

Badania próbek pobranych z dwóch plafonów
z kościoła pw. Św. Św. Piotra i Pawła na Antokolu, Wilno
pt.: *św. Piotr chodzący po wodzie,*
Zakrystia północna, tzw. Rybacka
pt.: *Ekstaza Bł. Stanisława Kazimierczyka,*
Zakrystia południowa, tzw. Kapłańska

Autor badań:
dr inż. Elżbieta Jeżewska

Warszawa, listopad 2020

WYKAZ PRÓBEK

MALOWIDŁO: *Św. Piotr chodzący po wodzie*, Zakrystia Północna, tzw. Rybacka
Wym. 285 x 190 cm

R.P.1 czerwień, szata Chrystusa, pigment;
R.P.2 błękit, płaszcz Chrystusa, pigment;
R.P.3 błękit, woda, pigment;
R.P.4 karnacja wioślarza;
R.P.5 zieleń szata wioślarza;
R.T.1 intonaco, próbka zaprawy;
R.T.2 arriccio, próbka zaprawy;

MALOWIDŁO: *Ekstaza bł. Stanisława Kazimierczyka*, Zakrystia Południowa, tzw. Kapłańska
Wym. 280 x 200 cm

K.P.1 zieleń, tło, pigment;
K.P.2 błękit, szata Matki Boskiej, pigment;
K.P.3 czerwień, szata Chrystusa, pigment;
K.P.4 karnacja Chrystusa, pigment;
K.S.4 karnacja Chrystusa, stratygrafia;
K.P.5 żółty, ugrów tło, pigment;
K.T.1 intonaco, próbka zaprawy;

METODYKA BADAŃ

I. Ustalenie budowy warstwowej w pobranych próbkach:

Próbka przeznaczona do stratygrafii została zatopiona w żywicy modyfikowanej Meliodent Rapid Repair. Następnie bok zaschniętej kostki żywicy, do którego bezpośrednio przylegała próbka została wyszlifowana papierami ściernymi o coraz mniejszej gradacji. Tak przygotowaną próbkę oglądano w kropli gliceryny za pomocą mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ 1000. Fotografie mikroskopowe wykonano za pomocą mikroskopu stereoskopowego SMZ 1000 oraz połączanego z nim aparatu cyfrowego Nikon Coolpix 8400.

II. Identyfikacji tynków dokonano na podstawie następujących obserwacji i badań:

1. Obserwacji mikroskopowej w świetle odbitym przy użyciu mikroskopu stereoskopowego PZO Mst 130 (max pow. 100x).
2. Obserwacji mikroskopowej rozmazów wodnych w świetle przechodzącym przy użyciu mikroskopu biologicznego Nikon Eclipse E200 (max pow. 400x).
3. Zachowania w kwasach (3M HCl i st. HNO₃) oraz w ługu sodowym (4M NaOH).
4. Reakcji mikrokrystalicznych i kropłowych.

ad. 4 Wykaz reakcji mikrokrystaloskopowych i kropłowych dla poszczególnych jonów nieorganicznych oraz spoiw organicznych:

Oznaczanie kationu Ca^{2+}

Po rozpuszczeniu próbki w 3M HCl, dodaniu 1,5M H_2SO_4 i lekkim ogrzaniu kropli, na brzegach krystalizują charakterystyczne igły i pęczki igieł $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Oznaczanie gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wykonuje się poprzez rekrytalizację tego związku. Próbkę rozpuszczono w 3M HCl i po lekkim ogrzaniu na brzegach kropli powstały charakterystyczne igły lub pęczki igieł o składzie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Oznaczanie kationu Fe^{3+}

Po rozpuszczeniu próbki w stężonym kwasie solnym i dodaniu kropli 1%-owego roztworu żelazocyjanku potasu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ powstaje granatowy bezpostaciowy osad żelazocyjanku żelaza III $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Oznaczanie anionu SiO_3^{2-}

Po częściowym rozpuszczeniu próbki w stężonym HNO_3 i odparowaniu do sucha dodano roztwór molibdenianu amonu $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4)$. Potwierdzeniem obecności jonów krzemianowych są rozmieszczone równomiernie w całej kropli duże ilości kryształów o motylkowatym kształcie. Określenie fosforanów w przypadku obecności krzemianów jest bardzo trudne ze względu na podobny wynik krystalizacji.

