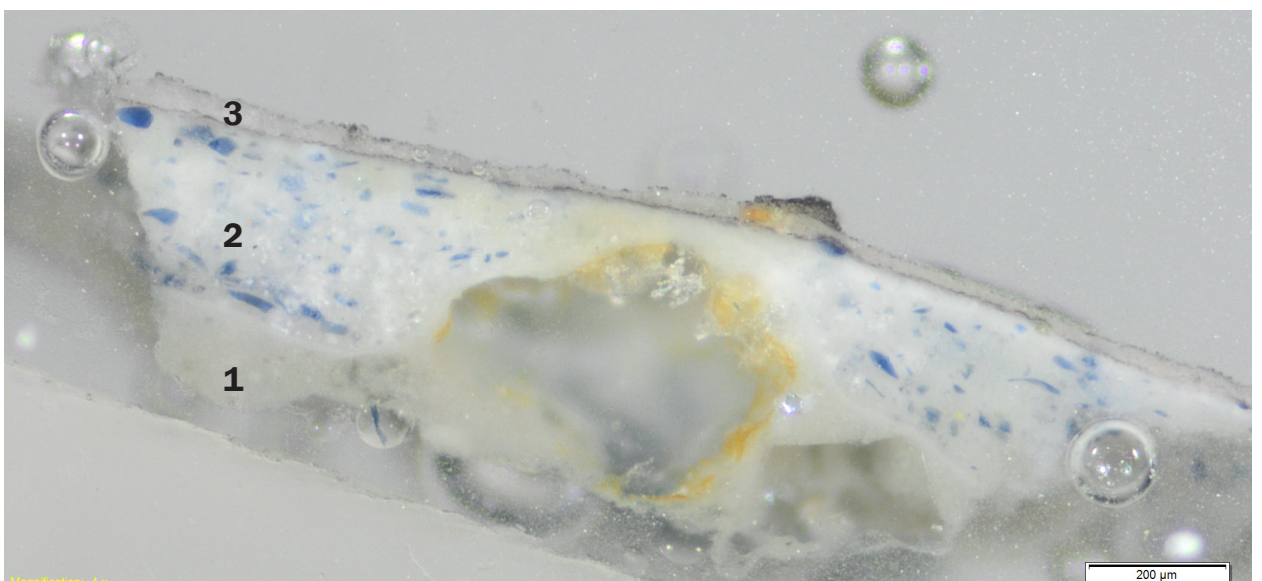
Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	kremowy	<p>tynk wapienno-piaskowy</p> <p>Obszar 2. Widmo 2. Interpretacja: węglan wapnia zanieczyszczony magnezem, śladowa obecność siarki (gipsu lub zasolenia siarcznami) oraz chloru.</p>
2	jasnoniebieski	<p>warstwa malarska zbudowana z dużych ziaren piasku oraz spoiwa wapiennego, w którym rozproszone są ziarna czarne</p> <p>Obszar 1. Widmo 3; Obszar 2. Widmo 1. Interpretacja: węglan wapnia, zanieczyszczenie cynkiem, śladowa obecność siarki (gipsu lub zasolenia) oraz chloru. Jeśli obecność cynku zostanie potwierdzona, warstwę należałoby datować na najwcześniej po 1780 r.</p>
3	czerwony	<p>warstwa malarska, bardzo cienka, zbudowana z czerwonych i pojedynczych żółtych ziaren</p> <p>Obszar 1. Widmo 1 i 2. Interpretacja: węglan wapnia, smalta, czerwień żelazowa, umbra. Możliwe zasolenie NaCl.</p>
4	czarny	<p>warstwa sadzy? zabrudzeń powierzchniowych?</p> <p>Obszar 2. Widmo 1. Interpretacja: czerń węglowa, węglan wapnia, gips.</p>

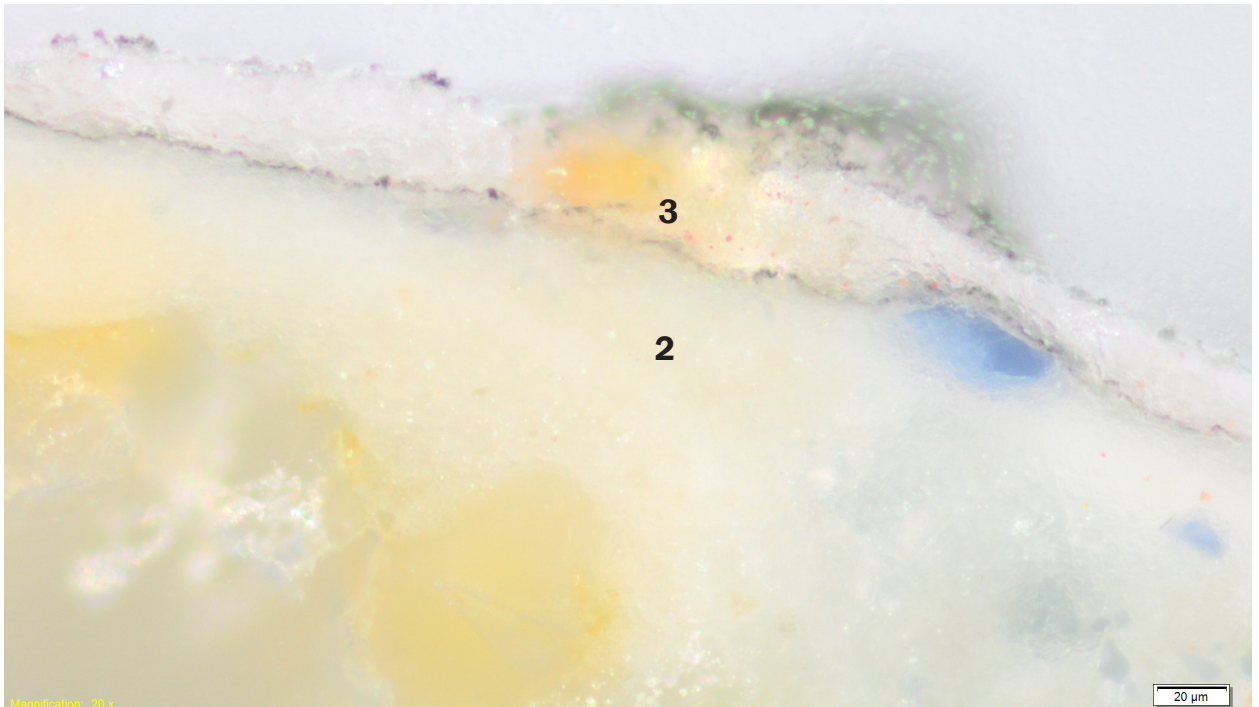
Próbka nr b - partia nieba. Przemalowanie? Sposiwo.



Fotografia miejsca pobrania próbki

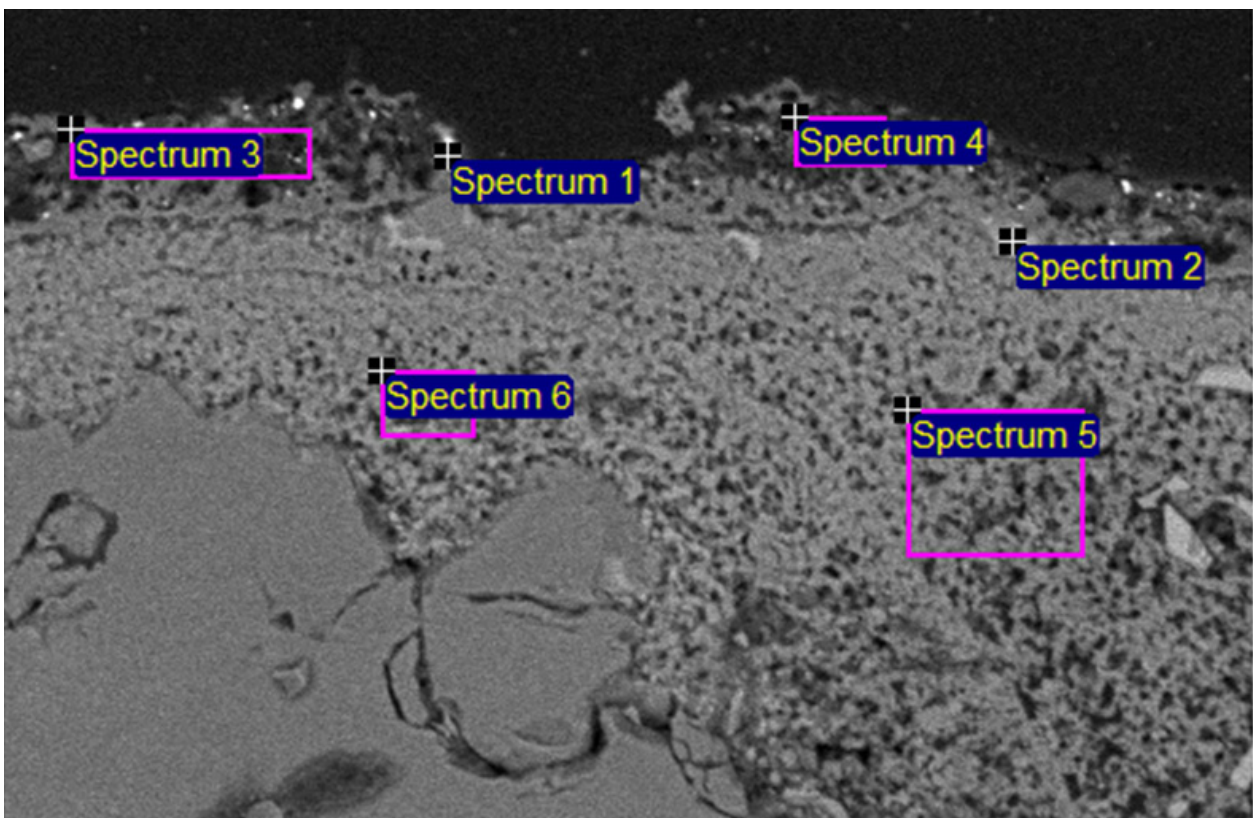


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 200x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)



Widmo	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Co	Zn	As	Total
Widmo 1	1.0	-	1.3	62.2	1.6	0.5	5.9	16.3	-	3.4	1.6	-	6.3	100.0
Widmo 2	0.7	-	4.8	51.5	2.1	0.5	1.6	32.7	0.6	3.4	-	-	2.2	100.0
Widmo 3	-	0.5	0.6	64.1	4.2	0.4	-	29.5	-	-	-	0.8	-	100.0
Widmo 4	1.0	-	2.3	22.5	20.2	-	0.9	50.4	-	2.8	-	-	-	100.0
Widmo 5														
Widmo 6														

Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	tynk wapienno-piaskowy Widmo 6. Interpretacja: węglan wapnia, ślad siarki (gipsu lub siarczanów), związki żelaza.
2	niebieski	warstwa malarska zbudowana z ziaren niebieskich ostrokrawędzistych rozproszonych w białym tle; na granicy z warstwą nadległą widoczna cienka warstwa pojedynczych czarnych ziaren – zabrudzeń powierzchniowych Widmo 5 i 2. Interpretacja: smalta, węglan wapnia i niewielka ilość gipsu lub zasolenie siarczanami. Prawdopodobnie biel cynkowa? Cynk pochodzić może również z wyższych warstw.
2	jasnoróżowy	warstwa malarska zbudowana z nielicznych, bardzo drobnych ziaren czerwonych rozproszonych w białym tle; w partii stropowej nagromadzenie czarnych ziaren – zabrudzeń powierzchniowych o charakterze tłustym – zabrudzenia reagują na zasadę sodową (4M NaOH) Widmo 1?, 3, 4. Interpretacja: biel barytowa, biel cynkowa, biel tytanowa, węglan wapnia lub gips. Z uwagi na występowanie bieli tytanowej warstwę należy datować na po 1920 r.

Próbka B – Chromatografia gazowa i cieczowa pod kątem występowania spoiw tłustych, żywicznych i białkowych (B. Witkowski)

Wstęp

Celem analizy była identyfikacja naturalnych substancji organicznych za pomocą chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas (GC/MS) oraz chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią mas (LC/MS). Obydwie te techniki są powszechnie stosowane do analizy naturalnych substancji w próbkach pochodzących z dzieł sztuki. Z pomocą GC/MS i LC/MS możliwe jest rozdzielanie składników próbki oraz ich identyfikacja. Wykorzystanie tych dwóch metod analizy instrumentalnej dostarczyło niezwykle cennych informacji, bardzo pomocnych w procesie konserwacji oraz restauracji zabytków oraz dzieł sztuki.

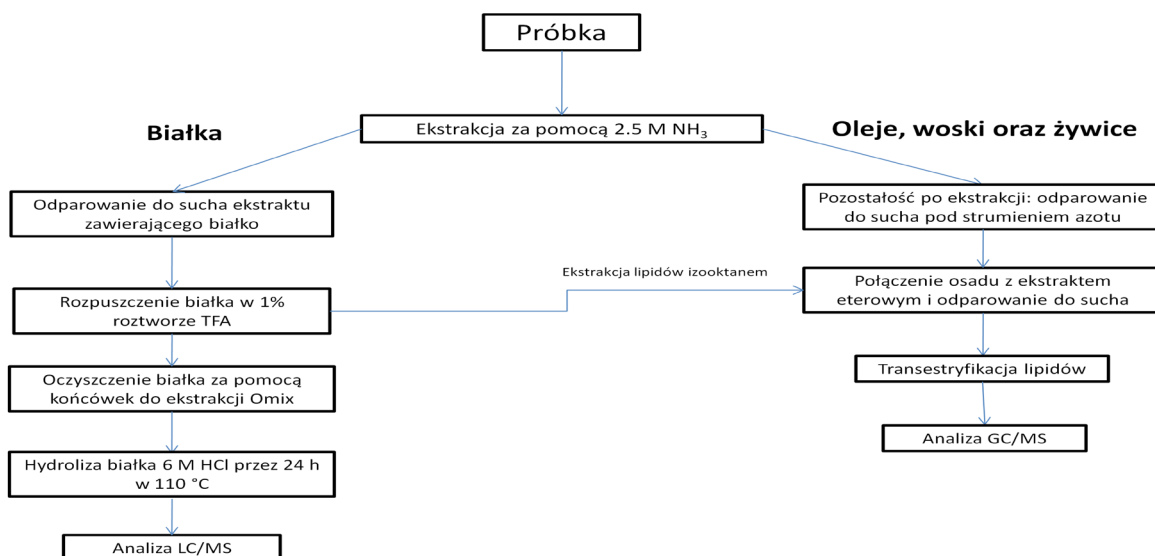
Kwasy tłuszczowe (nasycone bądź nienasycone) w olejach naturalnych występują w postaci estrów glicerynowych. Schnięcie i starzenie oleju wiąże się ze spadkiem zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych w wyniku utleniania wiązań podwójnych kwasów: oleinowego (C18:1) oraz linołowego (C18:2) oraz w wyniku polimeryzacji. W wyniku utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych powstają dikarboksyłowe kwasy tłuszczowe, przede wszystkim kwas azelainowy oraz kwas suberynowy (korkowy). Z tego powodu zaschnięte, zdegradowane spoiwa olejne cechuje duża zawartość kwasów dikarboksyłowych. Oleje schnące najczęściej wykorzystywane w malarstwie to: olej lniany, orzechowy oraz makowy. W próbkach pochodzących z dzieł sztuki, powszechnie wykorzystywana metoda identyfikacji tych spoiw olejnych oparta jest na wyznaczeniu względnej zawartości kwasu palmitynowego i stearynowego (P/S). Poprawną identyfikację oleju schnącego w próbce utrudniają inne substancje zawierające kwas palmitynowy i stearynowy, np. wosk pszczeli.

Białka najczęściej wykorzystywane w malarstwie to białko jaja kurzego, kazeina oraz kleje zwierzęce (klej kolagenowy, glutynowy, skórny, rybi itd.). Każde z tych białek charakteryzuje inny skład aminokwasowy. Białko w badanej próbce można więc zidentyfikować przez porównanie składu aminokwasowego nieznanego białka ze składem białek wzorcowych. Jajo kurze oraz kazeina odróżnia jedynie względna zawartość aminokwasów. Dla klejów zwierzęcych charakterystyczna jest obecność dużych ilości hydroksyproliny (aminokwas niekodowany, marker obecności włókien kolagenu).

Do analizy aminokwasów białkowych powszechnie wykorzystywana jest wysokosprawna chromatografia cieczowa połączona z tandemową spektrometrią mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (HPLC-ESI/MS/MS) natomiast do identyfikacji olejów schnących, wosków oraz żywic najczęściej wykorzystana jest chromatografia gazowa połączona ze spektrometrią mas (GC/MS). W tym badaniu została wykorzystana autorska procedura identyfikacji tych substancji w mikro-próbkach z zabytkowych obrazów.

Procedura analityczna

Schemat procedury przygotowania próbki.



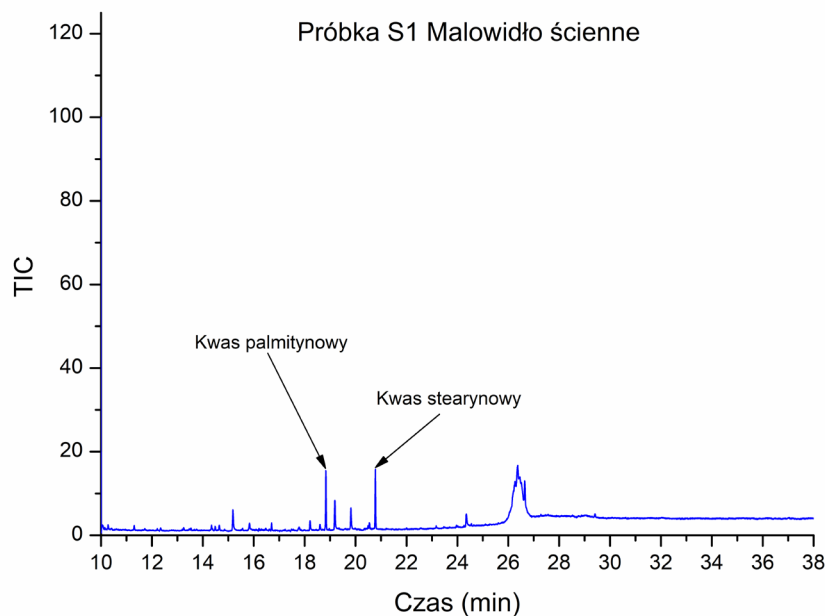
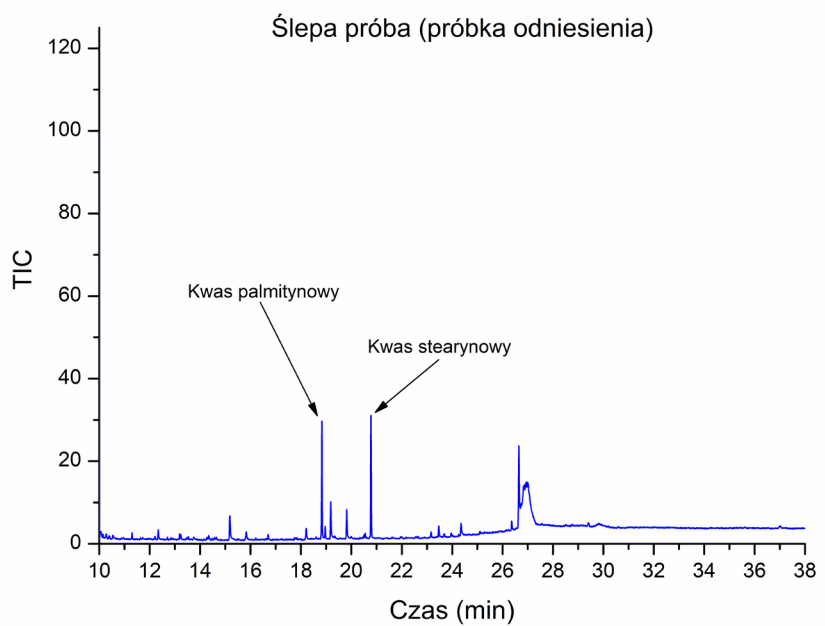
Analiza próbek

Symbol próbki	Masa (mg)*	Opis
b	108.95	Malowidło ścienne

Próbki wymienione w Tabeli zostały przygotowane zgodnie z procedurą opisaną powyżej.

Identyfikacja olejów, wosków oraz żywic (GC/MS)

Chromatogramy otrzymane w wyniku analizy frakcji lipidowej przedstawione są na Rys. 1; uwzględniono także wyniki analizy ślepej próby (próbka odniesienia).



Rys. 1 Chromatogramy ślepej próbki i próbki „b”.

Jak widać na Rys. 1, chromatogram otrzymany w wyniku analizy próbki pochodzącej z malowidła ściennego praktycznie nie odróżnił się od chromatogramu ślepej próby. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują zatem, iż próbka pochodząca z malowidła ściennego nie zawierała naturalnych olejów schnących, wosków oraz żywic.

Wyniki analizy frakcji białkowej (LC/MS)

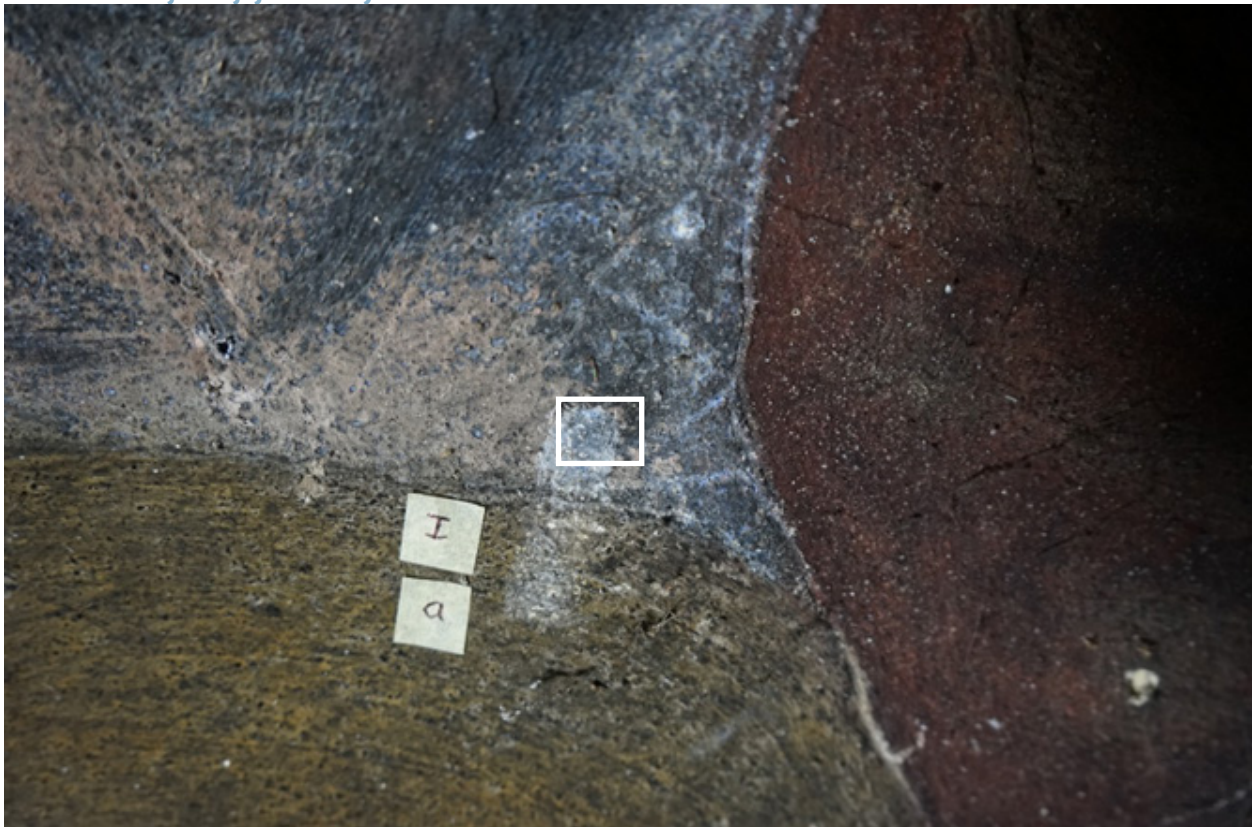
Wyniki analizy LC/MS wykazały, iż próbka „b” nie zawiera białka.