Oznaczanie kationu Fe^{2+}

Po częściowym rozpuszczeniu próbki 3M HCl i odparowaniu do sucha dodano α, α' -dwupirydył. W przypadku obecności tych jonów kropla barwi się na różowo.

III. Identyfikacja pigmentów.

Identyfikacji dokonano na podstawie następujących obserwacji i badań:

1. Obserwacji mikroskopowej w świetle odbitym przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Prolab MSZ (max pow. 45x). Fotografie mikroskopowe wykonano za pomocą mikroskopu stereoskopowego SMZ 1000 oraz połączonego z nim aparatu cyfrowego Nikon Coolpix 8400.
2. Obserwacji mikroskopowej rozmazów wodnych w świetle przechodzącym przy użyciu mikroskopu biologicznego Nikon Eclipse 50i (maks. pow. 1000x).
3. Zachowania w kwasach (3M HCl i st. HNO_3) oraz w zasadzie sodowej (4M NaOH).
4. Reakcji mikrokryształicznych i kroplowych potwierdzających obecność wybranych jonów nieorganicznych.
5. Analiza składu pierwiastkowego przy pomocy mikroskopu skaningowego JEOL IT500 LA z mikrosondą elektronową EDS (JEOL), której zakres analityczny zawarty jest w granicach od berylu (BE) do uranu (U). Badanie wykonała dr inż. Elżbieta Jeżewska.

Ad.4. Wykaz reakcji mikrokrytaloskopowych i kroplowych dla poszczególnych jonów nieorganicznych.

Identyfikacja gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wykonuje się poprzez rekrystalizację tego związku. Do próbki dodaje się kroplę 3M HCl i lekko ogrzewa, na brzegach kropli powstają charakterystyczne igły i pęczki igieł $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Oznaczanie jonów Ca^{2+}

Po rozpuszczeniu próbki w 3M HCl, dodaniu 1,5M H_2SO_4 i lekkim ogrzaniu, na brzegach kropli krystalizują charakterystyczne igły i pęczki igieł $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Oznaczanie jonów Zn^{2+}

Po rozpuszczeniu próbki w 3M HCl i odparowaniu do sucha, dodaje się po kropli 3% CH_3COOH i $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. W obecności badanego jonu powstają charakterystyczne bezbarwne kryształy $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Oznaczanie jonów Pb^{2+}

Do suchej pozostałości po rozpuszczeniu próbki w stęż. HNO_3 dodaje się kroplę 3% CH_3COOH i kroplę 0,1M wodnego roztworu KI. Wytrąca się żółty osad PbI_2 w postaci heksagonalnych błyszczących kryształów.

Oznaczanie jonów Fe^{3+}

Do suchej pozostałości po rozpuszczeniu próbki w stęż. HCl na gorąco, dodaje się kroplę 3M HCl i kroplę $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Wytrąca się charakterystyczny osad błękitu pruskiego $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Oznaczanie kationu Fe^{2+}

Po częściowym rozpuszczeniu próbki 3M HCl i odparowaniu do sucha dodano α, α' -dwupirydył. W przypadku obecności tych jonów kropla barwi się na różowo.

Oznaczanie anionu SiO_3^{2-}

Po częściowym rozpuszczeniu próbki w stężonym HNO_3 i odparowaniu do sucha dodano roztwór molibdenianu amonu $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4)$. Potwierdzeniem obecności jonów krzemianowych są rozmieszczone równomiernie w całej kropli duże ilości kryształów o motylkowatym kształcie. Określenie fosforanów w przypadku obecności krzemianów jest bardzo trudne ze względu na podobny wynik krystalizacji.

Oznaczanie jonów Hg^{2+}

Po rozpuszczeniu próbki w wodzie królewskiej (mieszanina stężonych kwasów: HCl i HNO_3 w proporcji 3:1) i odparowaniu do sucha, dodaje się kroplę wody destylowanej i po kryształku NH_4SCN i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. W obecności jonów Hg^{2+} wytrąca się ciemnoniebieski charakterystyczny osad $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

MAŁOWIDŁO: Św. Piotr chodzący po wodzie, Zakrystia Północna, tzw. Rybacka
Wym. 285 x 190 cm

Próbka nr R.P.1, czerwień, szata Chrystusa.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. W warstwie ceglastej czerwieni widoczne są skupiska białego pigmentu. Warstwa malarska spękana. Po prawej stronie fotografii widoczny okruszek ukazujący strukturę powierzchni warstwy malarskiej. Na warstwie ceglastej zaobserwowano warstwę nieco jaśniejszą, rozbieloną. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.

warstwa ceglasczerwona

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

-zaokrąglone czerwone i czerwono pomarańczowe cząstki, półprzezroczyste, o zróżnicowanych rozmiarach;

-bezbarwne ziarna ostrokrawędziste.

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, czerwień nie ulega rozpuszczeniu. Burzliwa reakcja.

Oznaczanie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

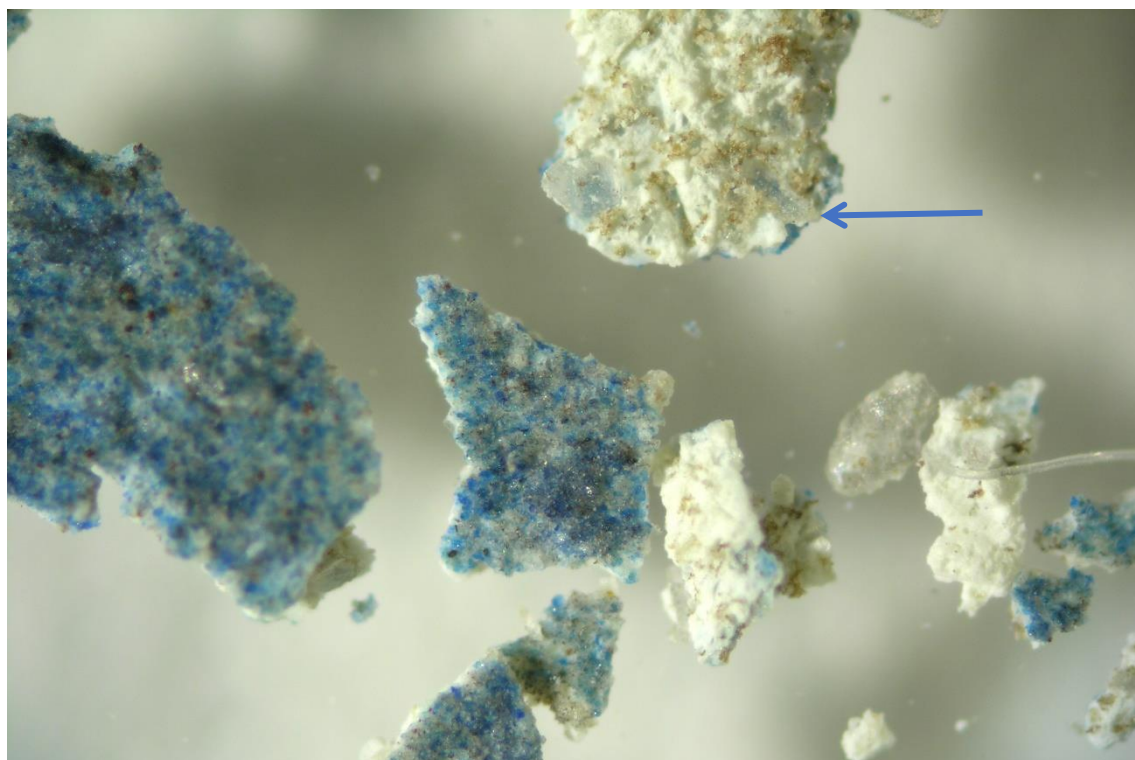
Oznaczanie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów SiO_3^{2-} - reakcja pozytywna.