Podsumowanie

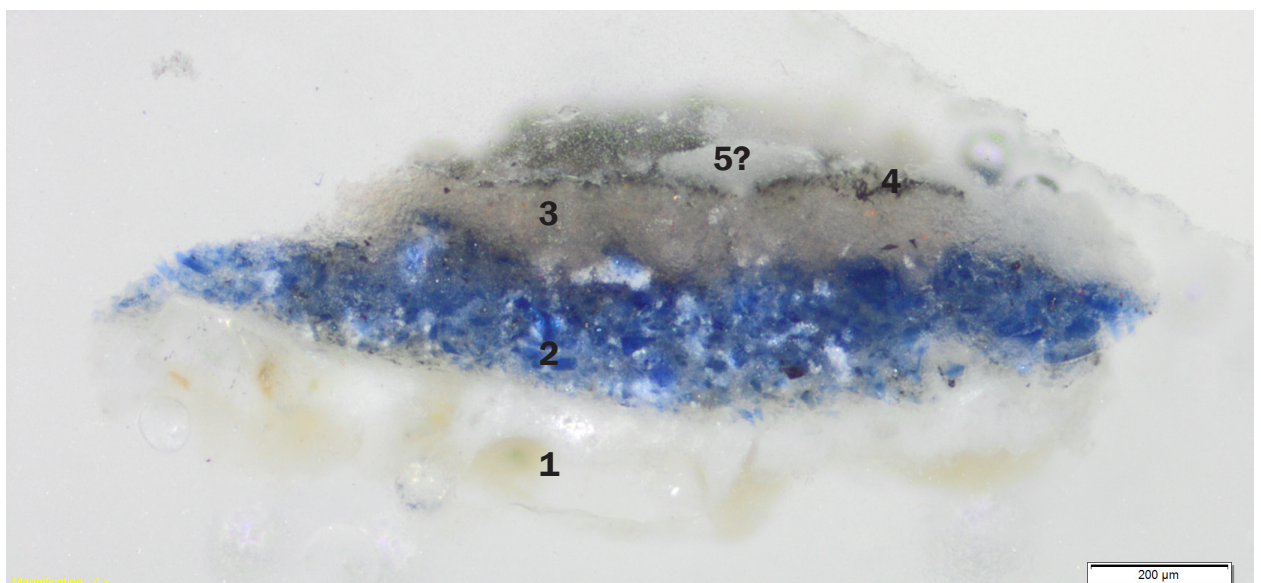
Otrzymane wyniki wskazują, iż próbka „b” z malowidła ściennego nie zawierała naturalnych materiałów pochodzenia roślinnego bądź zwierzęcego.

**Analiza budowy stratygraficznej
wraz ze wstępną identyfikacją pigmentów**

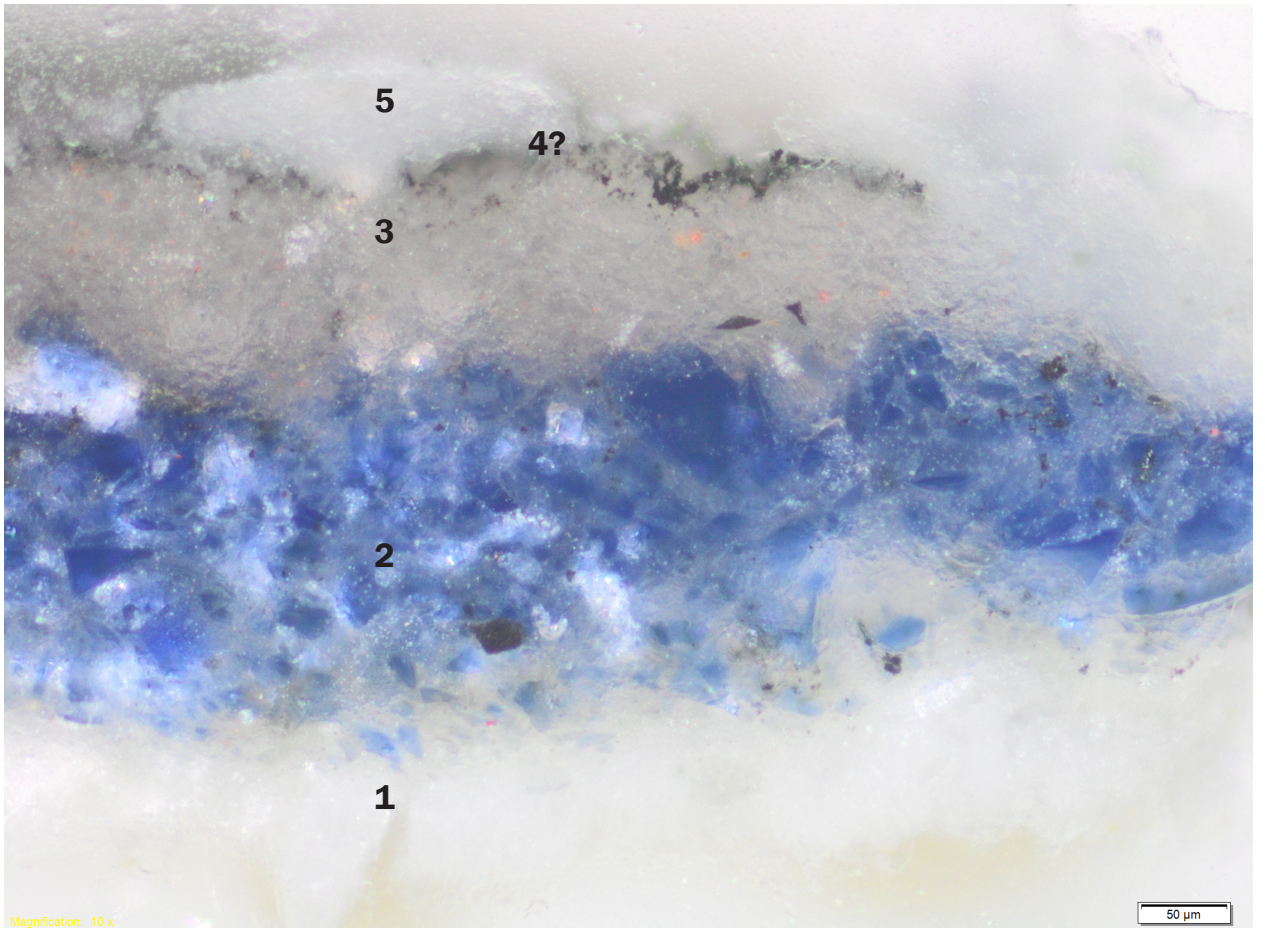
Próbka nr 1 - 1. Chrystus w centrum kompozycji, błękitna szata. Pigment z warstwy oryginalnej.



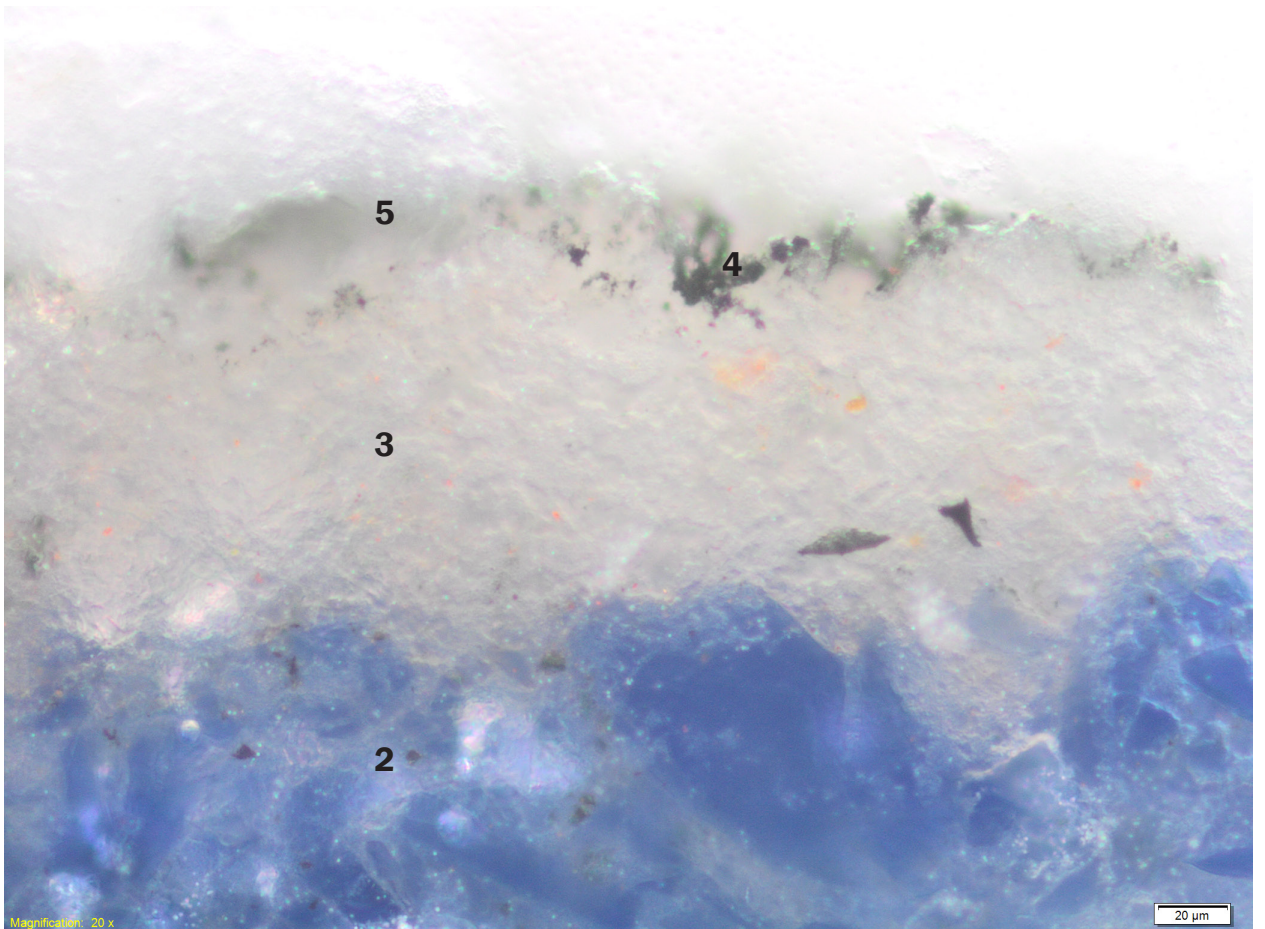
Fotografia miejsca pobrania próbki



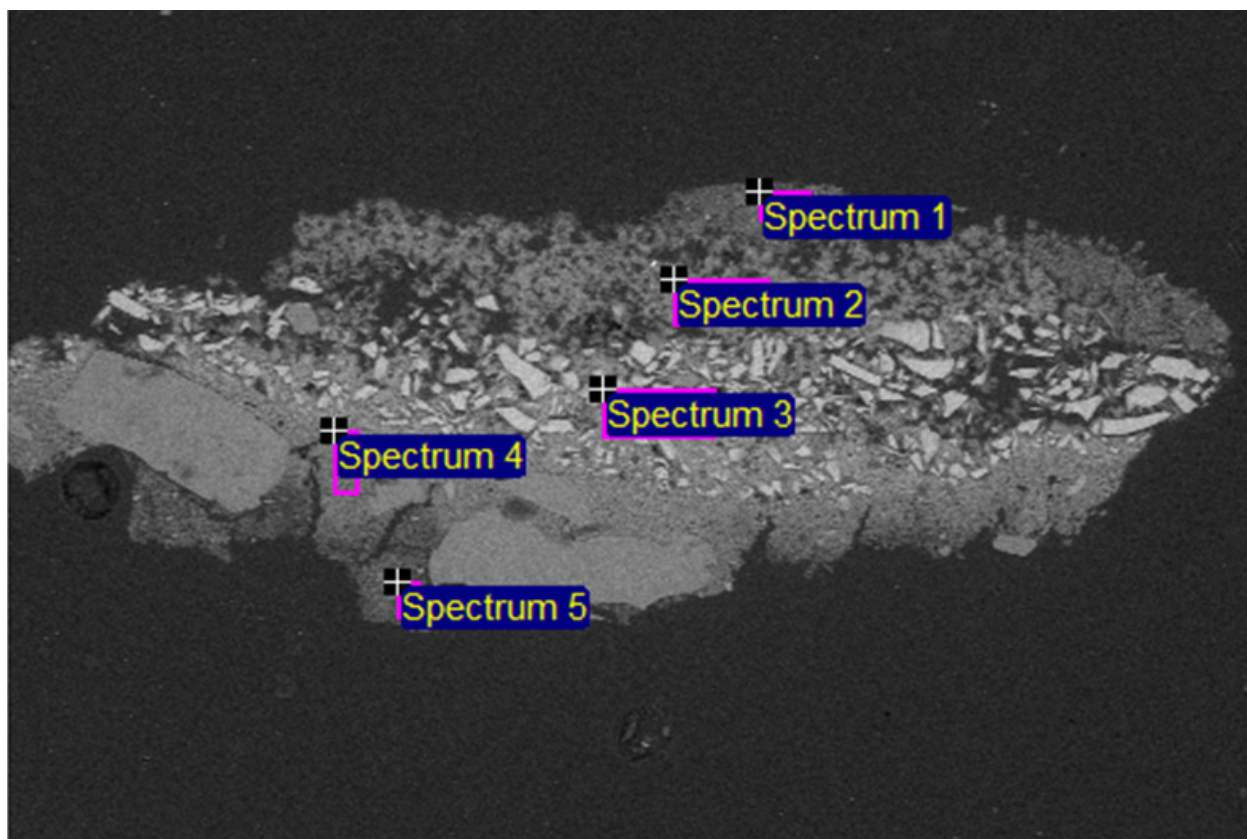
Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie x200. Zbliżenie na warstwę szaroniebieską.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie x200. Zbliżenie na warstwę szaroniebieską.

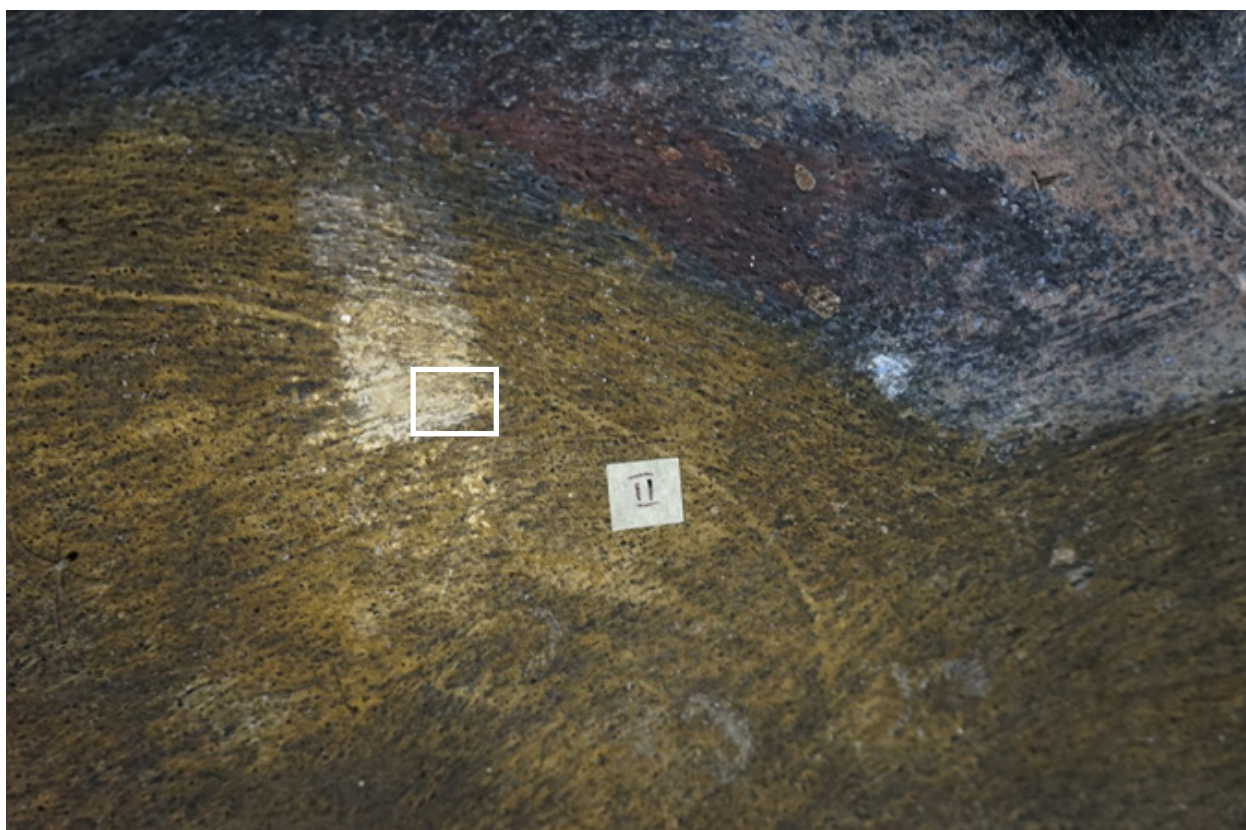


Widmo	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Co	As	Total
Widmo 1	1.2	-	16.6	10.8	1.6	-	69.8	-	-	-	100.0
Widmo 2	-	-	7.8	53.2	-	-	39.0	-	-	-	100.0
Widmo 3	-	-	43.0	23.4	-	4.4	21.0	1.8	1.0	5.4	100.0
Widmo 4	0.6	0.8	86.7	4.3	0.4	0.2	6.8	-	-	-	100.0
Widmo 5	-	10.0	20.8	9.5	1.4	0.5	66.8	-	-	-	100.0

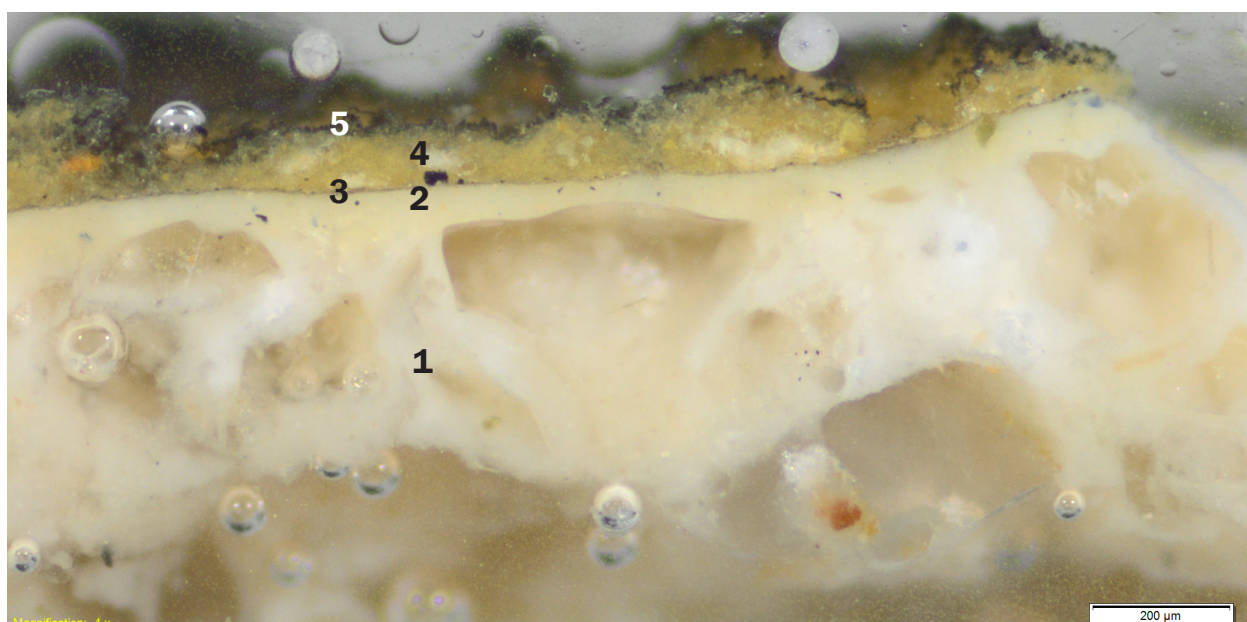
Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku wapienno-piaskowego Widmo 4 i 5. Interpretacja: węglan wapnia, domieszka siarczanów (gipsu), krzemiany, glinokrzemiany, chlorki. Duża zawartość krzemianów (patrz widmo 4) może świadczyć o próbach konserwacji za pomocą środków krzemoorganicznych.
2	niebieski	warstwa malarska zbudowana z ziaren niebieskich ostrokrawędzistych rozproszonych w białym tle Widmo 3. Interpretacja: smalta, węglan wapnia w mieszaninie z gipsem.
3	jasnoróżowy	warstwa wtórna? zbudowana z jasnoszarego tła i pojedynczych ziaren czerwonych oraz nielicznych czarnych Widmo 2. Interpretacja: gips, krzemiany.
4	czarny	warstwa wtórna? zbudowana z czarnych fragmentów – najprawdopodobniej zabrudzeń
5	biały	fragment warstwy wtórnej zbudowanej z białych drobnych ziaren Widmo 1. Interpretacja: węglan wapnia, domieszka siarczanów (gipsu?), krzemiany, glinokrzemiany, zanieczyszczenie żelazem i chlorem.

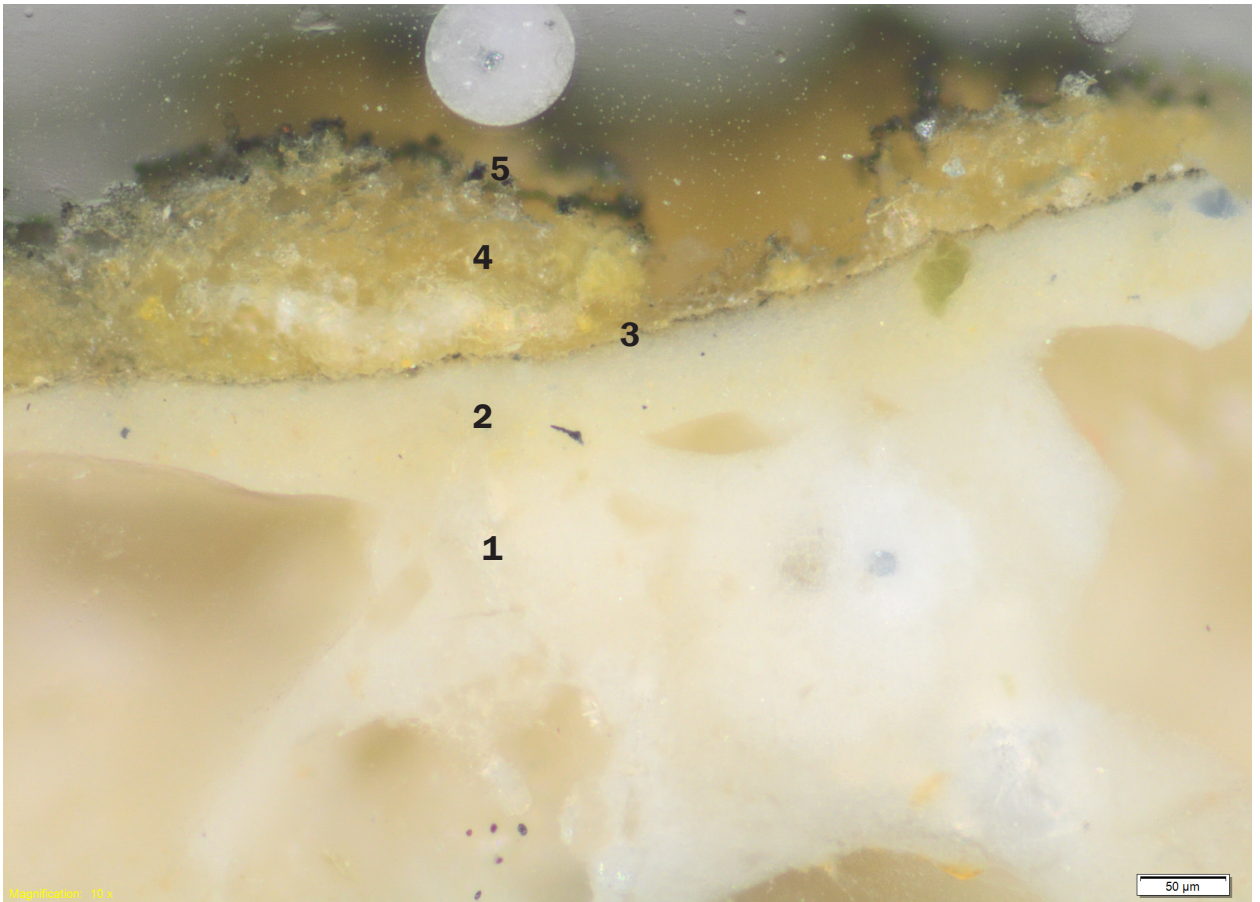
Próbka nr II - Chmura pod postacią Chrystusa. Stratygrafia i pigment z warstwy oryginalnej.