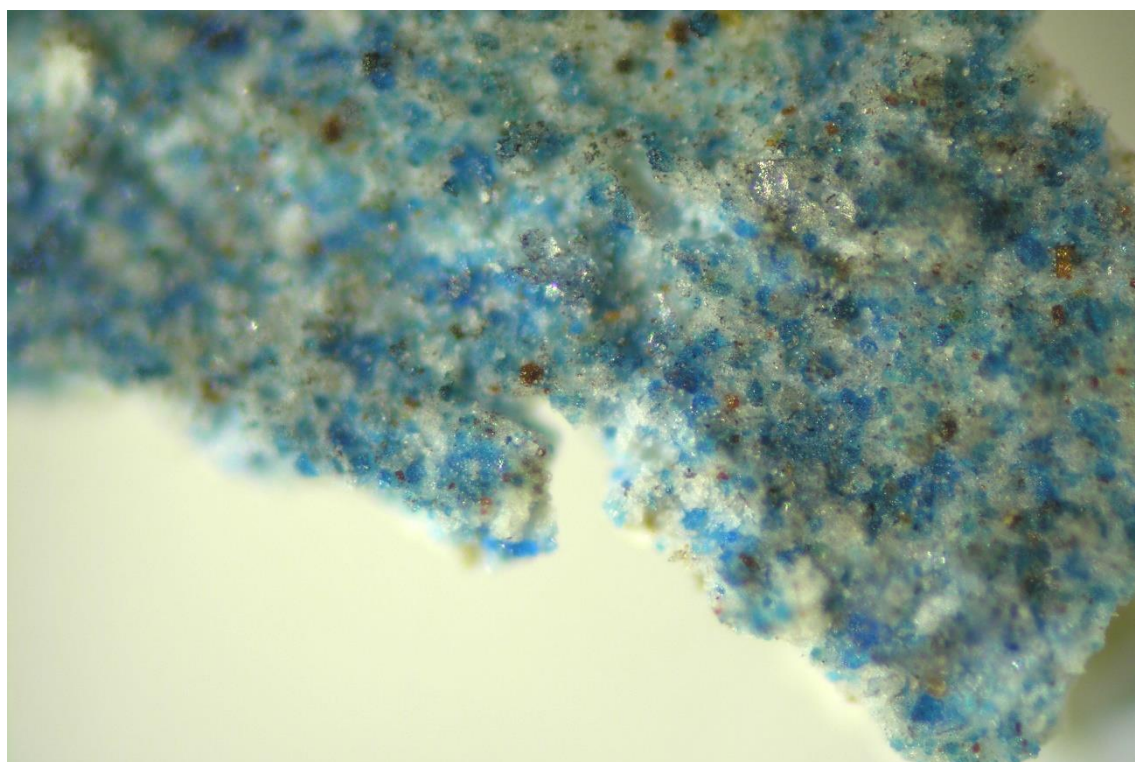
Reakcja rekryształizacji gipsu – śladowo pozytywny wynik reakcji.

Wniosek. Warstwa zawiera czerwień żelazową naturalną oraz węglan wapnia (przypuszczalnie pochodzący ze spoiwa wapiennego).