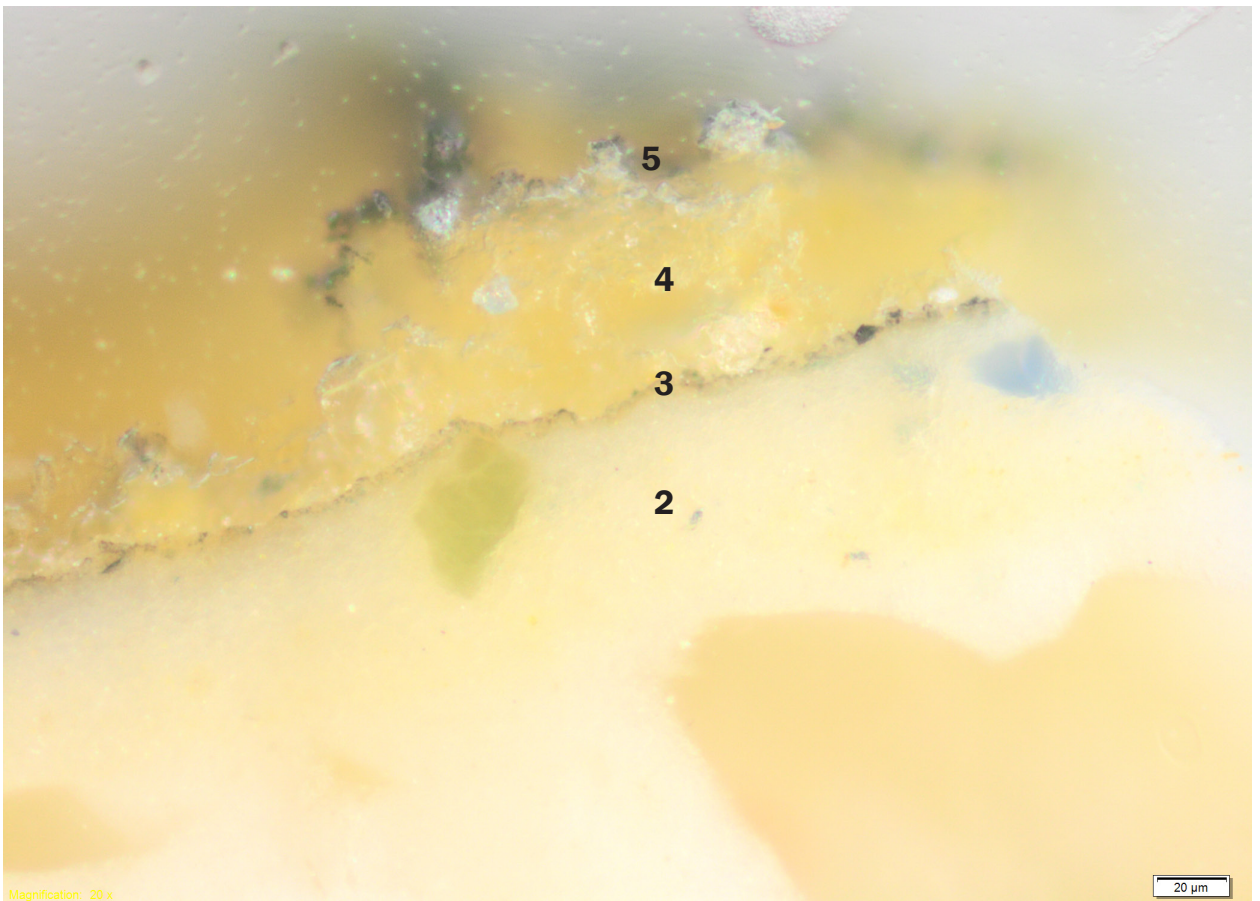
Fotografia miejsca pobrania próbki.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

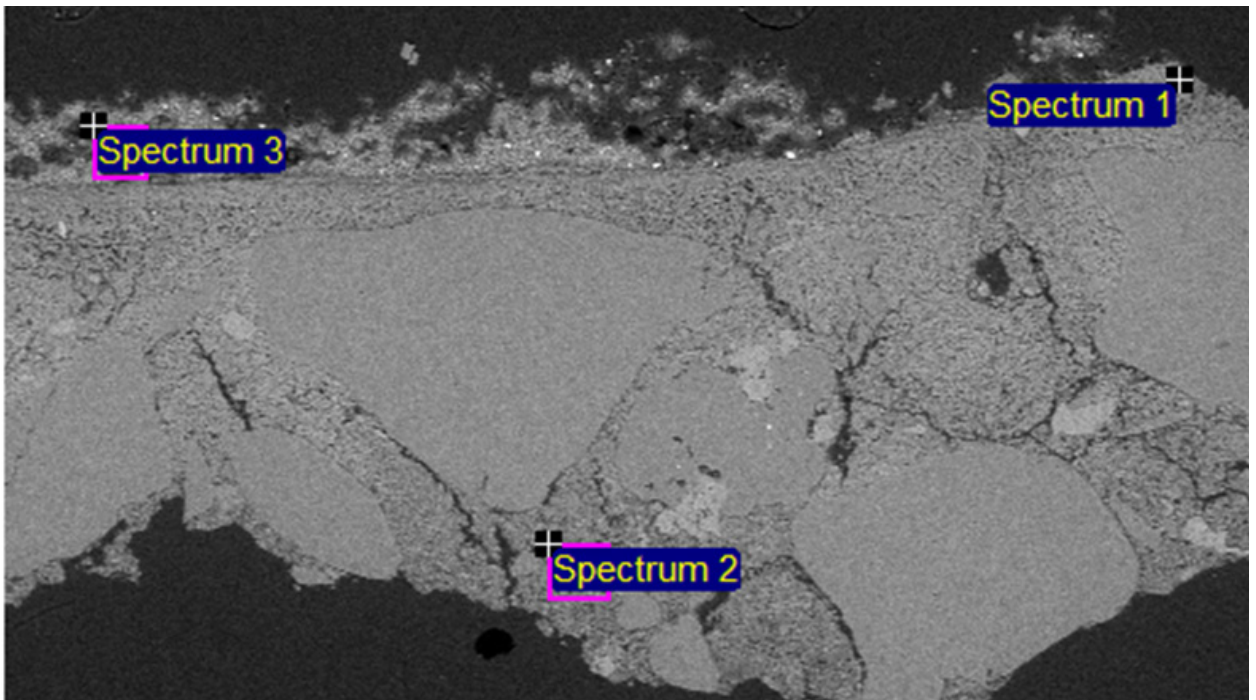


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 100x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

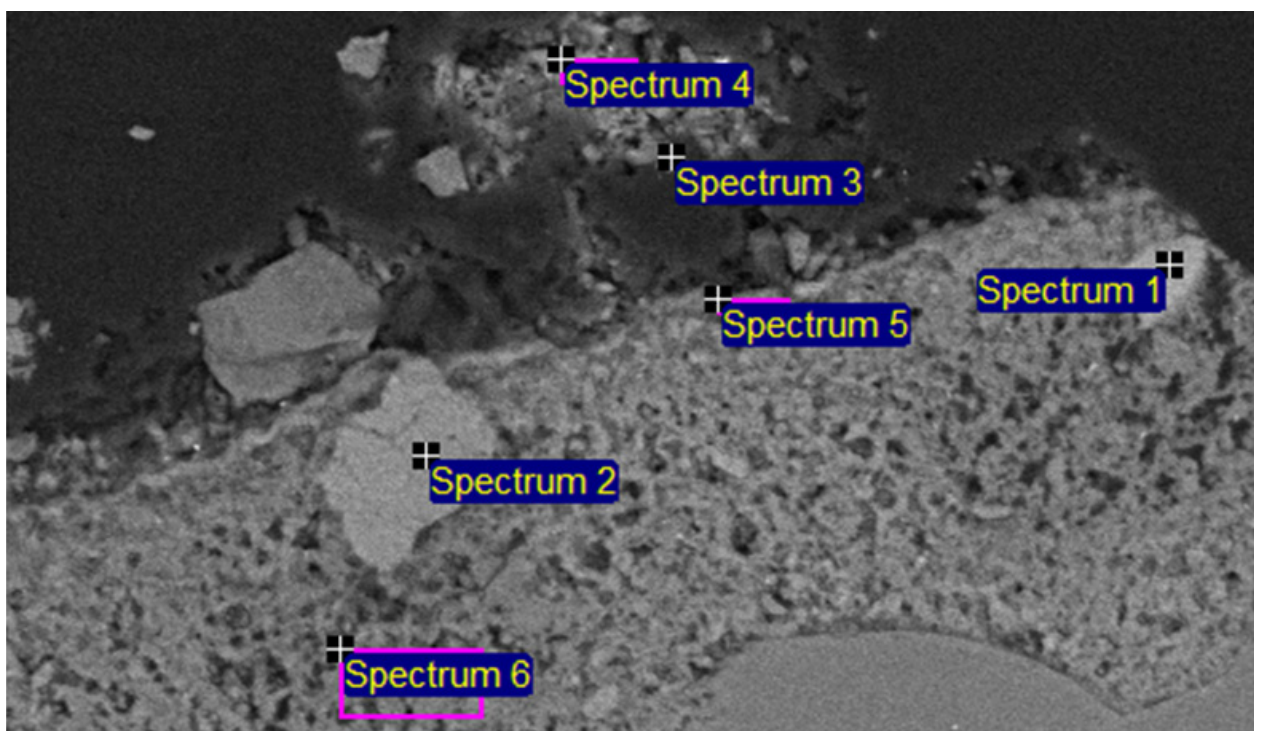


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 200x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

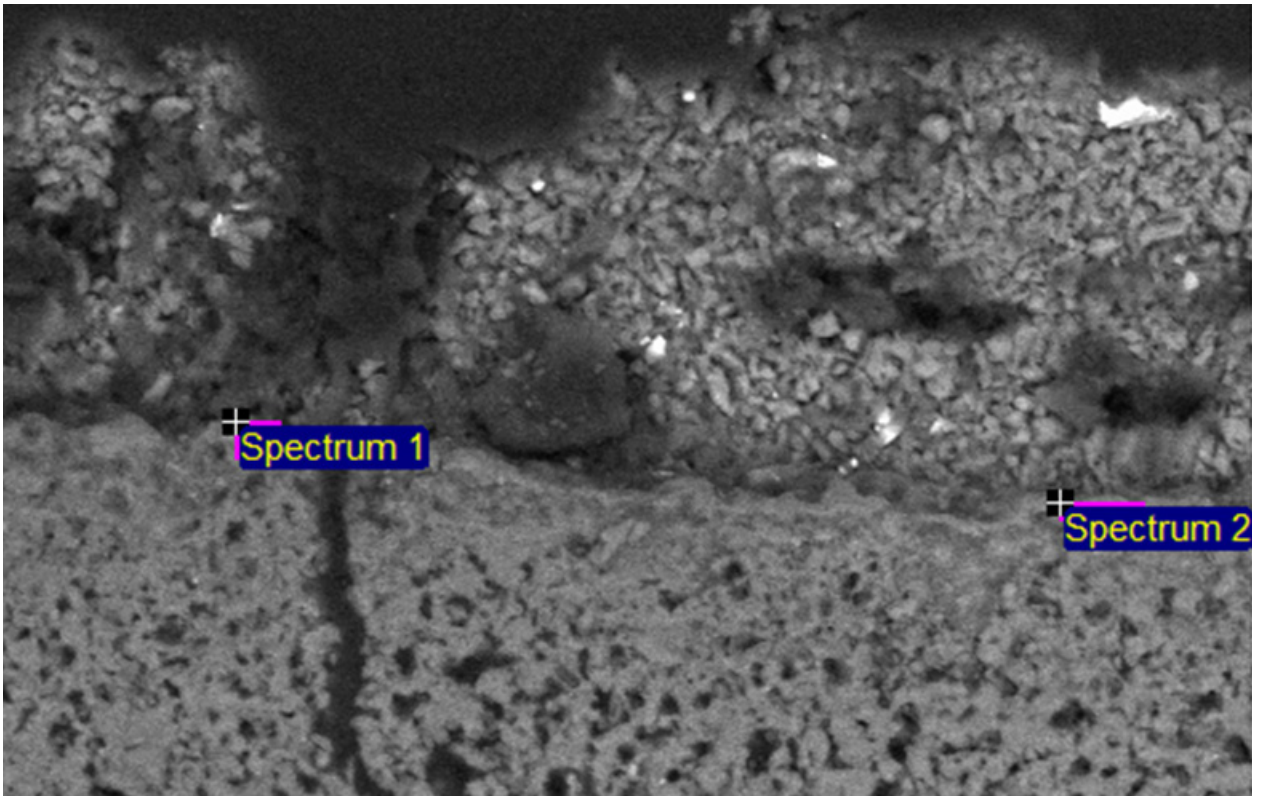
Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)



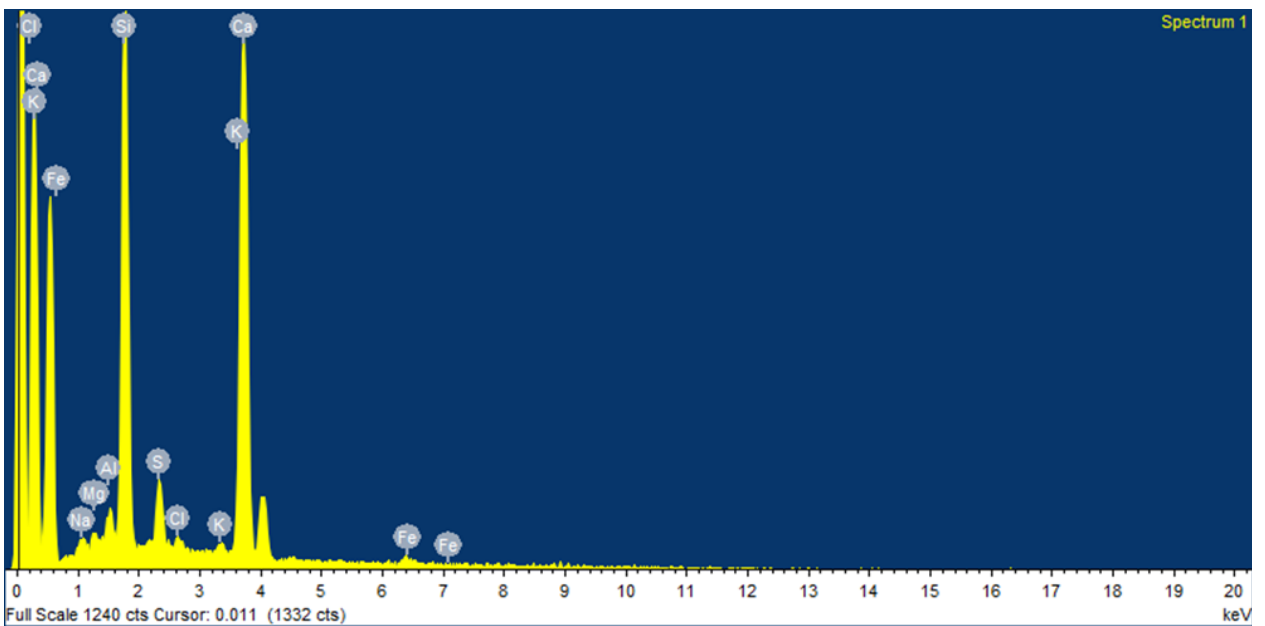
Widmo	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Co	As	Ba	Total
Widmo 1	-	1.1	65.5	6.2	0.9	1.8	19.7	1.5	0.9	2.4	-	100.00
Widmo 2	1.2	-	27.1	2.6	0.6	-	68.6	-	-	-	-	100.00
Widmo 3	-	1.7	16.0	41.1	-	-	32.6	1.2	-	-	7.4	100.00



Widmo	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Co	Zn	As	Sr	Ba	Total
Widmo 1	-	-	1.0	70.9	-	0.5	8.5	4.0	2.2	2.3	-	10.6	-	-	100.0
Widmo 2	-	4.9	5.9	66.1	0.7	-	5.3	5.2	9.1	-	2.7	-	-	-	100.0
Widmo 3	-	0.6	-	9.2	34.6	-	-	4.3	-	-	-	-	2.5	48.8	100.0
Widmo 4	-	0.5	1.8	11.8	48.5	-	-	35.6	1.9	-	-	-	-	-	100.0
Widmo 5	1.1	1.1	1.6	43.9	2.8	0.8	0.5	45.8	1.6	-	1.0	-	-	-	100.0
Widmo 6	-	0.6	0.8	58.0	4.1	-	-	35.7	0.9	-	-	-	-	-	100.0



Widmo	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Total
Widmo 1	1.1	0.6	2.0	42.6	7.8	0.7	0.5	43.8	1.0	100.0
Widmo 2	1.1	-	2.0	33.5	13.3	-	-	49.4	0.6	100.0



Widmo 1 z obszaru cienkiej granicy między warstwami. Wysoki pik krzemu wskazuje na środki krzemianowe.

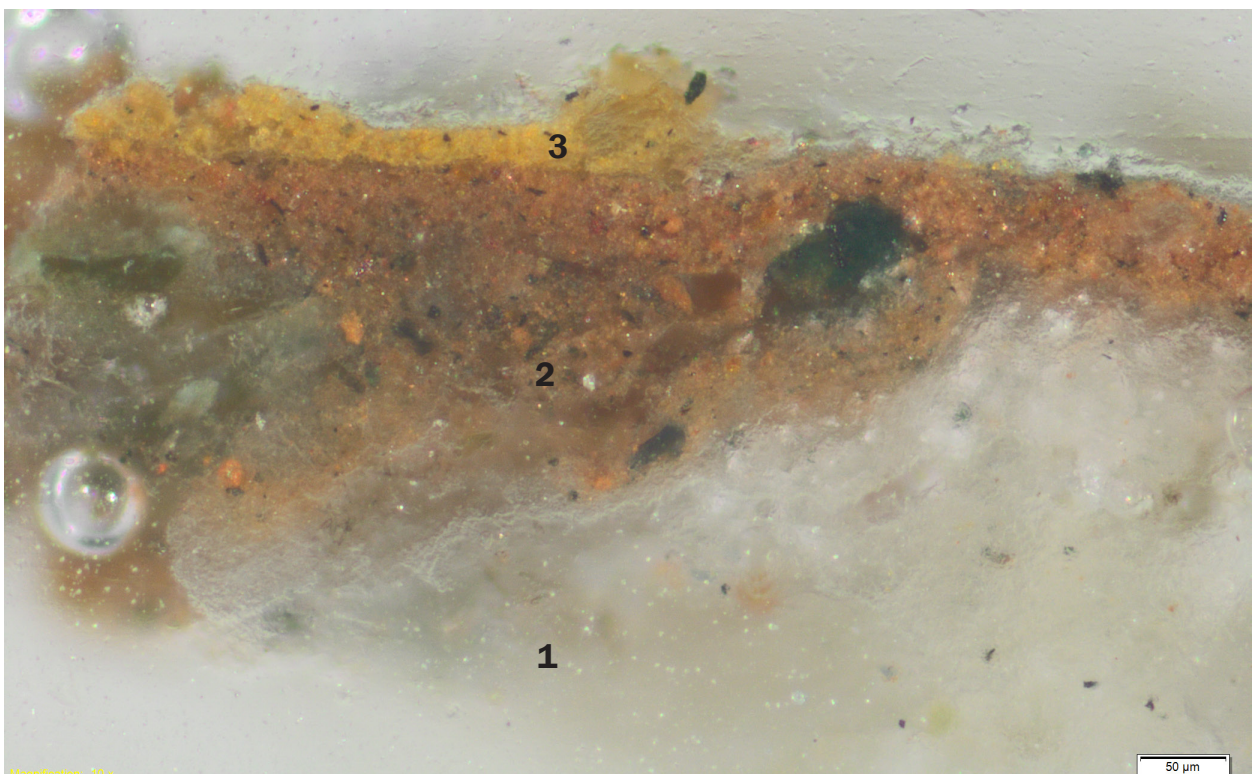
Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku wapienno-piaskowego; wypełniacz ostrokrawędzisty; granica z warstwą nadległą płynna, co wskazuje na technikę fresku Widmo 2. Obszar 1. Interpretacja: węglan wapnia, domieszka siarczanów (gipsu), krzemiany, glinokrzemiany, chlorki. Duża zawartość krzemianów (patrz widmo 4) może świadczyć o próbach konserwacji za pomocą środków krzemoorganicznych.
2	kremowy	warstwa malarska o kremowym tle; granica z warstwą spodnią płynna, co wskazuje na fresk; widoczne pojedyncze ziarna pigmentu: zieleni i błękitu Widmo 1. Obszar 1. Interpretacja: smalta, ziemia zielona, węglan wapnia, niewielka ilość siarczanów (gipsu?). W ziarnie zielonym odnotowano niewielką zawartość cynku, co może wskazywać na naturalne zanieczyszczenie. Cynku nie zidentyfikowano w warstwie malarskiej wtórnej. Analiza wymaga potwierdzenia innymi, komplementarnymi technikami.
3	jasnoszary	warstwa wtórna, bardzo cienka, półprzezroczysta Widmo 1 i 2. Obszar 2. Interpretacja: krzemiany, węglan wapnia, niewielka ilość sodu. Możliwe zastosowanie szkła sodowego.
4	żółty	warstwa malarska wtórna zbudowana z żółtego tła oraz pojedynczych skupisk białych, żółtych i pojedynczych fragmentów czarnych Widmo 3. Obszar 1: gips, związki żelaza (żółcień żelazowa), siarczan baru (biel barytowa). Ze względu na obecność siarczanu baru warstwę można datować na najwcześniej po 1830 r. (Rudniewski, 1995).
5	czarny	luźno ułożone fragmenty czarne

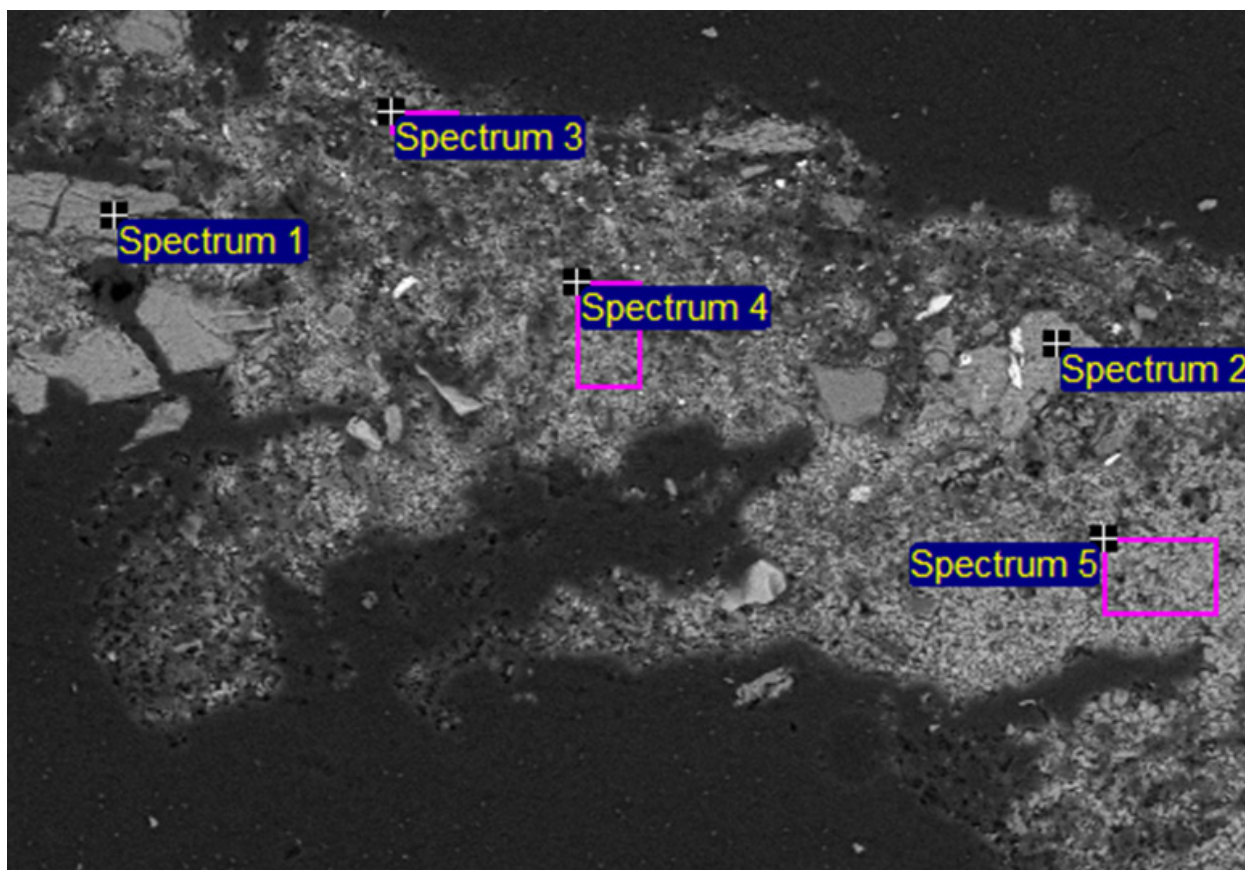
Próbka nr III. Lewa dłoń anioła znajdującego się po prawej stronie (jest jeszcze jeden anioł po lewej).



Fotografia miejsca pobrania próbki.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 100x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



Widmo	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Ba	Total
Widmo 1	3.8	3.1	13.3	55.2	1.9	3.3	0.5	2.3	5.8	2.2	8.5	-	100.0
Widmo 2	0.4	5.1	4.3	56.7	-	4.5	0.4	7.0	2.6	0.6	18.5	-	100.0
Widmo 3	1.5	1.1	4.7	18.3	1.5	21.4	1.6	1.2	12.8	-	33.7	2.8	100.0
Widmo 4	-	0.8	1.7	7.8	-	51.5	-	0.4	33.5	-	4.2	-	100.0
Widmo 5	-	-	0.4	4.2	-	57.6	-	-	37.8	-	-	-	100.0

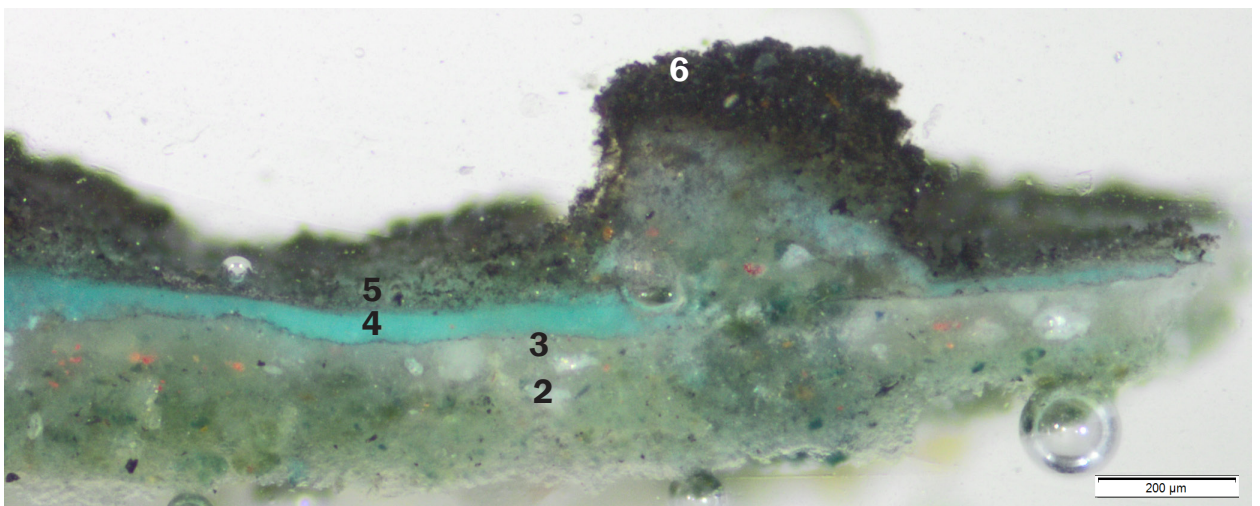
Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku gipsowego, co wskazuje, że być może jest to warstwa wtórna lub doszło do wtórnej sulfatyzacji tynku wapiennego Widmo 5. Interpretacja: gips.
2	ugrowy	cienka warstwa malarska; być może część warstwy nr 3; zbudowana z ugrowego tła oraz roz
3	czerwonobrązowy	warstwa malarska czerwona, warstwa prawdopodobnie wtórna, świadczy o tym obecność gipsu, choć nie można wykluczyć, że doszło do wtórnej sulfatyzacji; zbudowana z ugrowo-czerwonego tła oraz ziaren dużych ciemnozielonych i zielonych, licznych przezroczystych, licznych barwnych pomarańczowych, czerwonych i czarnych Widmo 1, 2, 4. Interpretacja: gips, pigmenty żelazowe (czerwień i żółcień, ziemia zielona), krzemiany, węglan wapnia, niewielka ilość sodu. Możliwe zastosowanie szkła sodowego.
4	żółty	warstwa malarska wtórna zbudowana z żółtego tła oraz pojedynczych fragmentów czarnych i czerwonych Widmo 3. Interpretacja: wysoka zawartość związków krzemu, gips, pigmenty żelazowe (żółcień żelazowa), siarczany baru (biel barytowa). Ze względu na obecność siarczany baru warstwę można datować na najwcześniej po 1830 r. (Rudniewski, 1995). Obecność fosforu może wskazywać na spoiwo białkowe lub może być naturalnym zanieczyszczeniem związków żelaza.
5	czarny	luźno ułożone fragmenty czarne

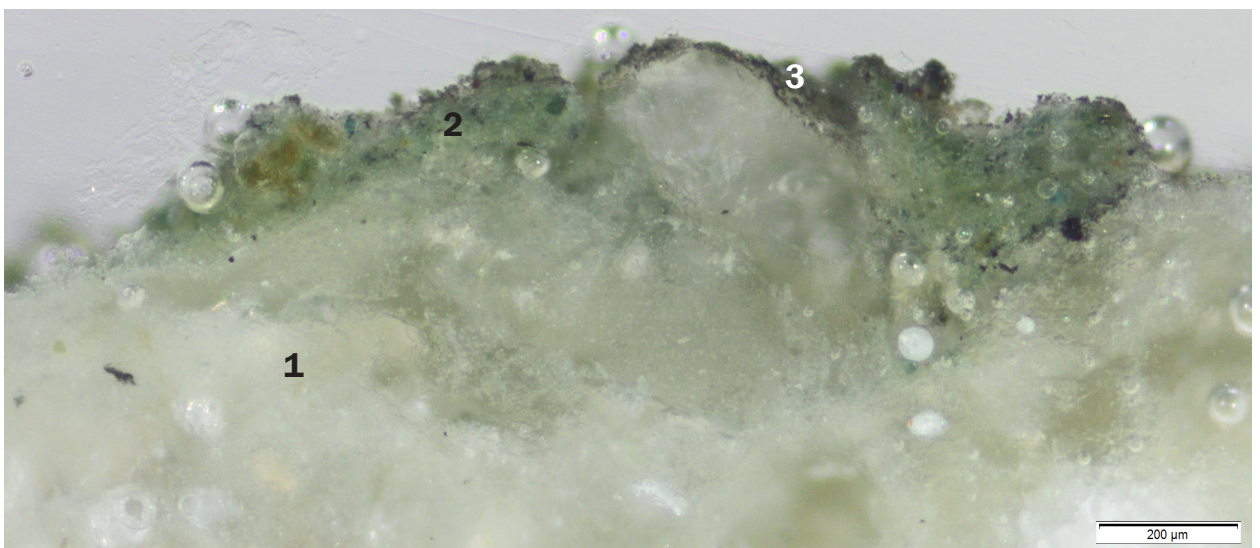
Próbka nr IV. Zielony fragment szaty anioła po lewej stronie. Badanie pigmentów; ad. IV dodatkowa zieleń spod ciemnych łusek.



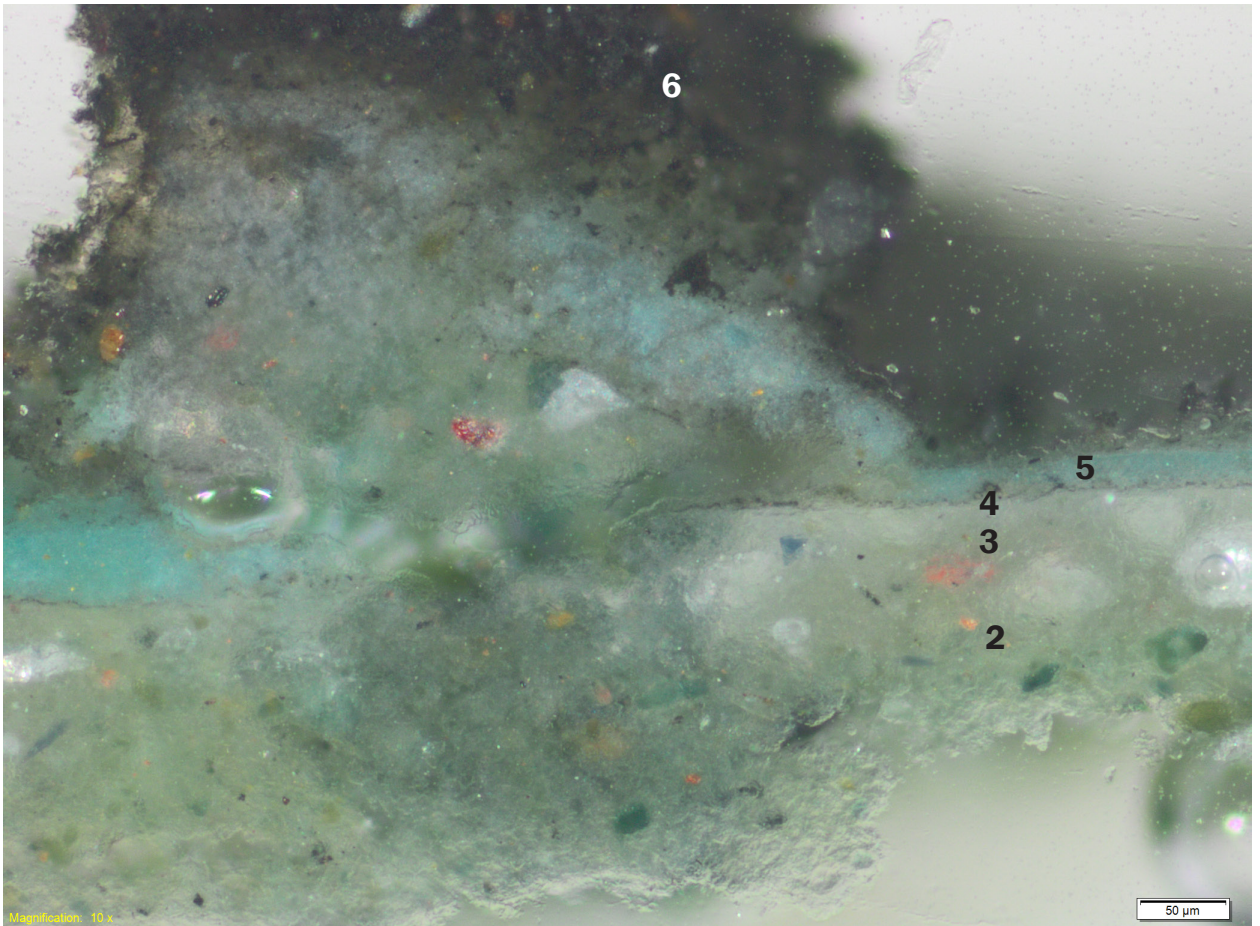
Fotografia miejsca pobrania próbki.



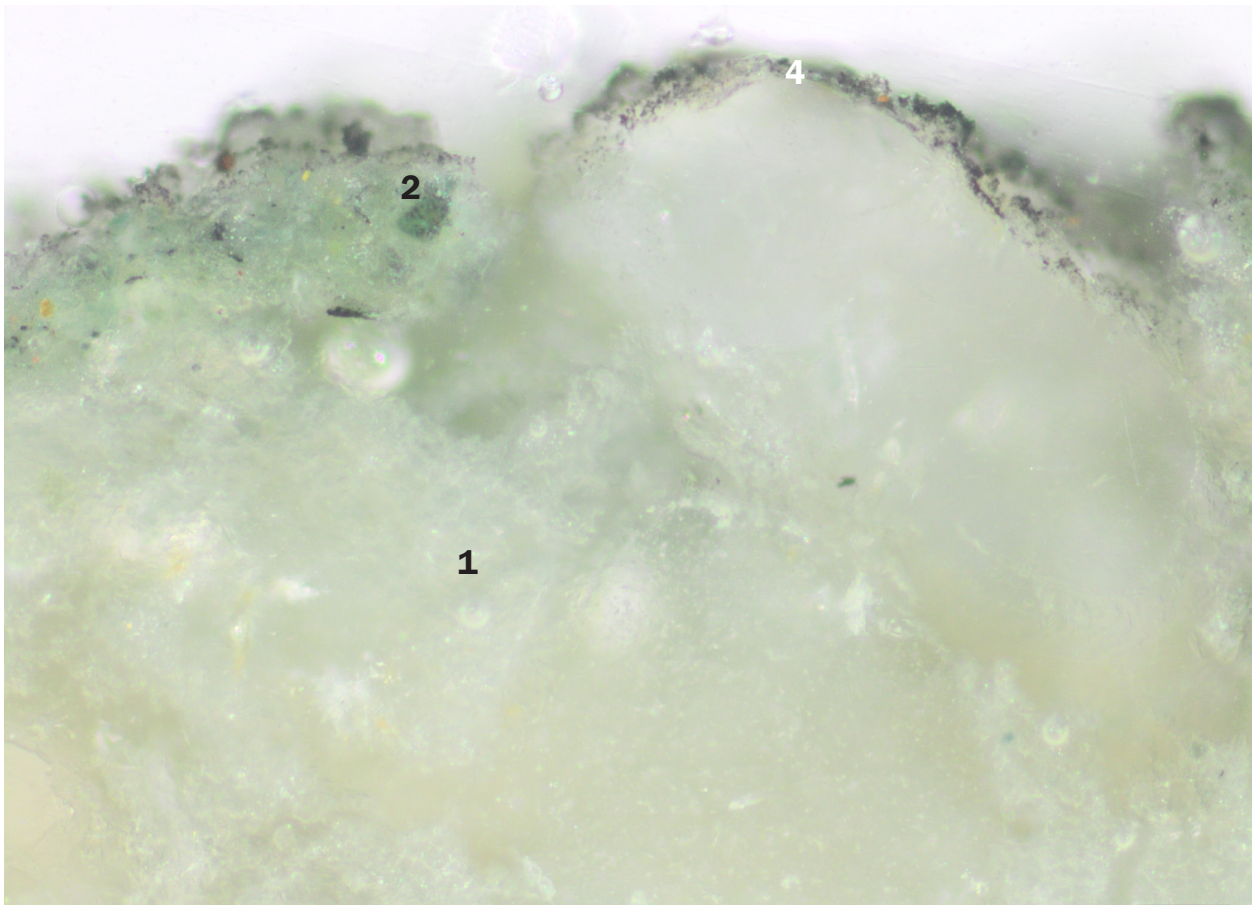
Fotografia przekroju poprzecznego próbki IV, powiększenie x40. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki IV ad, powiększenie x40. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

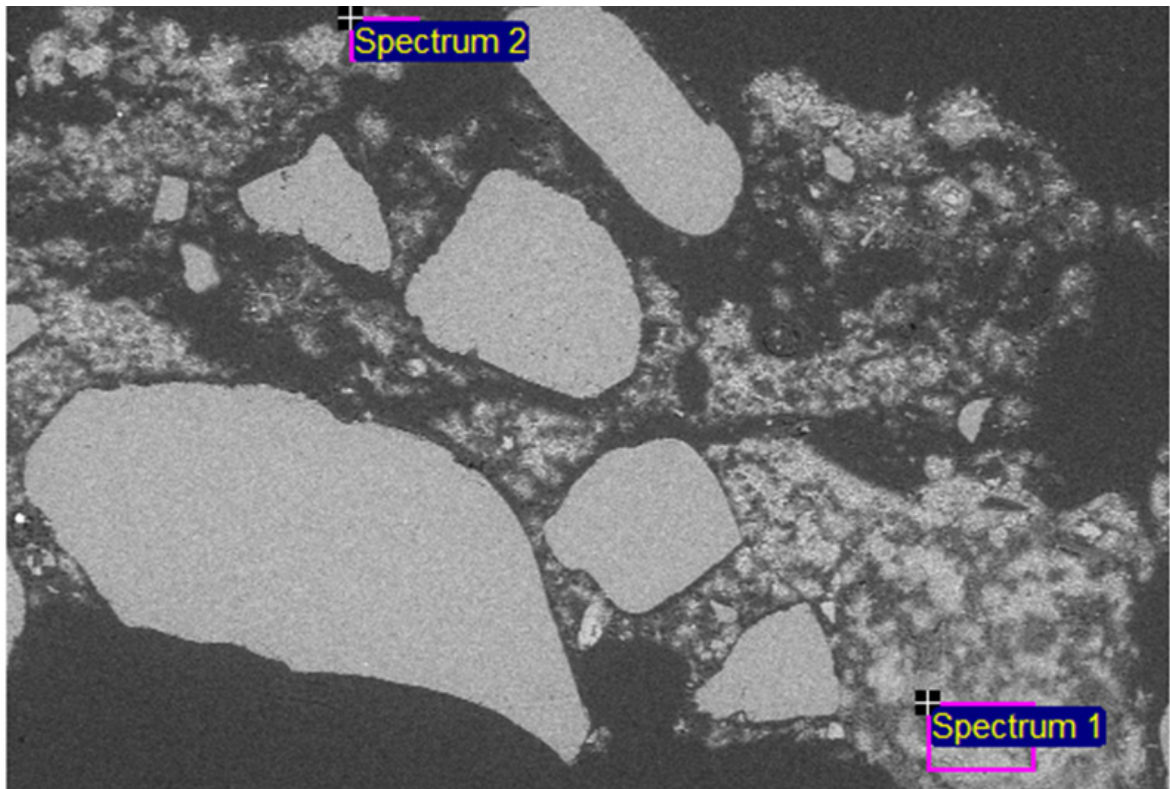


Fotografia przekroju poprzecznego próbki IV, powiększenie x100.

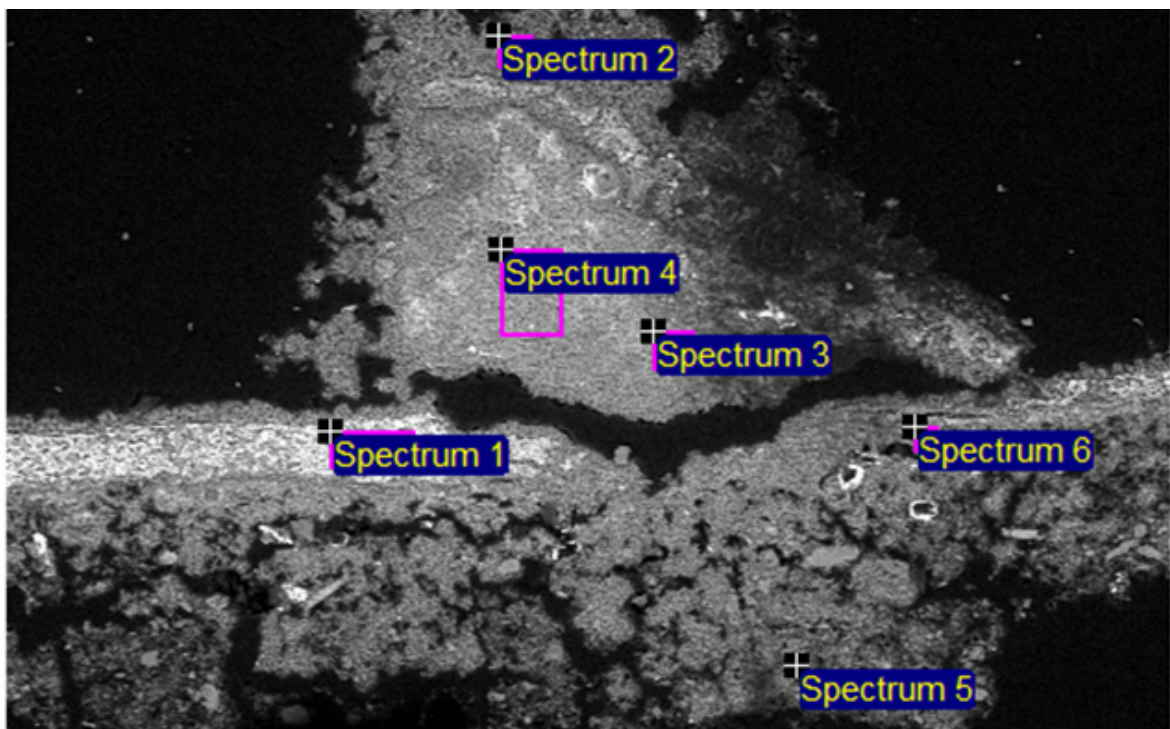


Fotografia przekroju poprzecznego próbki IV ad, powiększenie x40. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

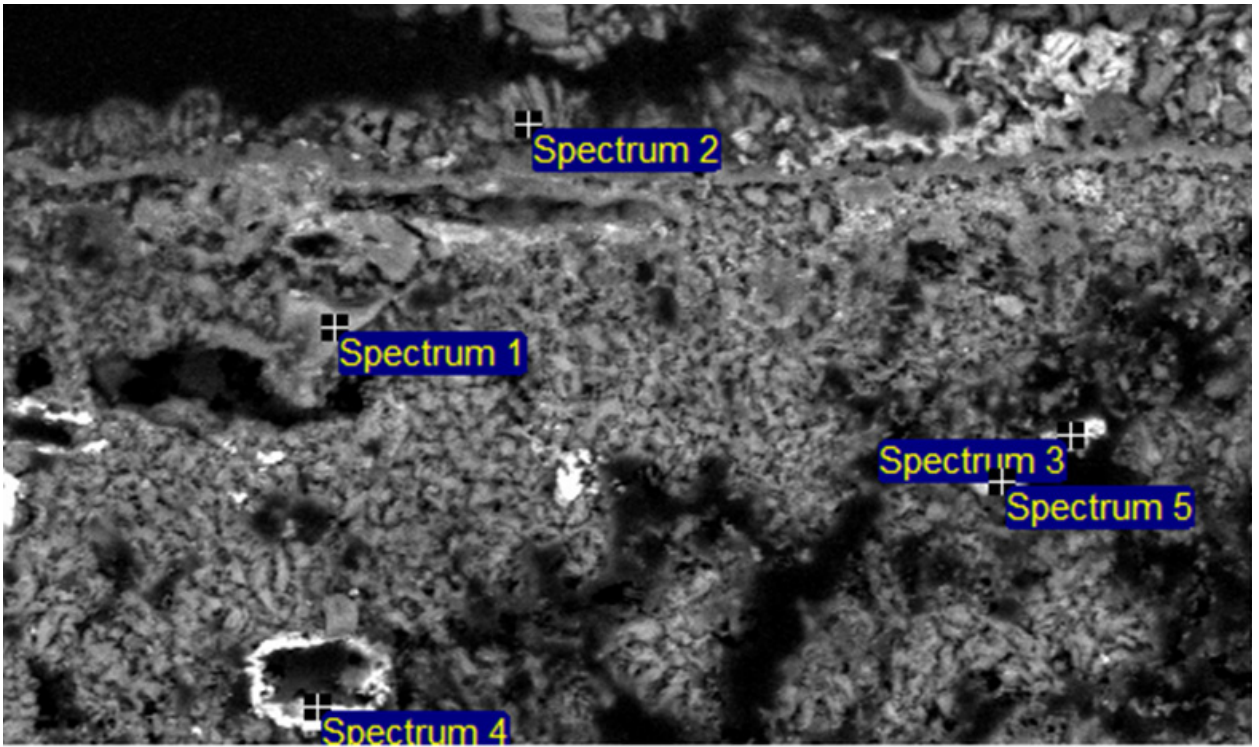
Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)