Próbka nr R.P.2, błękit, płaszcz Chrystusa.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne także fragmenty ukazujące intonaco oraz obecne w nim włókniste, bezbarwne ziarna (wskazano strzałką). Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne duże, błękitne ziarna azurytu, a także nieliczne zielone skupiska malachitu. Powiększenie x210. Fot. E. Jeżewska.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

- zielono błękitne ziarna ostrokrawędziste, duże;*
- błękitne ziarna ostrokrawędziste o muszlowym przełomie,*
- bezbabarwne ziarna zaokrąglone;*
- nieliczne ziarna zielone;*
- pojedyncze ziarno oranżowo czerwone.*

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, zielono błękitne ziarna ulegają rozpuszczeniu. Ziarna błękitne, ostrokrawędziste są odporne. W rozmazie po tej próbie widoczne są także ziarna czerwone. Burzliwa reakcja.

Oznaczenie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna o małej intensywności.

Oznaczenie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczenie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczenie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna o dużej intensywności.

Oznaczenie jonów Cu^{2+} - reakcja pozytywna o dużej intensywności.

Reakcja z płynem Lugola - zaobserwowano intensywne wybarwienie białego spoiwa pomiędzy błękitnymi ziarnami.

Wniosek. Warstwa zawiera azuryt naturalny, smaltę i węglan wapnia. W reakcji z płynem Lugola stwierdzono obecność substancji organicznej dającej ciemnoróżowe zabarwienie. Taki wynik tej reakcji nie jest specyficzny ponieważ w podobny sposób reaguje większa grupa wielkocząsteczkowych związków organicznych (np. dekstryna, poli(alkohol winylu), poli(octan winylu)). Zaleca się dalszą identyfikację tej substancji jedną z metod analiz instrumentalnych (np FTIR).

Próbka nr R.P.3, błękit z wody.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Po prawej stronie widoczny okruszek ukazujący strukturę powierzchni warstwy malarskiej. Warstwa jest pociemniała, poszarzała, widoczne pojedyncze ziarna błękitu. Jak pokazuje lewa strona fotografii warstwa zieleni jest intensywniejsza i zawiera większe skupiska błękitno zielone. W obrębie warstwy intonaco widoczne podłużne, bezbarwne ziarna. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

- żółto oliwkowe, zaokrąglone ziarna;*
- ostrokrawędziste ziarna błękitne;*
- bezbabarwne ziarna ostrokrawędziste;*
- ziarna zielono błękitne, nieliczne.*

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, zielen, ani błękit nie ulega rozpuszczeniu. W kropli pozostaje szklista powłoczka nawarstwień.

Oznaczanie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna o dużej intensywności.

Oznaczenie jonów Fe^{2+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów SiO_3^{2-} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna o dużej intensywności.

Rekrystalizacja gipsu o nieznaczonej intensywności.

Oznaczanie jonów Cu^{2+} - reakcja negatywna.

Wykonano także próbę rozpuszczalności w 3M HCl bezbarwnych ziaren występujących w intonaco. Ziarna nie ulegają widocznej zmianie. Reakcja rekrystalizacji gipsu pozytywna.

Wniosek. Warstwa zielona zawiera ziemię zieloną, smaltę oraz węglan wapnia. W warstwie intonaco stwierdzono obecność dużych ziaren gipsu.

Próbka nr R.P.4, karnacja wioślarza.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne drobne skupiska żywej czerwieni. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

- zaokrąglone ziarna żółte, półprzezrzyste;
- czerwone ziarna półprzezrzyste;
- ziarna zielone, zaokrąglone, nieliczne;
- ziarna błękitne, ostrokrawędziste, nieliczne;
- czarne, ostrokrawędziste ziarna występujące nielicznie.

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, większość próbki ulega rozpuszczeniu
czerwień nie ulega rozpuszczeniu.