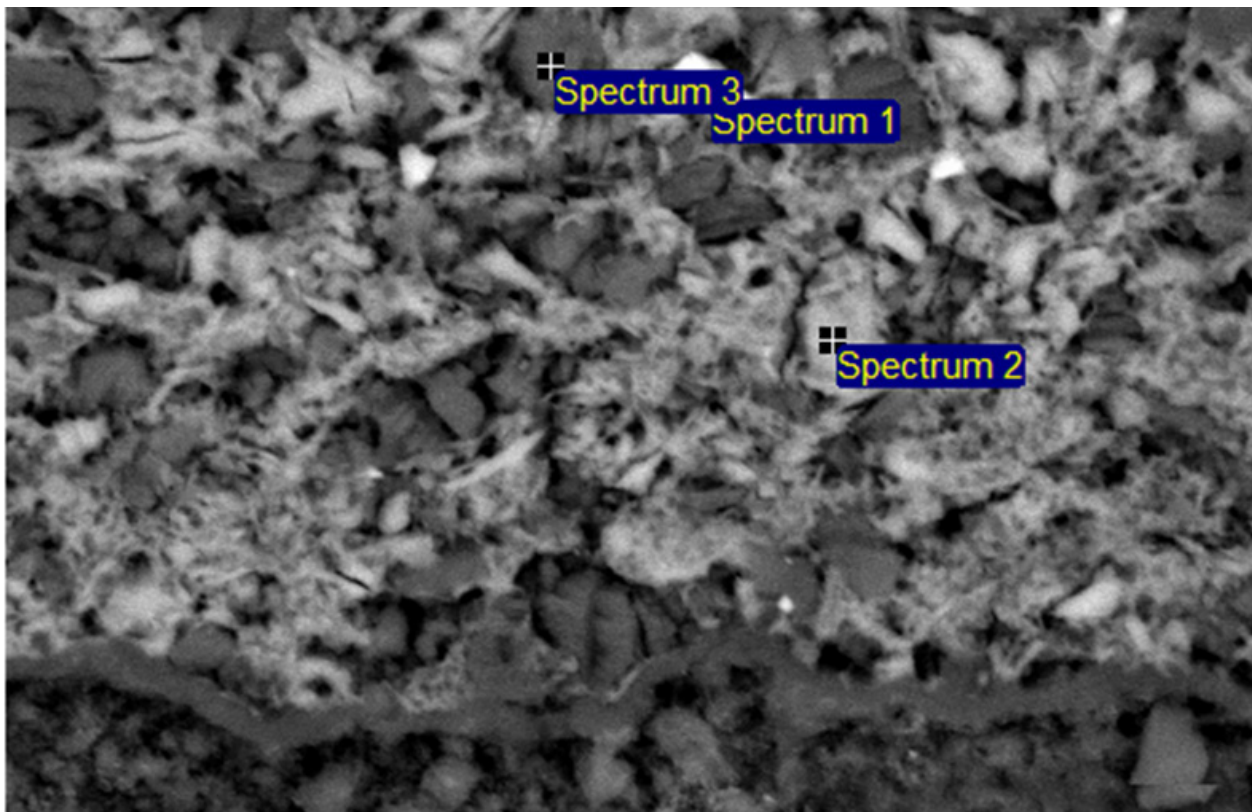
Widmo	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Total
Widmo 1	0.8	0.9	-	6.6	33.2	1.0	-	57.6	-	100.0
Widmo 2	-	1.7	2.3	31.6	23.5	1.0	3.1	28.0	8.7	100.0



Widmo	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	As	Hg	Total
Widmo 1	-	-	-	2.5	28.6	2.6	0.5	26.0	-	19.4	20.5	-	100.0
Widmo 2	0.6	-	3.4	8.9	48.1	-	0.6	35.8	1.6	-	1.1	-	100.0
Widmo 3	-	-	-	3.5	40.5	1.4	0.4	25.8	0.6	-	2.0	25.8	100.0
Widmo 4	-	-	-	7.7	46.2	-	1.3	39.7	2.4	-	2.7	-	100.0
Widmo 5	-	6.6	2.9	51.4	9.1	0.5	7.8	5.7	16.1	-	-	-	100.0
Widmo 6	-	-	2.2	31.4	25.9	1.5	2.8	26.3	2.9	0.9	6.1	-	100.0



Widmo	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Co	Cu	As	Pb	Total
Widmo 1	0.3	0.9	66.8	5.7	0.6	7.5	5.3	2.3	2.1	-	8.6	-	100.0
Widmo 2	-	-	1.0	58.0	-	0.2	39.2	0.4	-	0.6	0.7	-	100.0
Widmo 3	-	-	2.4	12.8	4.0	0.8	15.4	1.0	-	1.0	15.2	47.5	100.0
Widmo 4	-	-	2.5	39.3	1.8	-	32.3	-	-	-	3.8	20.2	100.0
Widmo 5	-	-	1.5	7.3	42.9	42.7	5.6	-	-	-	-	-	100.0



Widmo	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	As	Ba	Total
Widmo 1	1.4	32.9	0.8	-	7.3	5.1	8.2	44.2	100.0
Widmo 2	1.3	8.5	4.1	0.9	12.2	28.4	44.6	-	100.0
Widmo 3	1.8	45.0	1.4	-	32.5	9.0	10.4	-	100.0

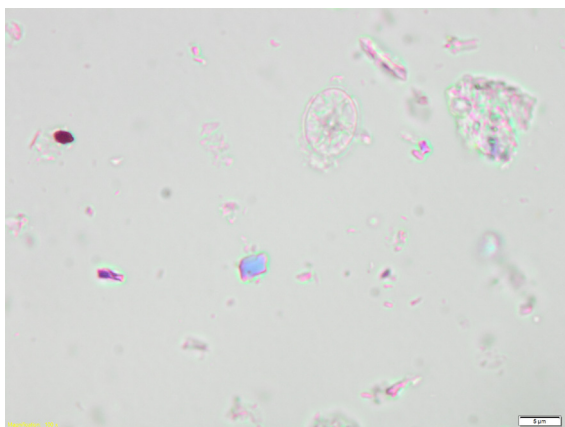
Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku wapienno-gipsowego; gips prawdopodobnie powstał w wyniku degradacji tynku wapiennego i reakcji z siarką zawartą w powietrzu. Granica z warstwą nadległą płynna, co jest wskazówką, że malowidło wykonano w technice fresku Obszar 1. Widmo 1. Interpretacja: tynk wapienno-gipsowy z wypełniaczem kwarcowym, zasolenie NaCl.
2	zielony	warstwa malarska zbudowana z zielonych ziaren utkwionych w kremowym tle; granica z warstwą nadległą płynna Obszar 1. Widmo 2. Interpretacja: ziemia zielona, być może biel ołowiowa lub inny związek ołowiu, węglan wapnia, gips.
3	szarozielony	warstwa malarska kremowa z pojedynczymi ziarnami pigmentu – ostrokrawędzistego błękitu, czerwieni i pomarańcza. Obszar 3. Widmo 1, 3. Interpretacja: smalta, minia, węglan wapnia, gips.
4	czarny	luźno ułożone fragmenty czarne Obszar 3. Widmo 2. Interpretacja: gips, czerń węglowa.
5	jasnozielony	warstwa malarska zbita o równomiernym zabarwieniu, drobnoziarnista; pojedynczo występują ziarna czarne i czerwone Obszar 2. Widmo 1, 4, 3, 6; Obszar 3. Widmo 2; Obszar 4. Widmo 1,2,3. Interpretacja: gips, węglan wapnia, związki żelaza (czerwień żelazowa?), zieleń szwajfurcka, biel barytowa, cynober. Ze względu na obecność siarczanu baru warstwę można datować na najwcześniej po 1830 r. (Rudniewski, 1995).
6	czarny	luźno ułożone fragmenty czarne Obszar 2. Widmo 2. Interpretacja: gips spajający zabrudzenia powierzchniowe.

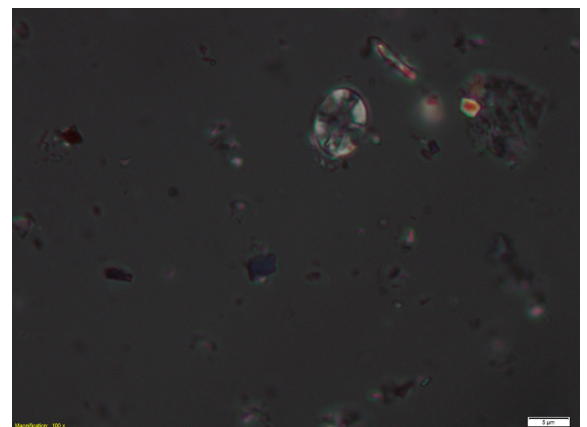


Fotografia miejsca pobrania próbki.

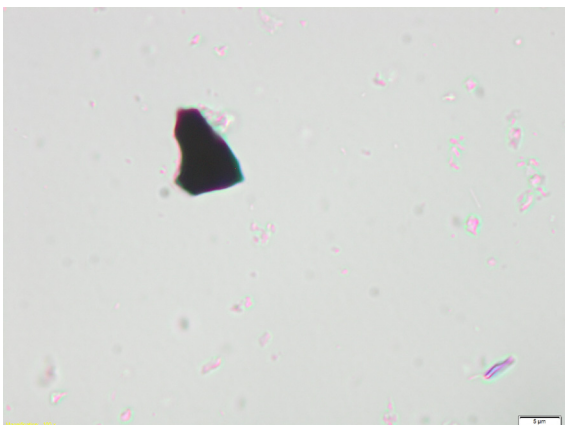
Ogląd warstwy błękitnej



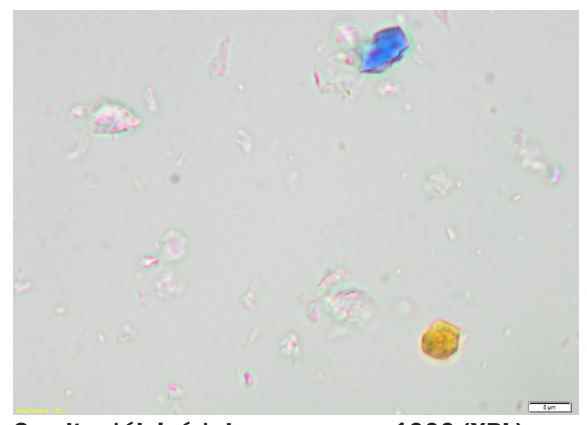
Smalta, czern, organizm pochodzenia zoogenicznego, pow. x1000 (PPL).



Smalta, czern, organizm pochodzenia zoogenicznego, pow. x1000 (XPL).



Czerń roślinna, pow. x1000 (PPL).



Smalta, żółcień żelazowa, pow. x1000 (XPL).

Opis próbki

- liczne przezroczyste drobne ziarna anizotropowe o współczynniku załamania światła poniżej 1,66, w tym pojedyncze organizmy zoogeniczne – najprawdopodobniej węglan wapnia;
- mniej liczne czarne, nieprzezroczyste, izotropowe cząstki – czerní roślinna;
- pojedyncze żółte i czerwone ziarno – prawdopodobnie ochra
- liczne przezroczyste niebieskie ostrokrawędziste ziarna – smalta.

Wniosek:

W próbce zidentyfikowano: węglan wapnia, czerní roślinną, smaltę, ochrę.

Próbka nr VII. tynk

Opis próbki:

-fragment sproszkowanego tynku.

Reakcje:

3M HCl – reakcja burzliwa, po ogrzaniu powstają nieliczne igły gipsu;
reakcja na Fe^{3+} – pozytywna o słabej intensywności.

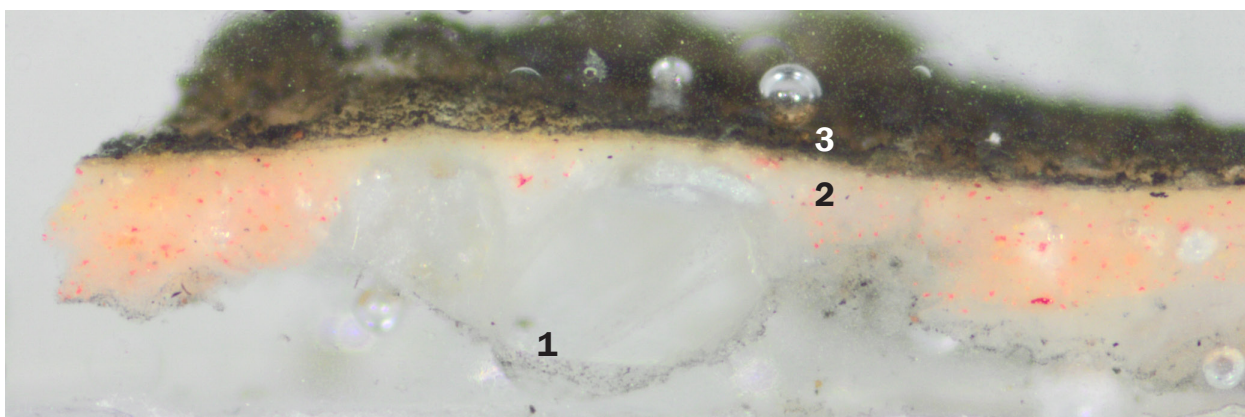
Wniosek:

Tynk wapienny z niewielką ilością gipsu, zapewne wtórnego.

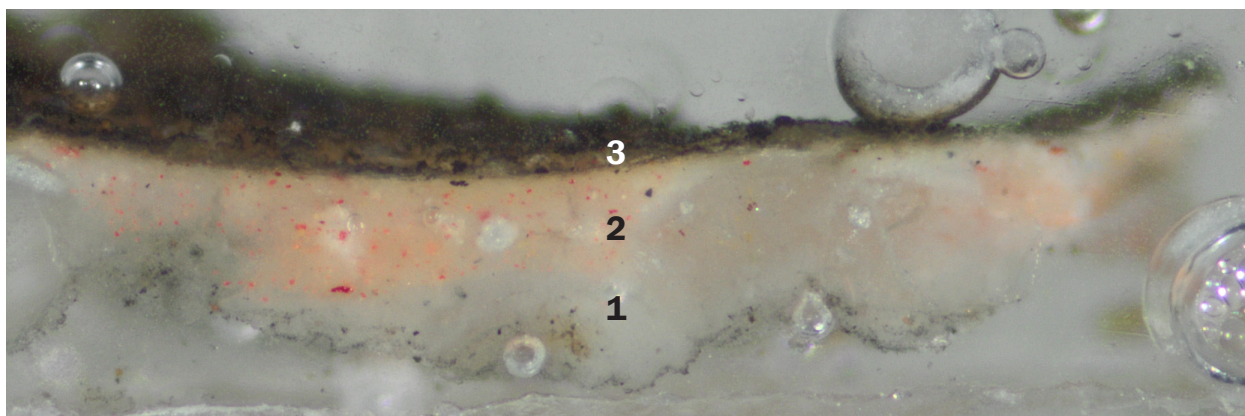
Próbka nr VIII. Karnacja dłoń 'Chrystusa'



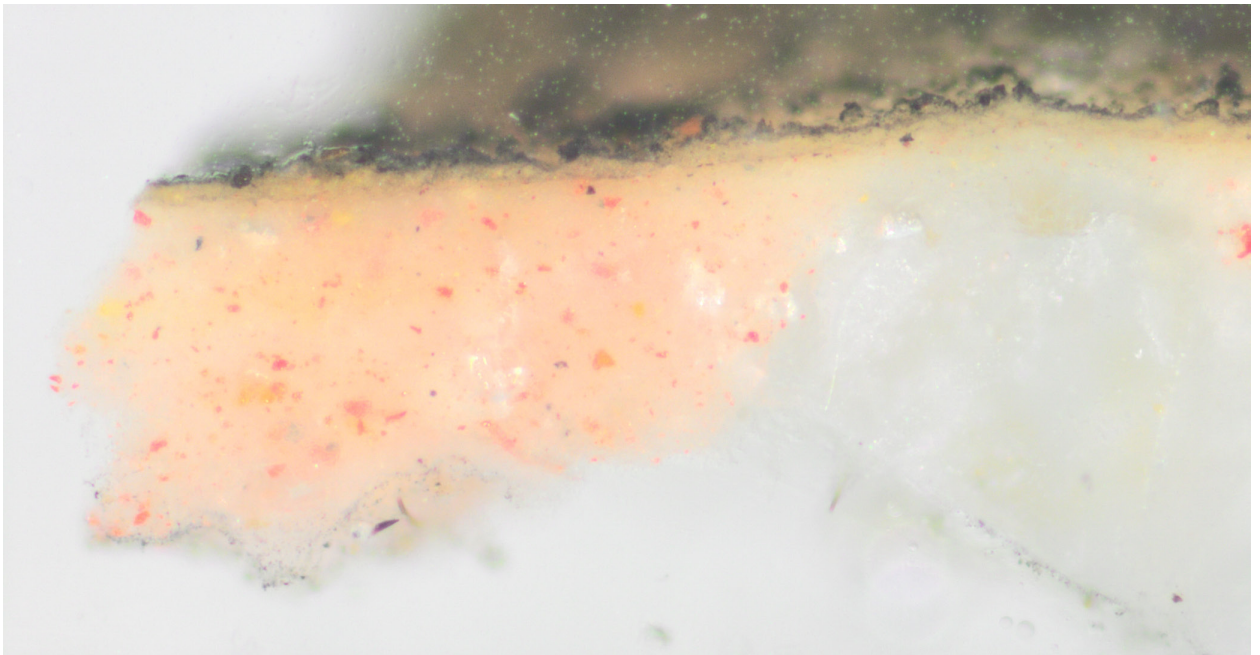
Fotografia miejsca pobrania próbki.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

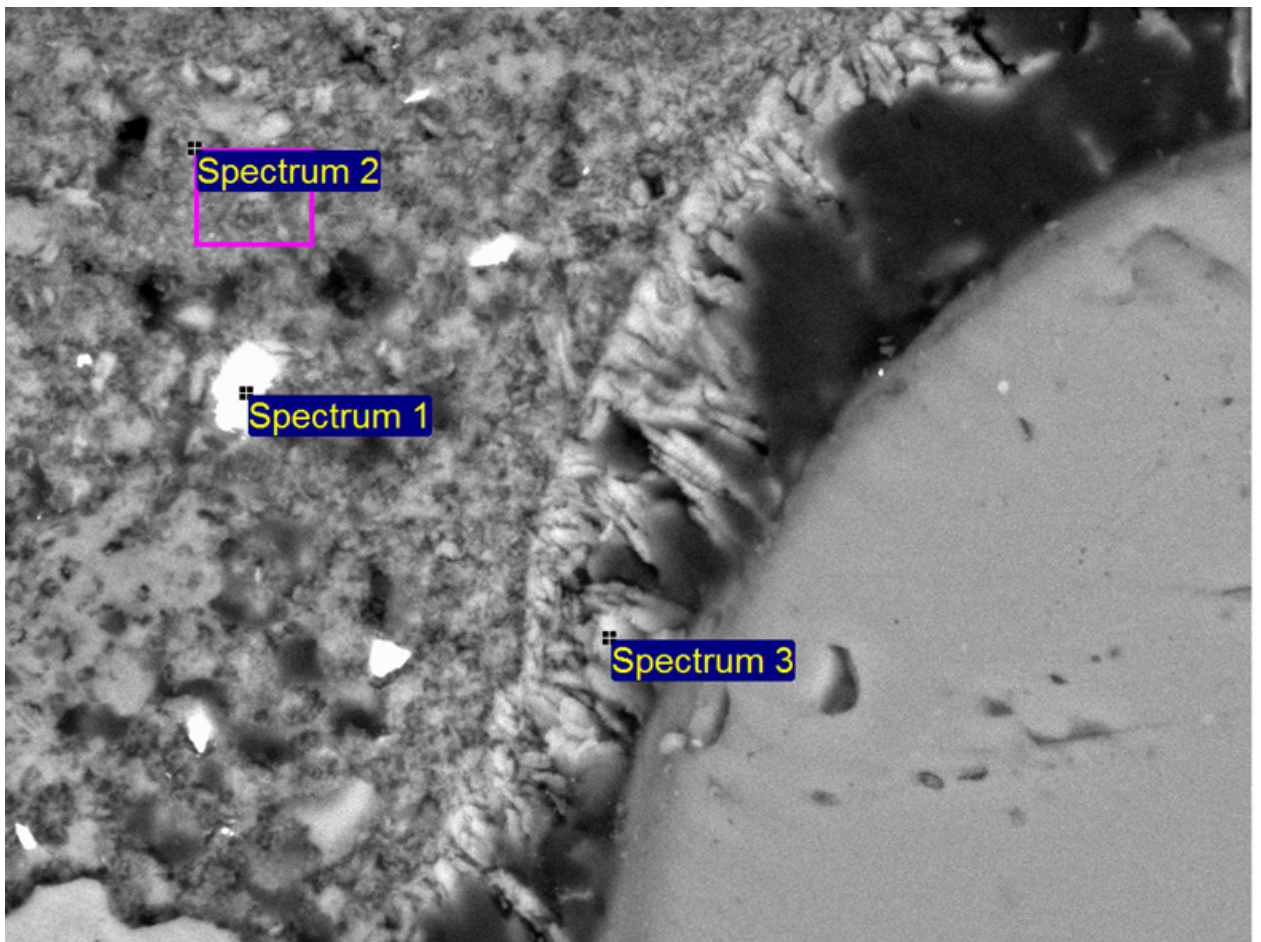


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 100x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)

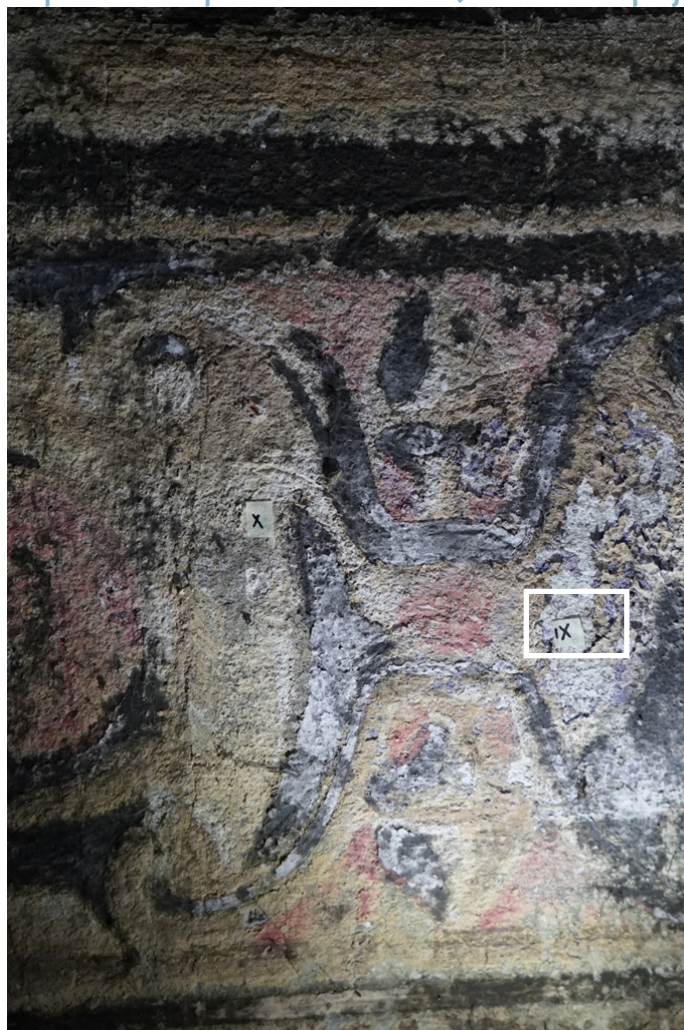


Widmo	Si	S	Ca	Hg	Total
Widmo 1	19.2	29.6	11.7	39.5	100.0
Widmo 2	34.2	37.0	28.8	-	100.0
Widmo 3	16.4	51.1	32.5	-	100.0

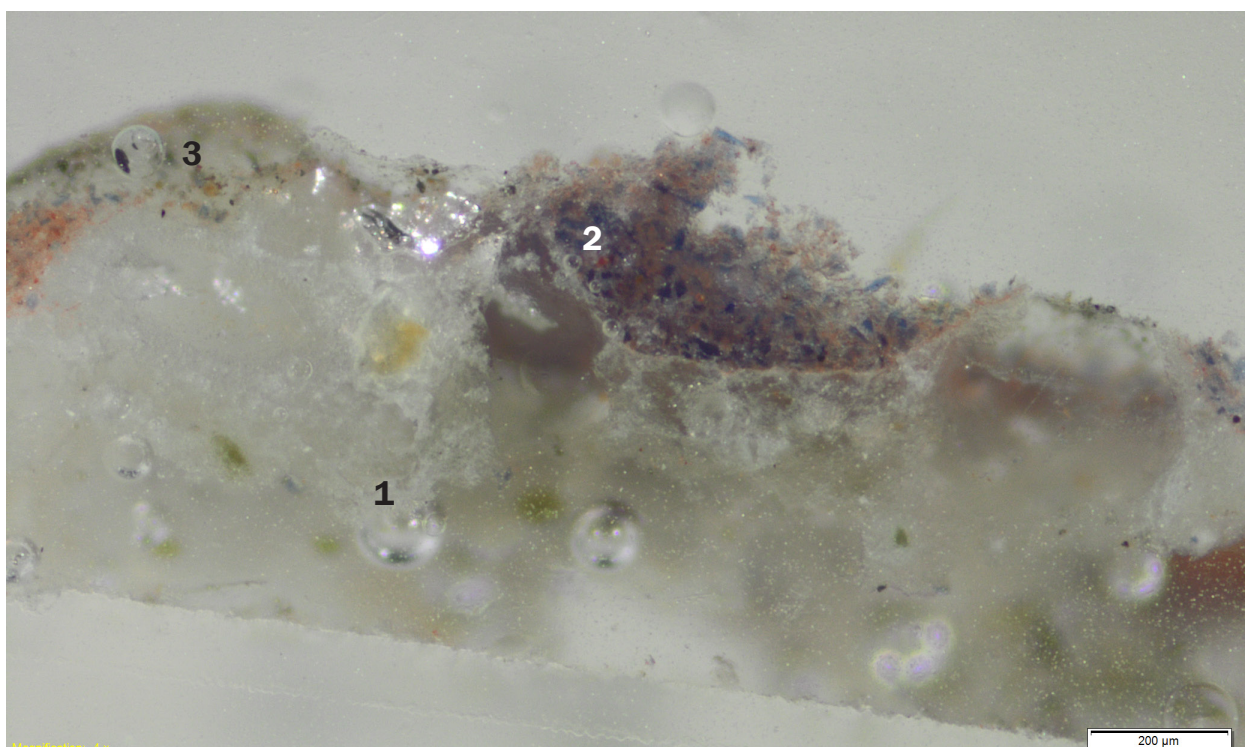
Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku wapienno-gipsowego; gips prawdopodobnie powstał w wyniku degradacji tynku wapiennego i reakcji z siarką zawartą w powietrzu. Świadczy o tym wzrost kryształów gipsu na styku wypełniacz-spoivo. Wzrost igieł gipsu prowadzi do osłabienia kohezji tynku, a co za tym idzie do jego degradacji Widmo 2 i 3. Interpretacja: tynk wapienno-gipsowy z wypełniaczem kwarcowym.
2	różowy	warstwa malarska zbudowana z kremowego tła, w którym rozproszone są liczne ziarna czerwone i żółte Widmo 1. Interpretacja: węgiel wapnia, gips, cynober, żółcień żelazowa. Mapping – rozkład pierwiastków w warstwie.
3	czarnobrazowy	luźno ułożone zabrudzenia powierzchniowe

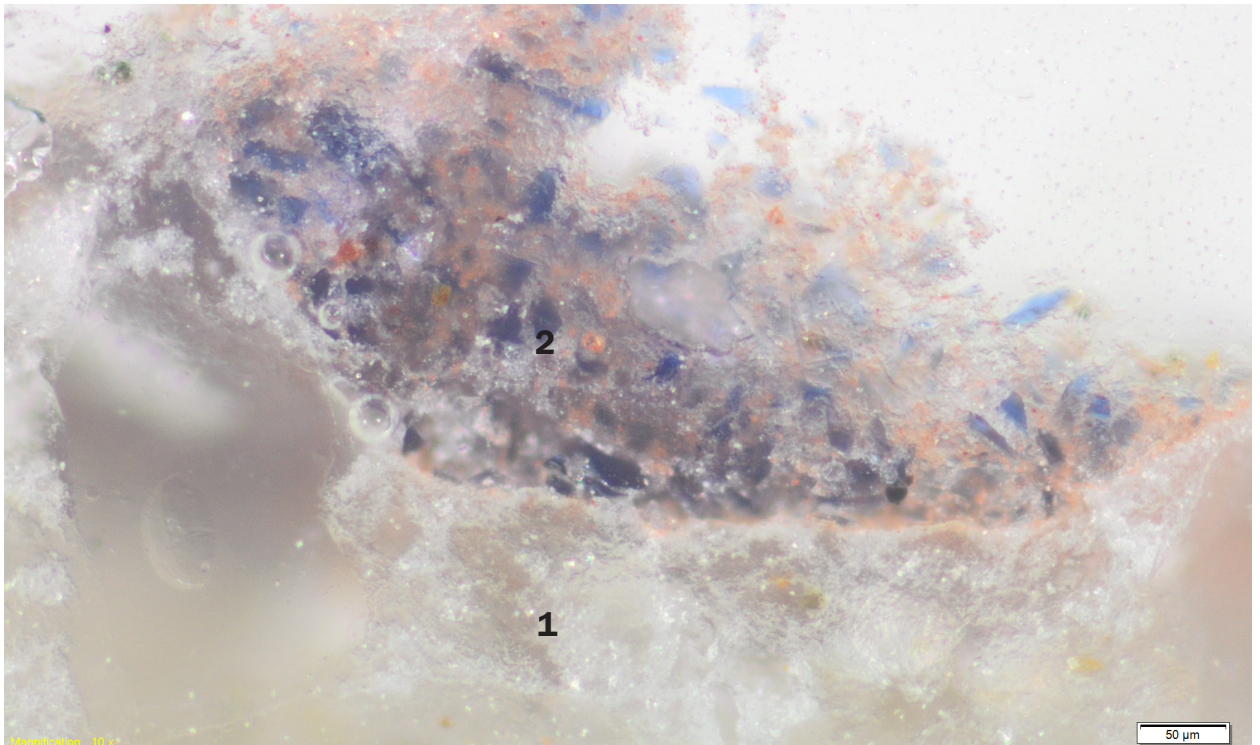
Próbka nr IX. IX. Błękit z balustrady spod jasnougrowej warstwy malarskiej (prawdopodobnie przemalowania). Badanie pigmentów



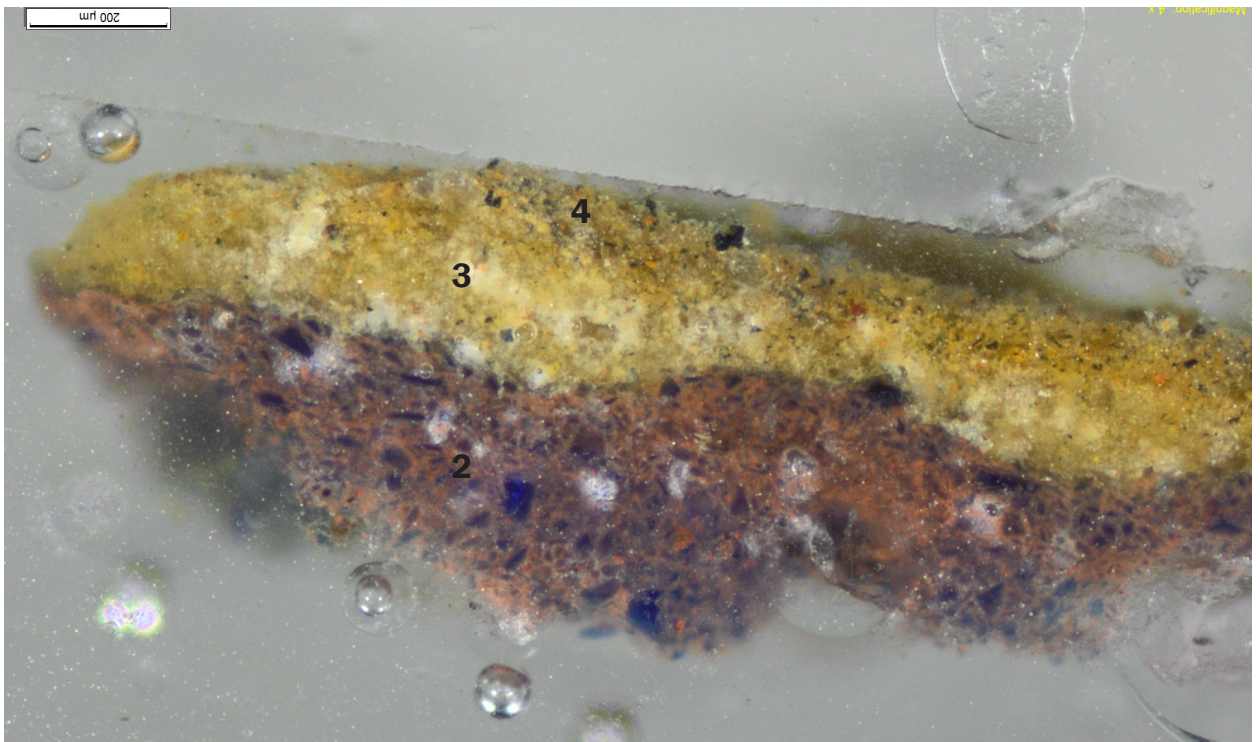
Fotografia miejsca pobrania próbki.



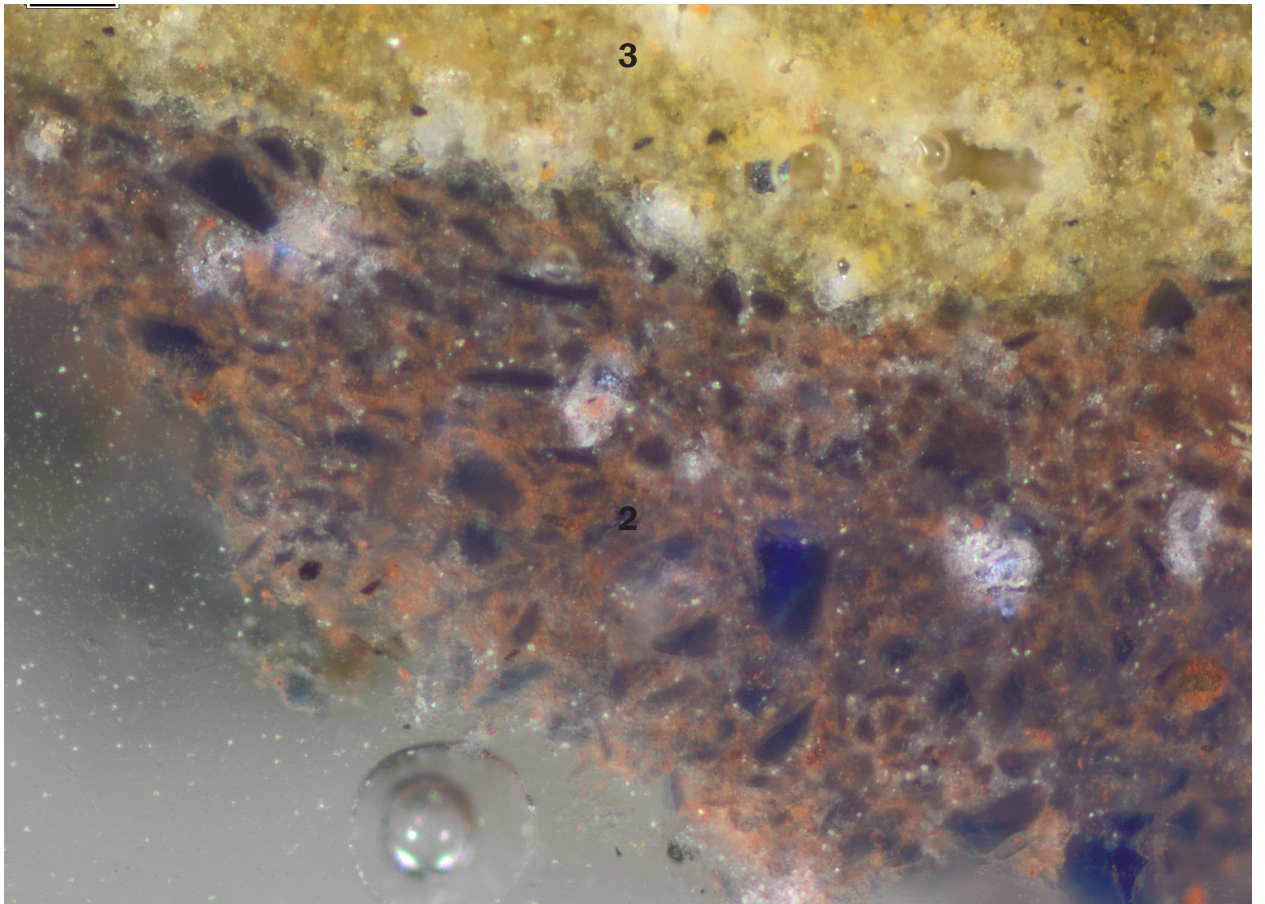
Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



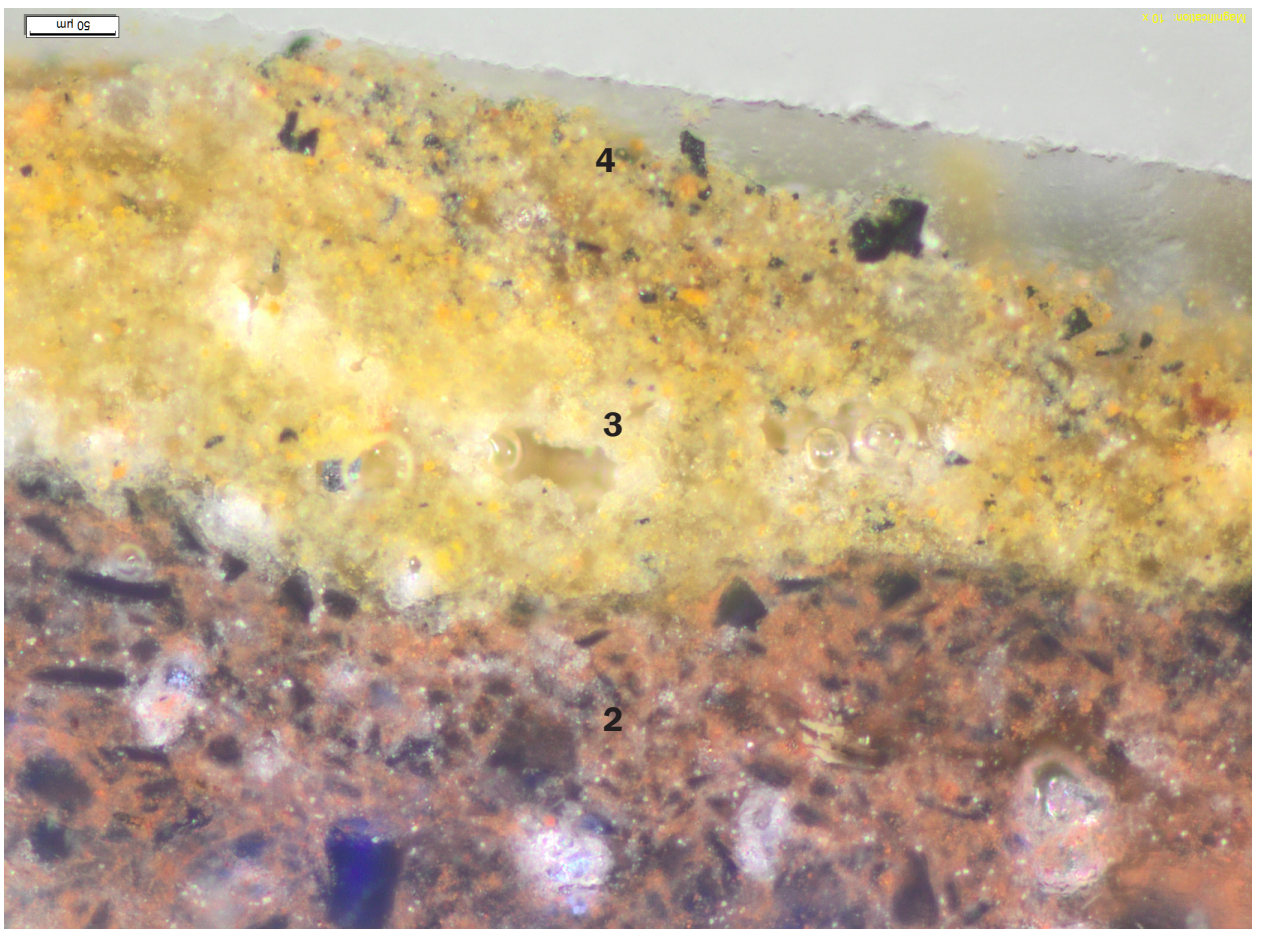
Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



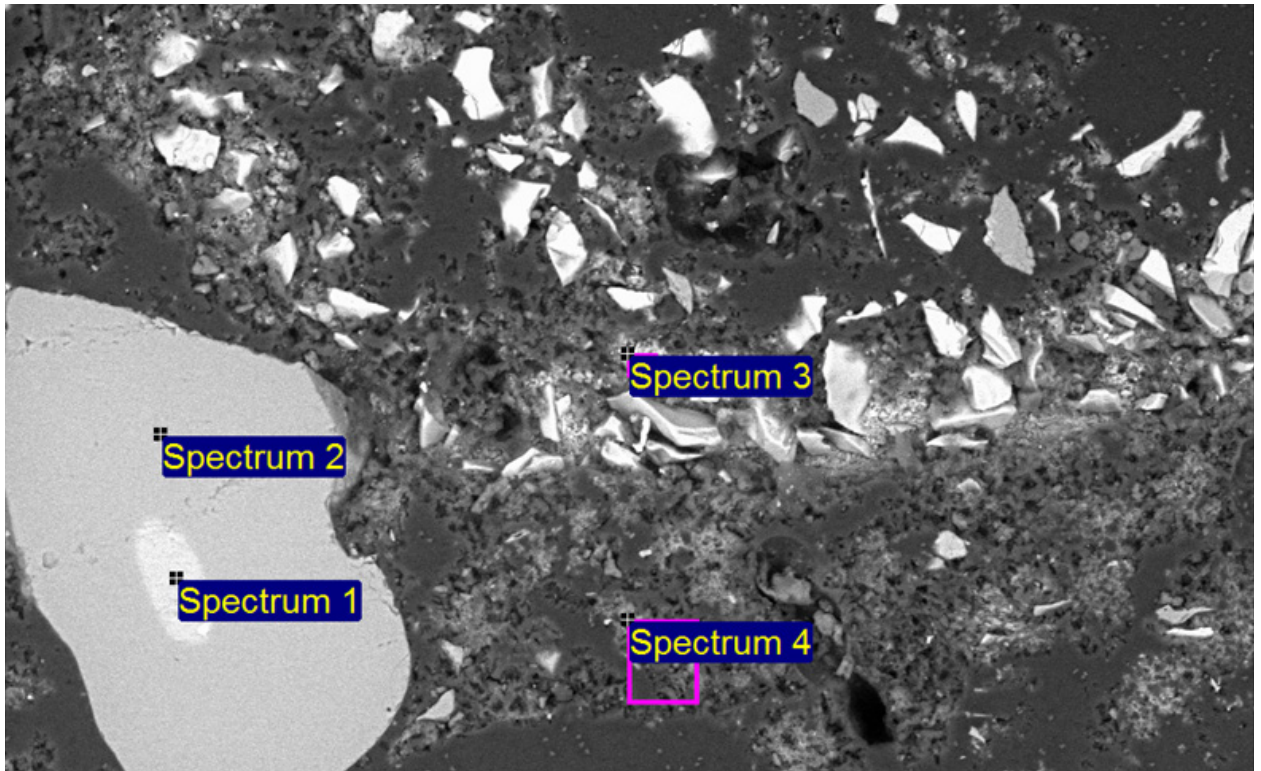
Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



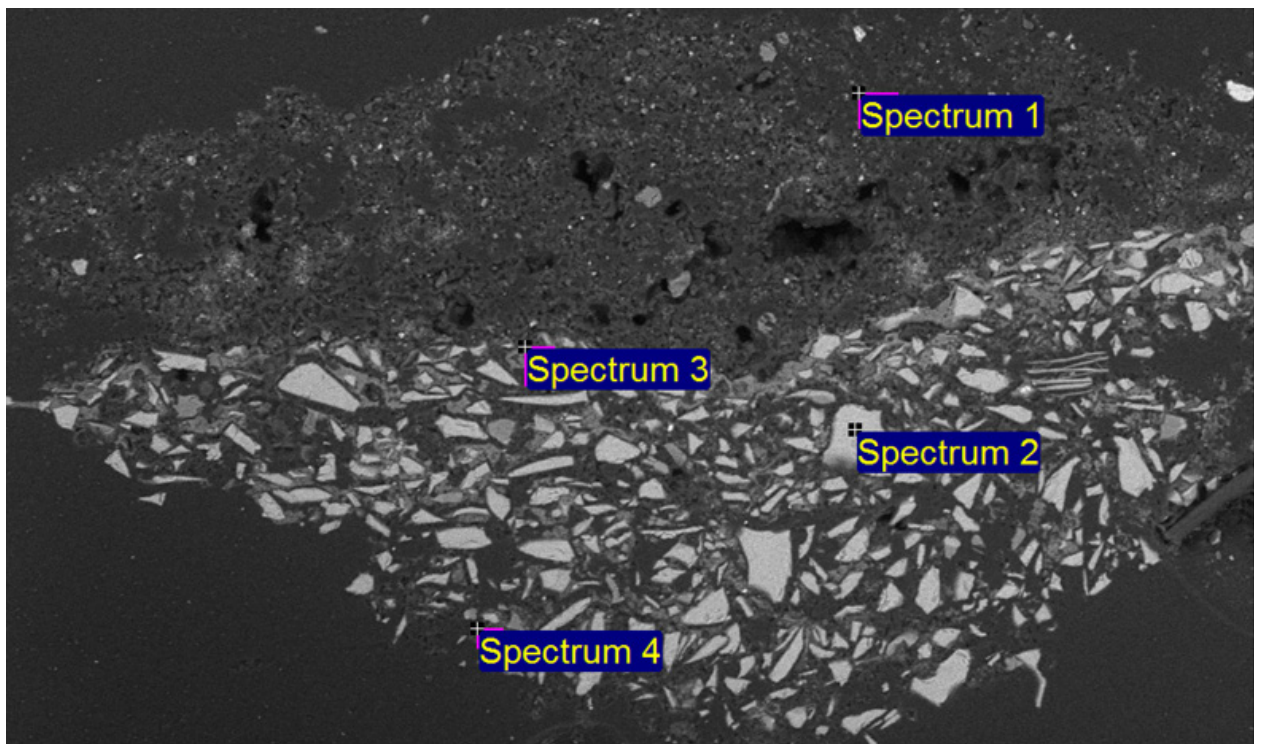
Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 100x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.



Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)



Widmo	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	As	Total
Widmo 1	0.4	15.1	70.6	-	-	13.8	-	-	-	100.0
Widmo 2	-	-	98.4	0.7	-	0.2	0.7	-	-	100.0
Widmo 3	-	-	12.0	38.8	1.3	1.4	44.3	1.1	1.3	100.0
Widmo 4	-	2.1	28.2	29.9	3.8	1.3	34.7	-	-	100.0



Widmo	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Co	As	Total
Widmo 1	6.1	22.2	20.0	5.4	-	9.7	36.6	-	-	100.0
Widmo 2	1.1	68.6	-	0.5	12.2	1.9	2.5	2.7	10.6	100.0
Widmo 3	2.1	19.2	8.0	3.2	3.2	58.9	3.0	-	2.6	100.0
Widmo 4	4.2	19.4	21.1	3.9	2.2	40.3	5.5	-	3.4	100.0

Opis stratygrafii

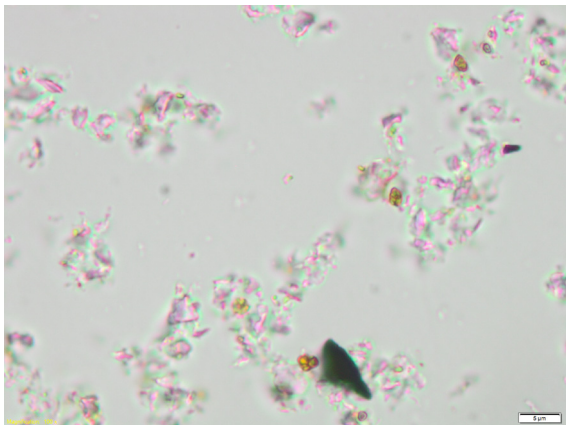
Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku; widoczne liczne ziarna zielone (glaukonitu?) Obszar 1. Widmo 1, 2 i 4. Interpretacja: piasek kwarcowy z wysoką zawartością potasu, spoiwo wapienno-gipsowe.
2	różowy	warstwa malarska zbudowana z drobnych ziaren czerwonych i dużych ostrokrawędzistych ziaren ciemno i jasno niebieskich o ostrych krawędziach Obszar 1. Widmo 3; Obszar 2. Widmo 2, 3, 4. Interpretacja: smalta, węglan wapnia, gips, czerwień żelazowa.
3	jasnożółty	warstwa malarska zbudowana z kremowego tła i licznych ziaren żółtych oraz pojedynczych czarnych Obszar 2. Widmo 1. Interpretacja: gips, żółcień żelazowa pochodzenia ziemnego, czerni węgla.
4	żółty	warstwa malarska zbudowana z licznych ziaren żółtych i czarnych z mniejszym udziałem kremowych w porównaniu z warstwą poniżej

Próbka nr X. Zieleń spod balustrady. Warstwa spodnia. Badanie pigmentów.