Oznaczanie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

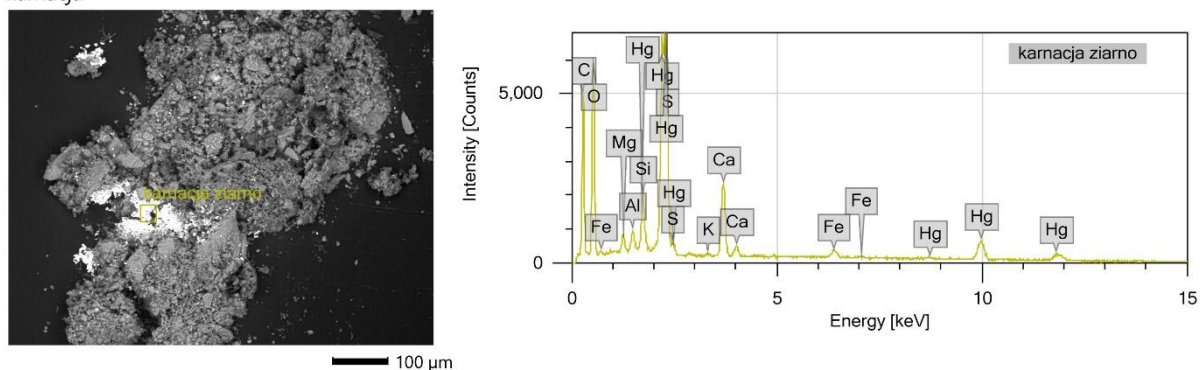
Oznaczanie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów SiO_3^{2-} - reakcja pozytywna.

Wykonano także analizę SEM-EDS na czerwonych skupiskach:

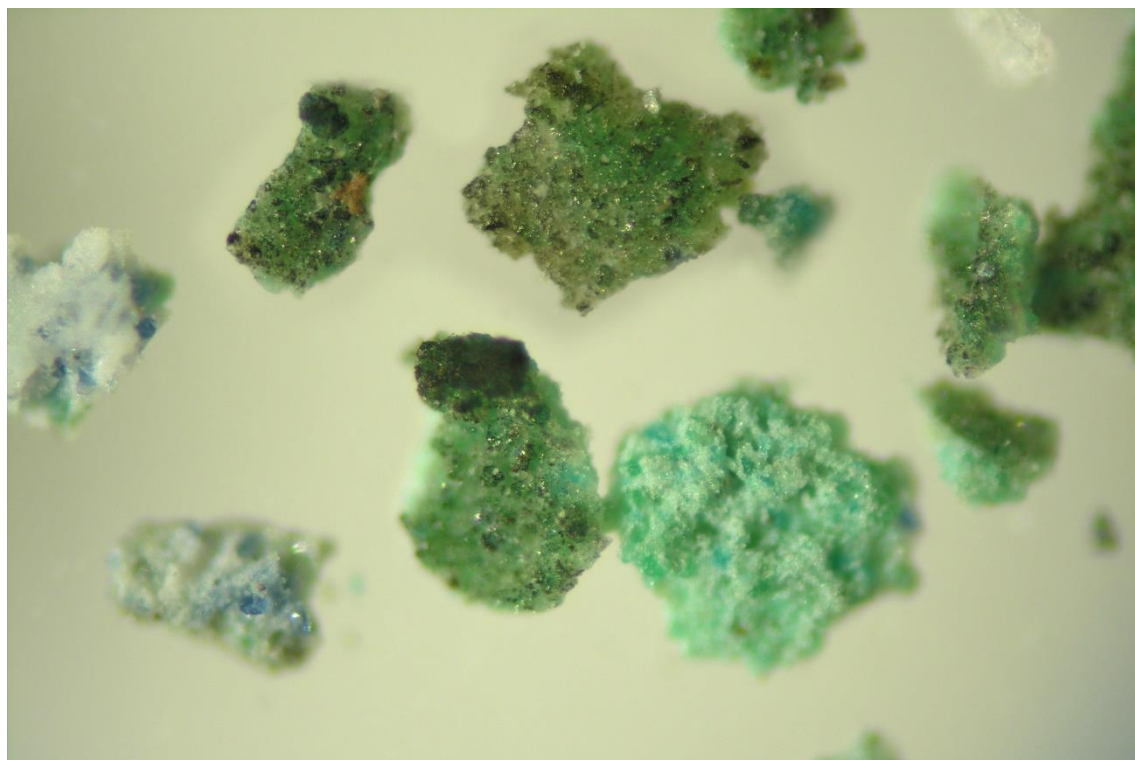
karnacja



Wygląd próbki w świetle elektronów wstecznie rozproszonych SEM-BSE (po lewej) i widmo EDS (po prawej) czerwonego skupiska. Fot. E. Jeżewska.