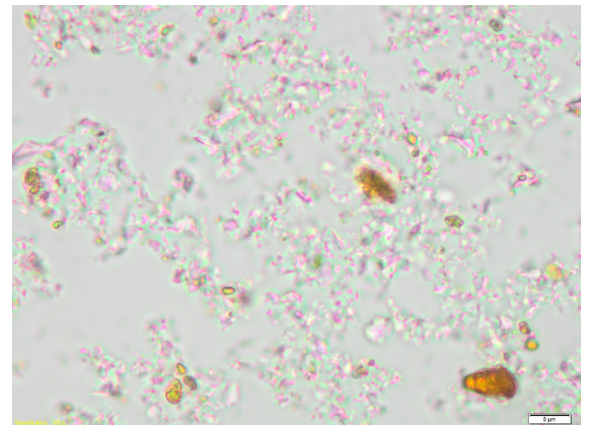


Fotografia miejsca pobrania próbki.

Ogląd próbki w świetle przechodzącym



Czerń roślinna, pow. x1000 (PPL).



Czerń roślinna, pow. x1000 (XPL).

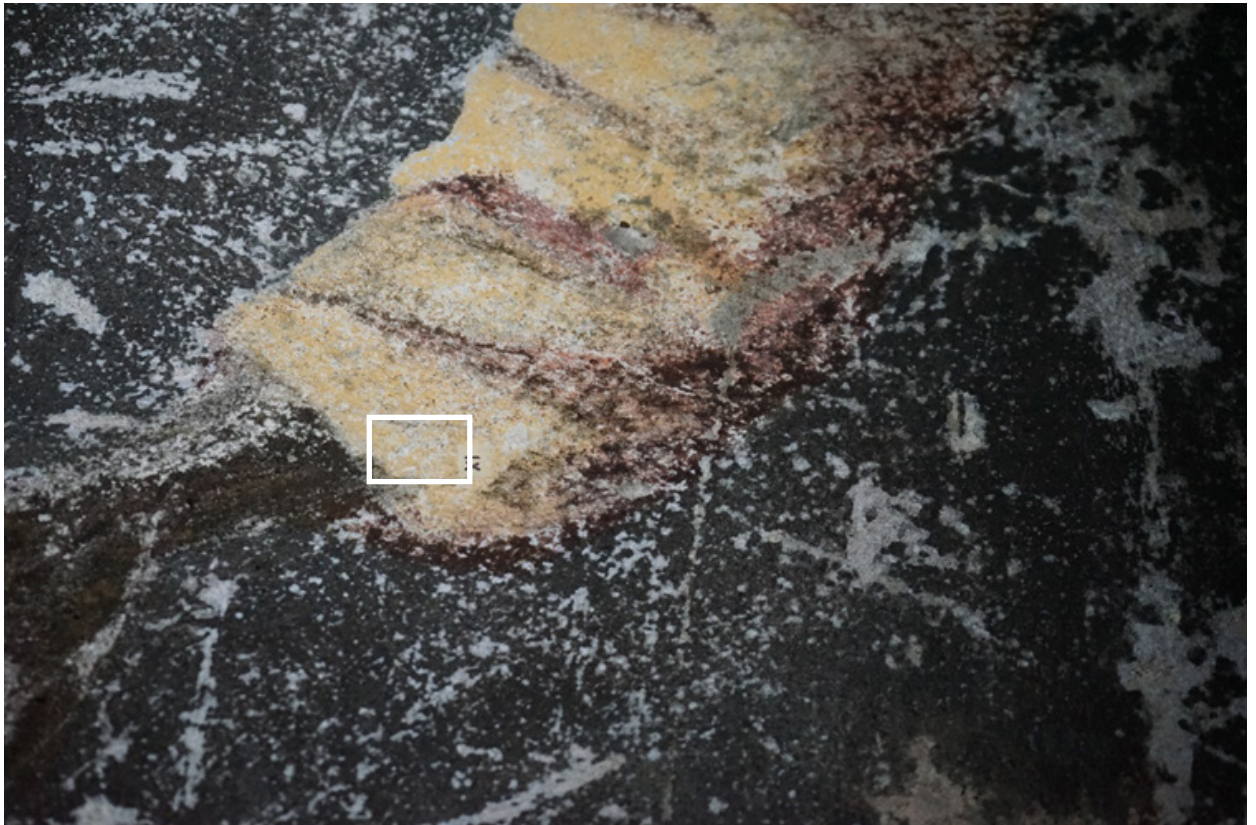
Opis próbki

- liczne przezroczyste drobne ziarna anizotropowe o współczynniku załamania światła poniżej 1,66, w tym pojedyncze organizmy zoogeniczne – najprawdopodobniej węglan wapnia;
- pojedyncze czarne, nieprzezroczyste, izotropowe cząstki – czerń roślinna;
- liczne żółte drobne ziarna – prawdopodobnie ochra.

Wniosek:

W próbce zidentyfikowano: węglan wapnia, czerń roślinną, ochrę. Zieleń tworzy mieszanina czerni i żółceni.

Próbka nr XI. Rękaw mężczyzny w żółtej szacie. Badanie pigmentów.

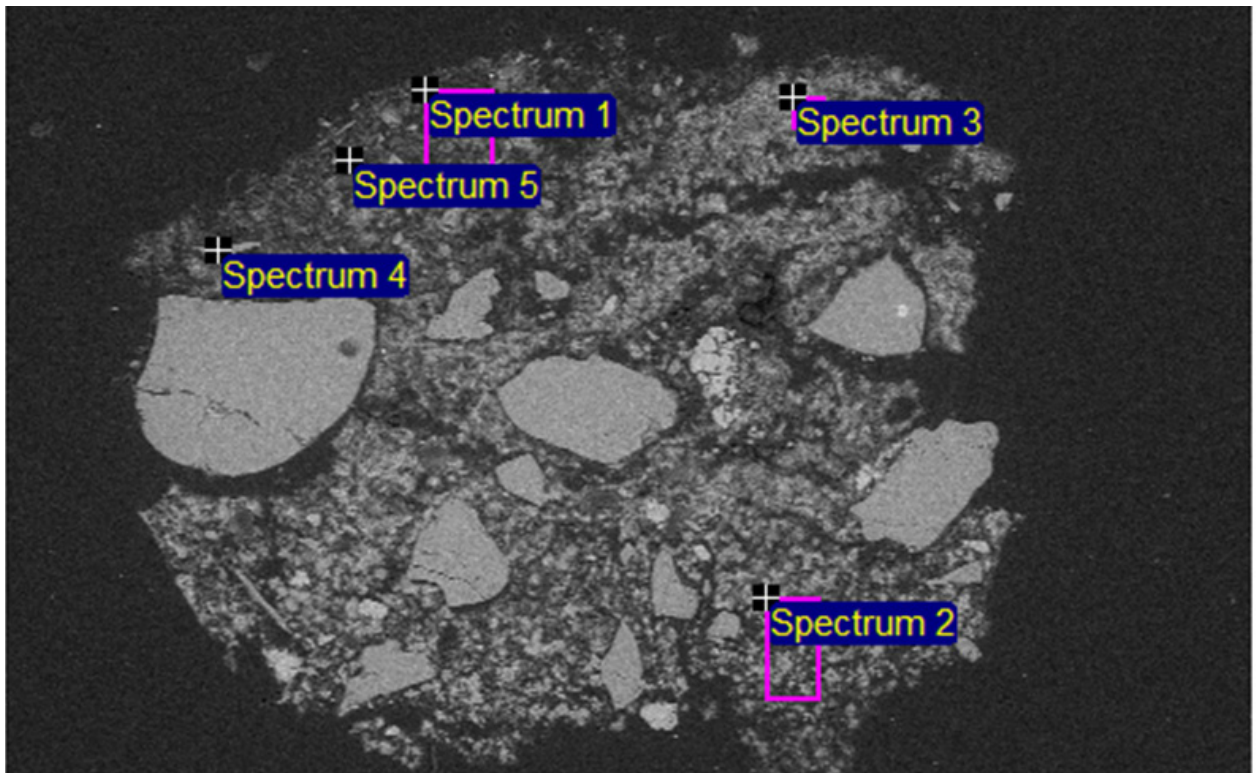


Fotografia miejsca pobrania próbki.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)

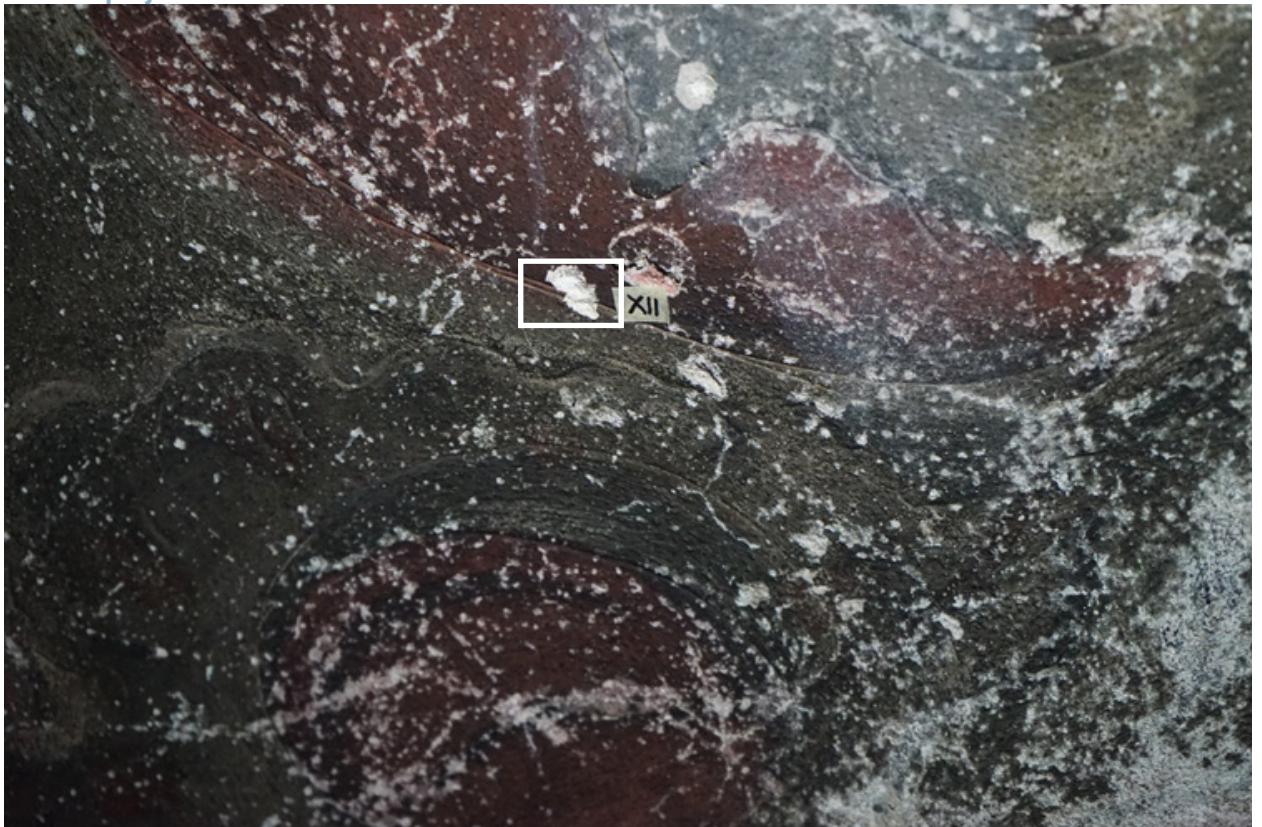


Widmo	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Total
Widmo 1	-	7.6	22.6	36.3	1.9	0.8	25.5	5.4	100.0
Widmo 2	0.9	-	11.7	46.5	1.5	0.4	38.3	0.7	100.0
Widmo 3	-	-	5.2	50.3	-	0.5	44.0	-	100.0
Widmo 4	-	-	95.6	2.7	-	-	1.7	-	100.0
Widmo 5	-	6.0	21.0	38.7	1.7	0.7	28.9	3.0	100.0

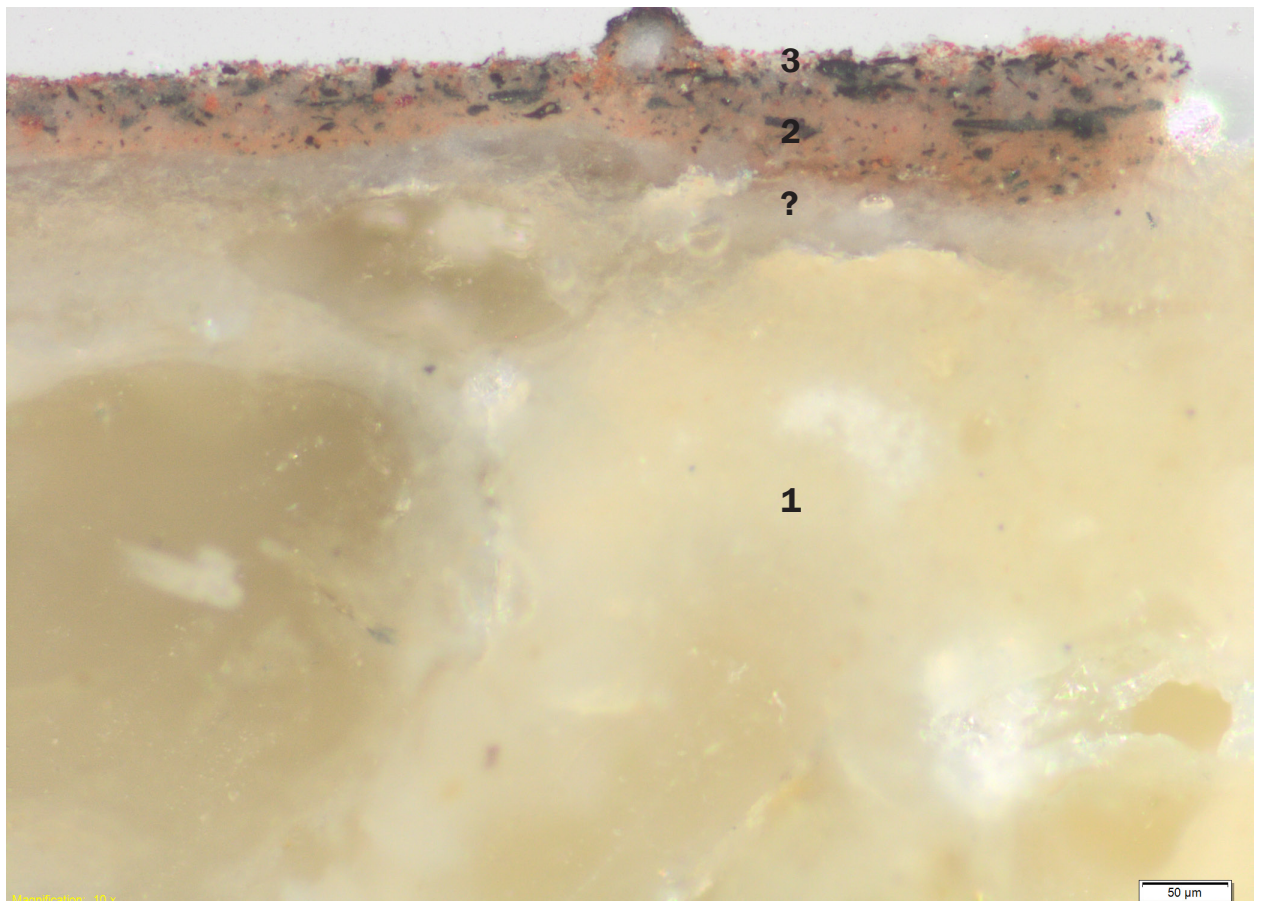
Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku gipsowo-piaskowego Widmo 2, 3 i 4. Interpretacja: w dolnej i górnej części próbki gips, zasolenie Na/K-Cl. piasek kwarcowy.
2	żółty	warstwa malarska zbudowana z drobnych ziaren żółtych Widmo 1 i 5. Interpretacja: gips, żółcień żelazowa pochodzenia ziemnego.

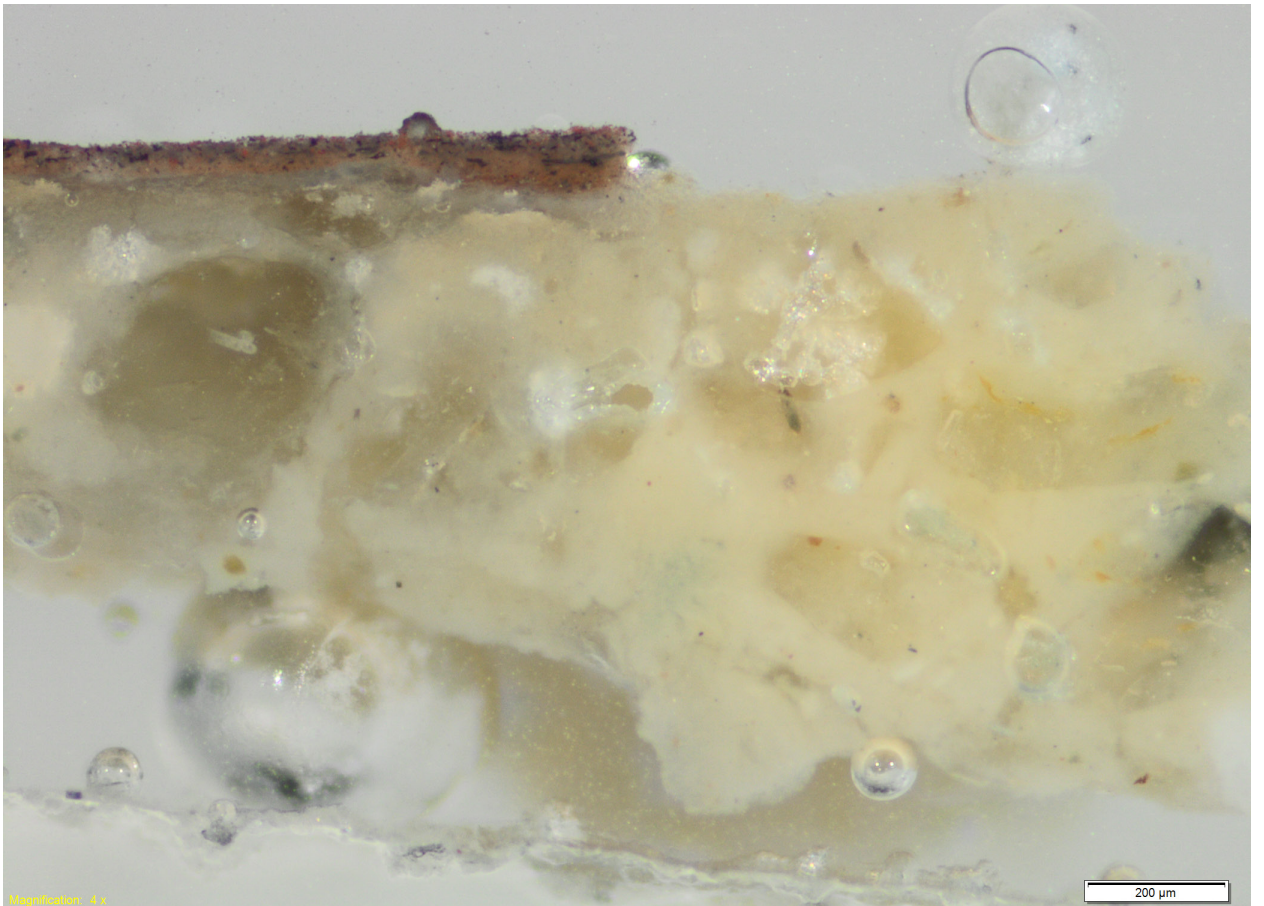
Próbka nr XII. Pendentyw, fragment rocailowej dekoracji. Stratygrafia, badanie pigmentów.



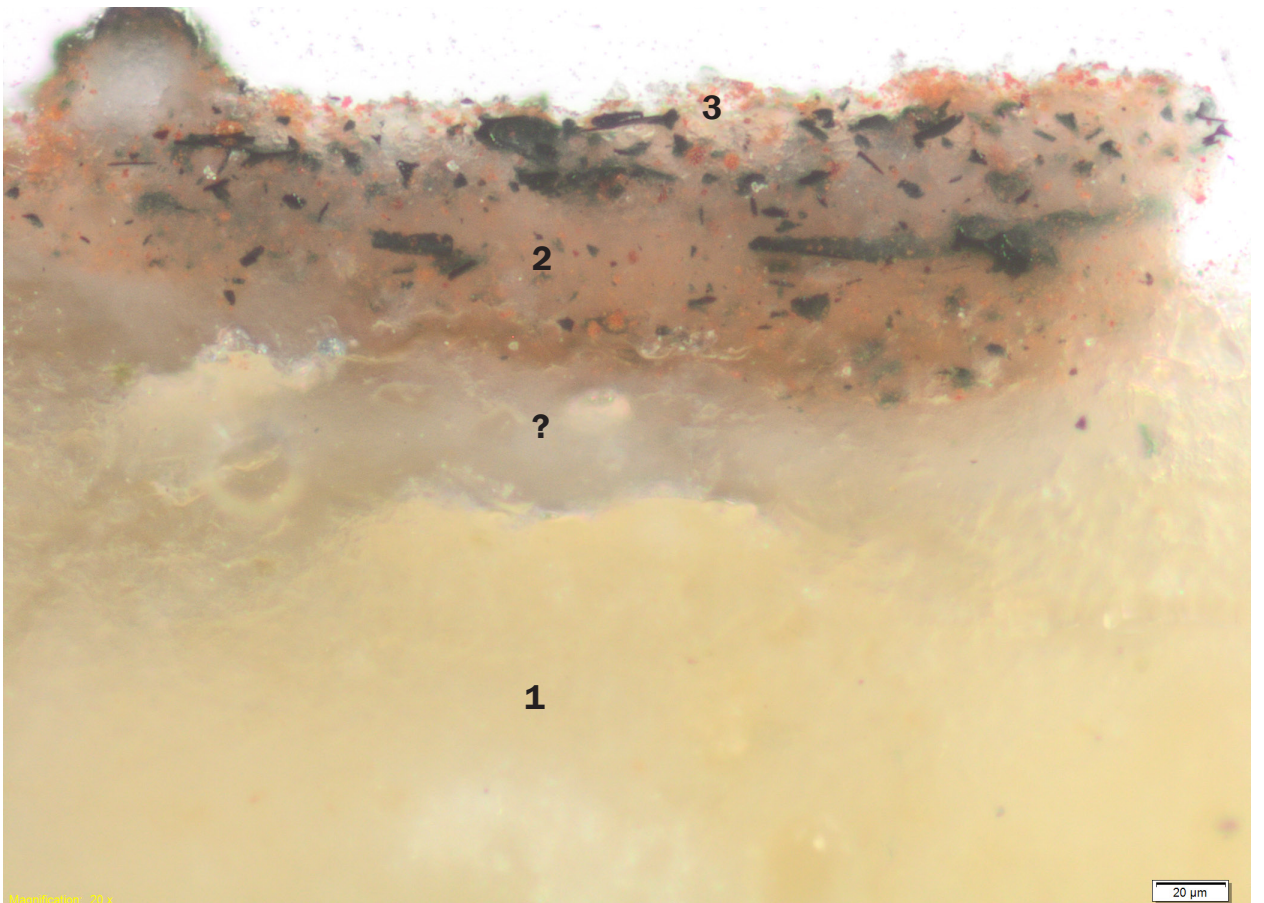
Fotografia miejsca pobrania próbki.



Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

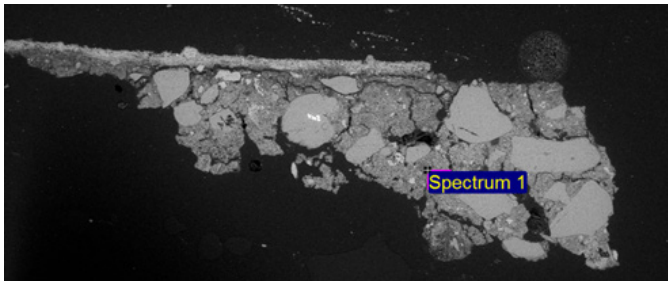


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

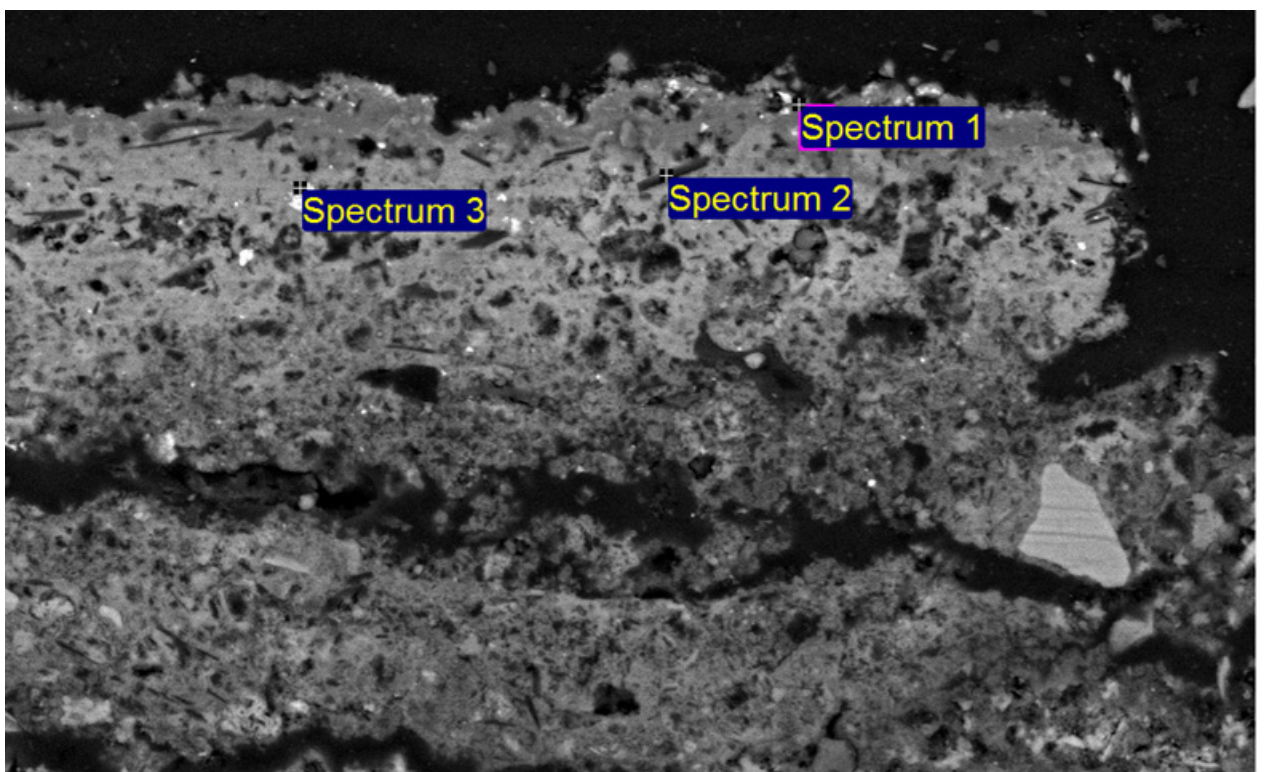
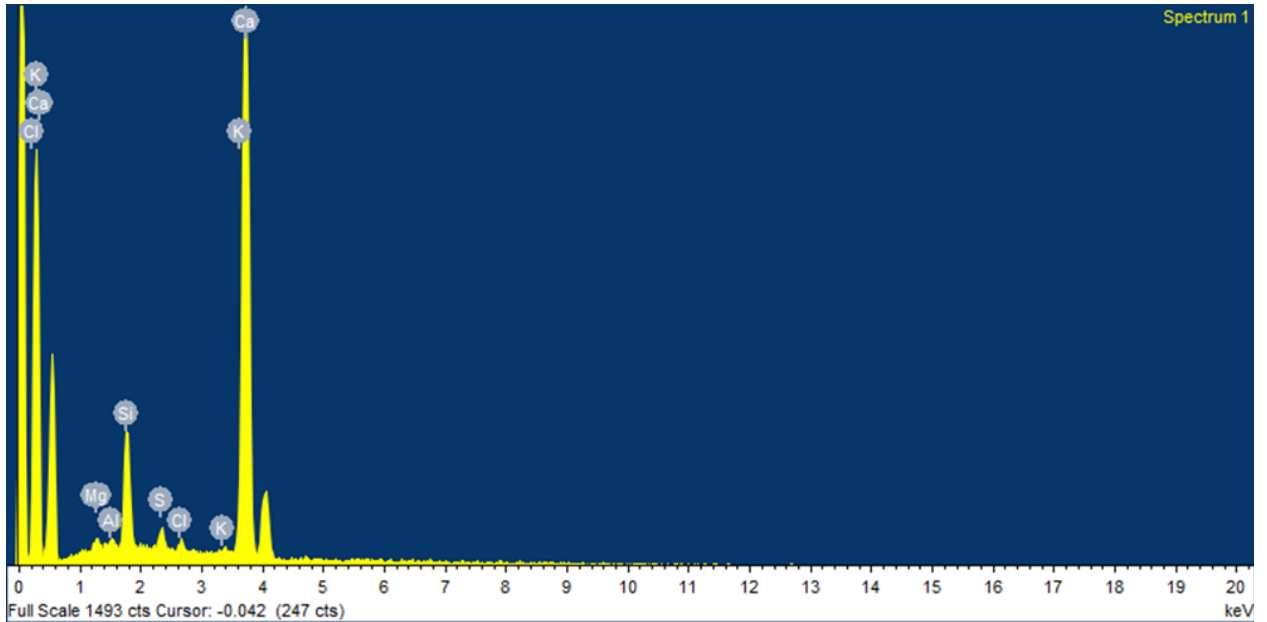


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

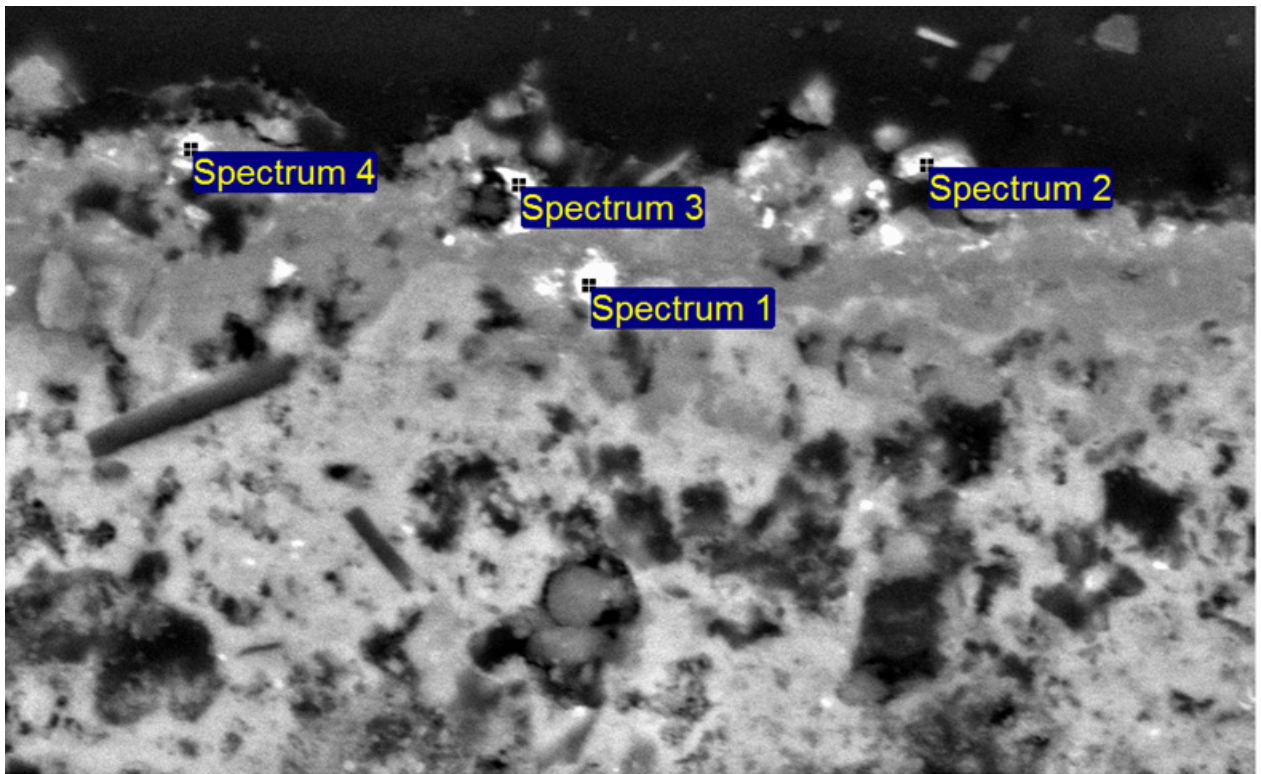
Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)



MgO	1.2
Al ₂ O ₃	0.8
SiO ₂	16.2
SO ₃	3.7
Cl	1.0
K ₂ O	0.4
CaO	76.7



Widmo	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Total
Widmo 1	1.3	-	2.7	11.8	4.6	1.3	1.2	59.6	0.8	16.5	100.0
Widmo 2	0.9	0.9	0.9	7.5	4.4	1.0	0.5	82.7	-	1.3	100.0
Widmo 3	-	-	1.4	8.7	1.8	-	-	40.9	-	47.3	100.0

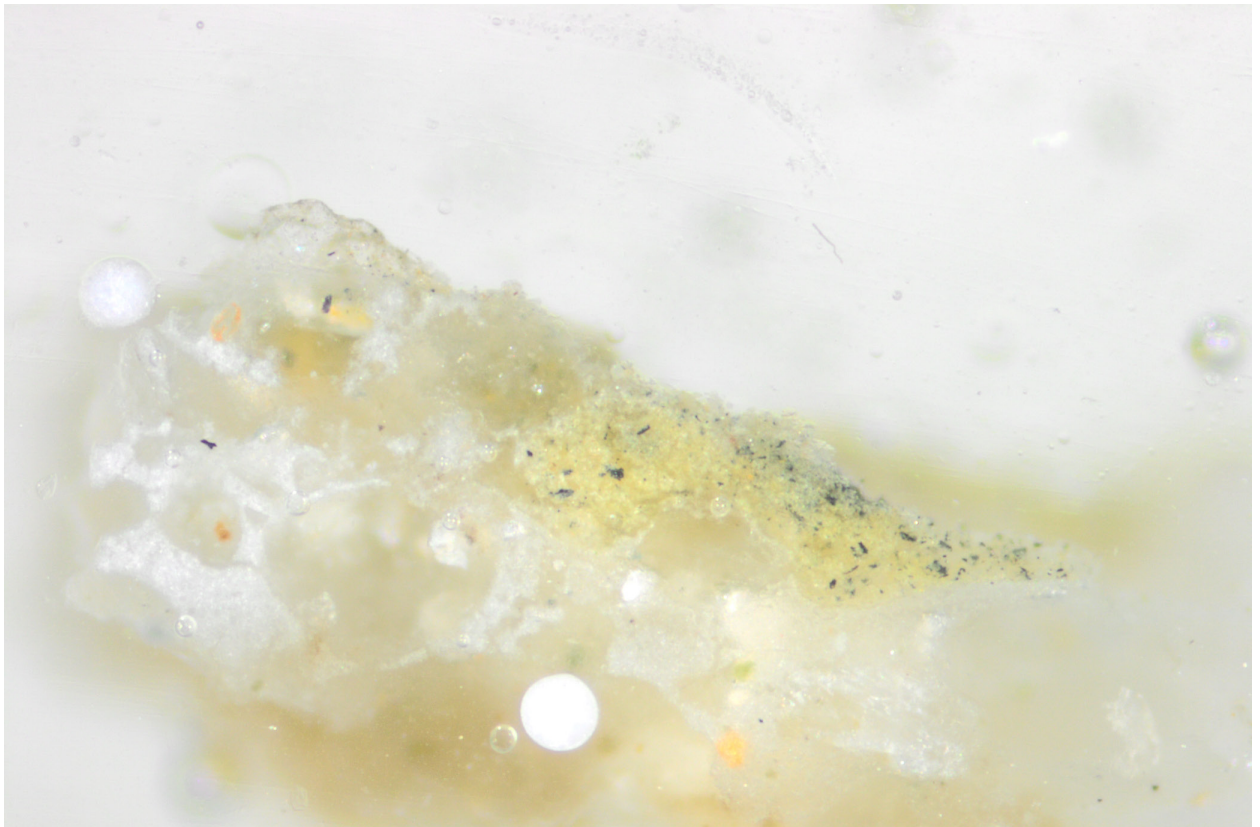


Widmo	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Total
Widmo 1	-	2.2	9.0	-	-	1.1	20.3	67.4	100.0
Widmo 2	-	3.2	13.5	5.0	-	-	41.9	36.4	100.0
Widmo 3	2.0	-	7.3	7.8	1.0	1.0	25.2	55.8	100.0
Widmo 4	-	-	7.9	7.2	-	1.4	40.2	43.3	100.0

Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku wapienno-piaskowego; widoczne liczne spękania wewnątrz warstwy, co świadczy o wysokim stopniu jej degradacji; w górnej części widoczna luźniej związana cienka warstwa biała – uzupełnienie? Obszar 1. Widmo 1. Interpretacja: węglan wapnia zanieczyszczony magnezem, niewielka ilość siarki pochodząca od gipsu lub zasolenia.
2	różowy	warstwa malarska zbita, granica z warstwą spodnią ostra, co świadczy o technice al secco; zbudowana z kremowego tła i licznych drobnych ziaren czerwonych oraz dużych fragmentów czarnych – czerni roślinnej Widmo 2 i 3. Interpretacja: węglan wapnia, czern roślinna, czerwień żelazowa pochodzenia ziemnego. Niewielkie zasolenie NaCl oraz być może siarczanami (gips?).
3	czerwony	warstwa malarska podobna do spodniej, ale z mniejszą ilością ziaren kremowych Widmo 3. Interpretacja: węglan wapnia, czern roślinna, czerwień żelazowa pochodzenia ziemnego zanieczyszczona związkami tytanu. Niewielkie zasolenie NaCl oraz być może siarczanami (gips?).

Próbka nr XIII. Tynk- próbka podobna do próbki X.

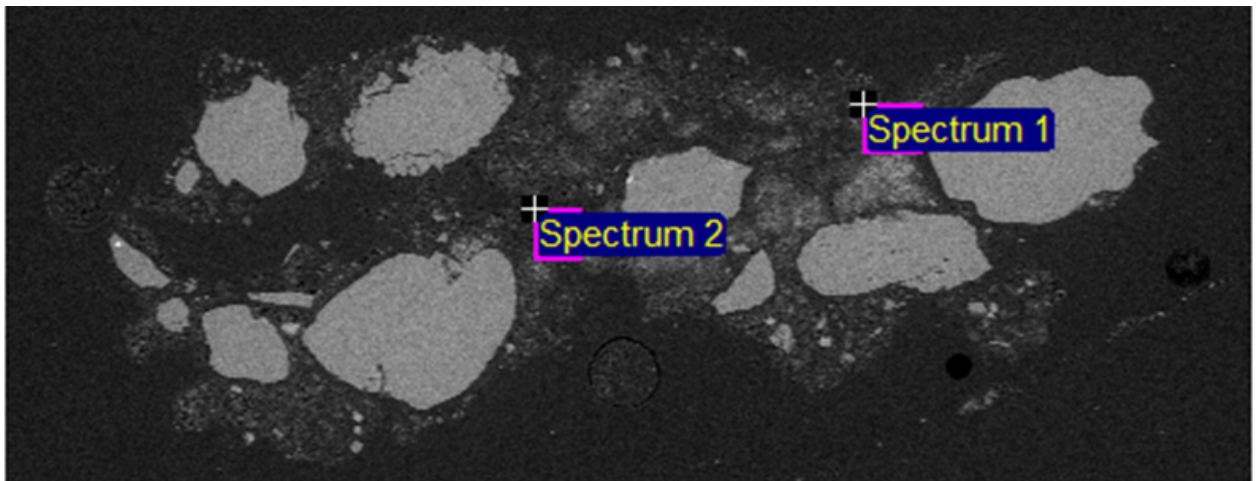


Fotografia miejsca pobrania próbki.

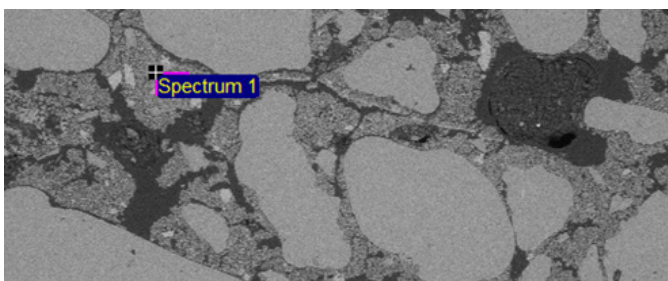


Fotografia przekroju poprzecznego próbki, powiększenie 40x. Cyframi oznaczono kolejne warstwy.

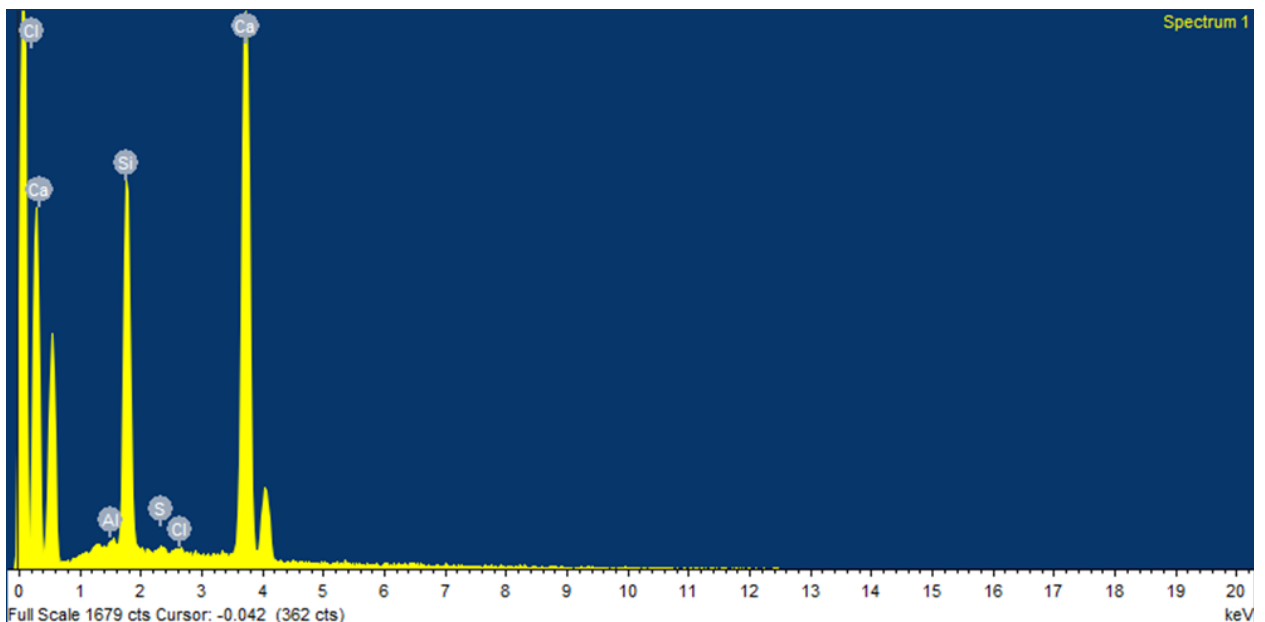
Skład pierwiastkowy (SEM-EDS)



Widmo	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Total
Widmo 1	-	2.8	24.2	36.4	1.9	1.1	32.7	1.0	100.0
Widmo 2	0.7	1.2	30.1	29.4	3.0	-	34.4	1.2	100.0



Al ₂ O ₃	0.7
SiO ₂	37.6
SO ₃	1.2
Cl	0.4
CaO	60.2



Opis stratygrafii

Nr	Kolor	Opis warstwy
1	biały	fragment tynku wapienno-piaskowego z dużą ilością gipsu o pochodzeniu wtórnym (sulfatyzacja tynku) Widmo 2. Interpretacja: węgiel wapnia z dużym udziałem gipsu.
2	żółtoszary	warstwa malarska zbudowana z drobnych ziaren żółtych i czarnych Widmo 1. Interpretacja: gips z węglanem wapnia, żółcień żelazowa pochodzenia ziemnego.

Podsumowanie – próbki MB/wersja robocza

Malowidło prawdopodobnie wykonane w technice freskowej; przemaalowane z zastosowaniem spoiwa wapiennego lub szkła wodnego.

W niektórych próbkach zaobserwowano wyraźnie wyższe wartości krzemu na granicy oryginał-warstwa wtórna/powietrze.

Malowidło silnie zasolone. Wyraźnie widoczny jest proces wtórnego tworzenia się gipsu w warstwie tynku wapiennego na styku spoiwo/wypełniacz. Rosnące w tych miejscach igły gipsu prowadzą do utraty kohezji tynku. Masa spoiwa nie przylega do ziaren piasku (patrz próbka VIII) – stąd tynk się kruszy. W próbkach badanych pod kątem zasolenia wyraźnie wysokie są wartości zmierzone dla siarczanów; ponadto podwyższone wartości odnotowano dla azotanów i chlorków.

Gips powstaje w warstwach wyższych, w niższych spoiwo tynku ma charakter bardziej węglanowy. Nie jest jasne czy proces sulfatyzacji tynku przebiega jedynie pod wpływem zanieczyszczeń powietrza czy też w warstwach wtórnych zastosowano dodatek gipsu. W dużej mierze wydaje się, że można przypisać zmiany niekorzystnym warunkom. Próbki pokryte są warstwą czarną o różnej grubości. Warstwa ma charakter tłusty, ale nie stwierdzono obecności tłustego spoiwa. Wskazuje to na sadzę i zabrudzenia powierzchniowe silnie związane z podłożem za pomocą gipsu (próbki: c, . W warstwie czarnej prócz węgla (czern węgłowa) stwierdzono występowanie gipsu. Byłby to argument za tym, że proces niszczenia zachodzi pod wpływem tlenków siarki zawartych w powietrzu.

Pierwotnie zastosowane pigmenty to: smalta, ziemia zielona, żółcień żelazowa, czerwień żelazowa, czern roślinna, węglan wapnia, być może ślad bieli ołowiowej lub minii, cynober.

Pigmenty wtórne: biel cynkowa, biel barytowa, być może biel tytanowa (? w próbce w której stwierdzono biel tytanową występuje siarczan baru; pik tytanu i baru leżą bardzo blisko siebie i mogą się nakładać, stąd należałoby przeprowadzić analizę innymi technikami, np. sonda WDS), czerwień żelazowa, żółcień żelazowa, zieleń szwajfurcka, cynober,

Z uwagi na zastosowanie bieli barytowej warstwę należałoby datować na po 1830 r. Jeśli obecność tytanu się potwierdzi, należałoby przesunąć datowanie na po 1920 r.

W próbkach II oraz c zidentyfikowano śladowe ilości cynku w warstwie malarskiej uznanej za oryginalną. Może być to naturalne zanieczyszczenie i nie musi to świadczyć o zastosowaniu bieli cynkowej produkowanej po 1780 r.