Wniosek. Warstwa zawiera węglan wapnia, czerwień i żółcień żelazową naturalne, oraz niewielki dodatek cynobru. W warstwie stwierdzono także pewną niewielką ilość smalty, ziemi zielonej i czerni roślinnej.

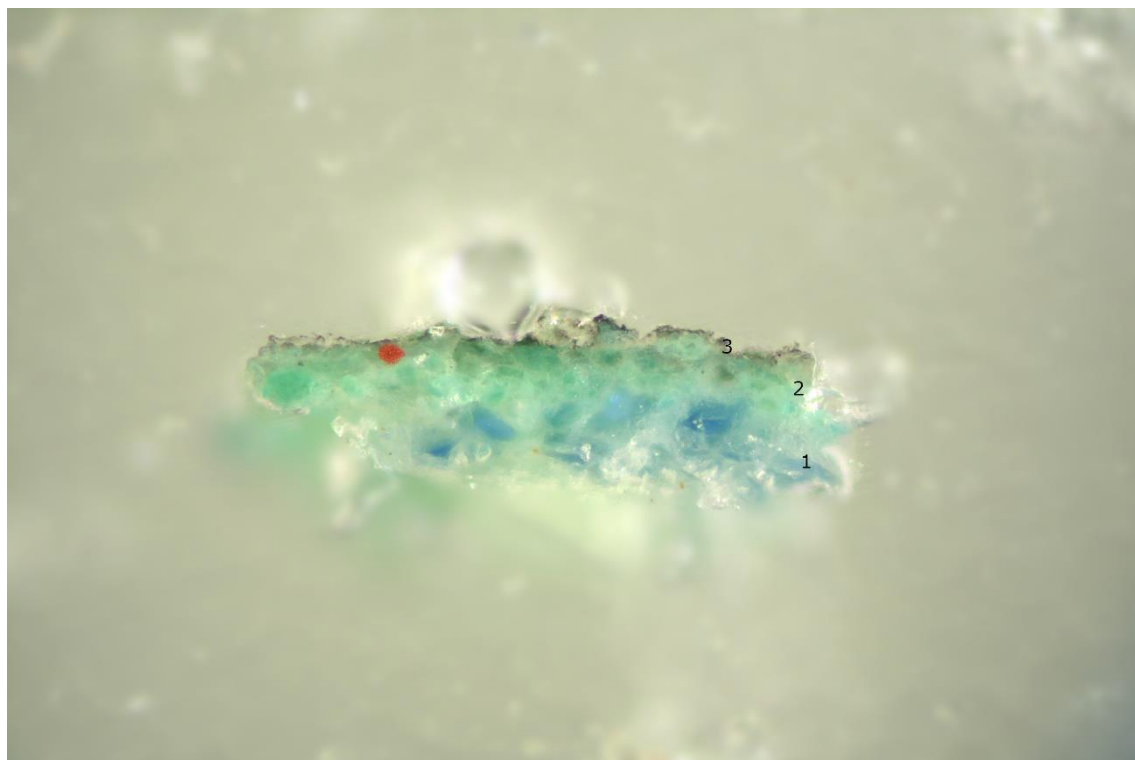
Próbka nr R.P.5, zielen szata wioślarza.



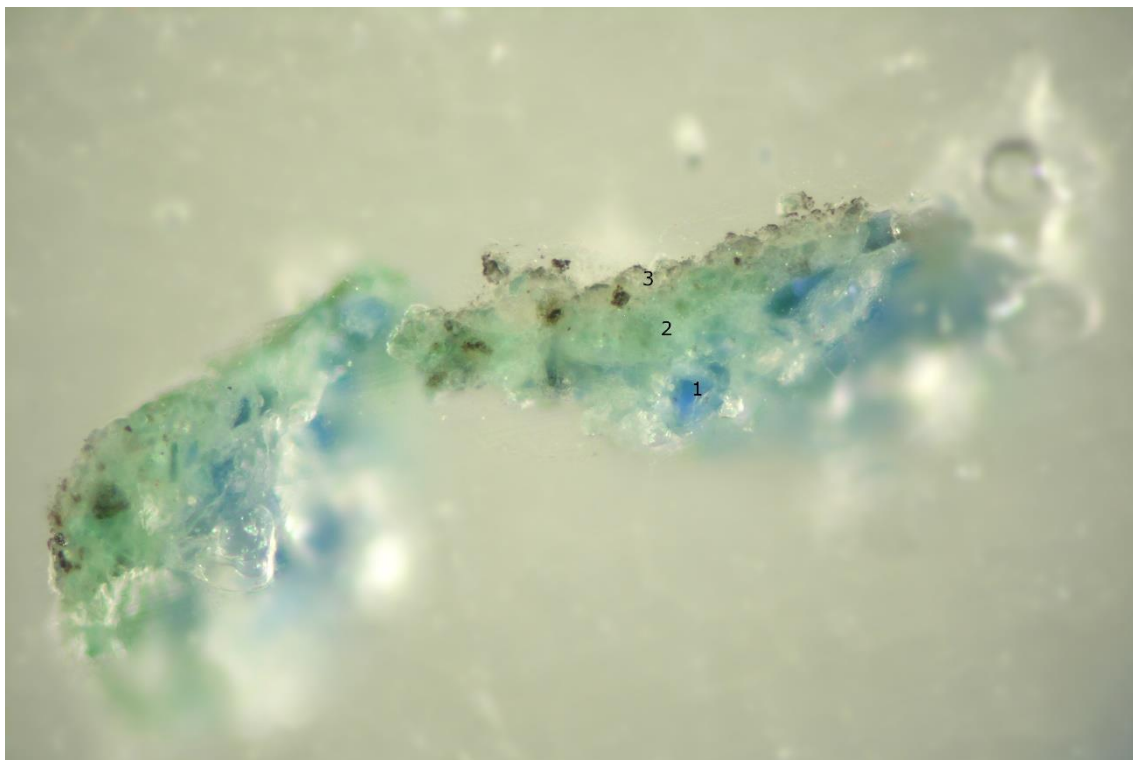
Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne fragmenty pochodzące z partii wody (?) zawierające błękit oraz intensywnie zielone fragmenty pochodzące z partii szaty. Ciemniejsze fragmenty próbki obrazują ciemniejszą powierzchnię warstwy malarskiej. Powiększenie x210. Fot. E. Jeżewska.

STRATYGRAFIA

Lp.	Opis warstwy	Grubość warstwy [mm]
3	Cienka, czarna warstwa zabrudzeń powierzchniowych.	<0,007
2	Warstwa zielona. Zaobserwowano duże ziarna błękitno zielone, ale także pojedyncze skupiska czerwonego pigmentu.	0,028 – 0,042
1	Warstwa błękitna, zawiera duże, ostrokrawędziste, błękitne ziarna.	0,035



Mikrofotografia przekroju stratygraficznego próbki. Powiększenie x420. Fot. E. Jeżewska.



Mikrofotografia przekroju stratygraficznego próbki. Powiększenie x420. Fot. E. Jeżewska.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

- ostrokrawędziste, błękitne ziarna;
- zielono błękitne ziarna, częściowo zaokrąglone.

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, zieleń ulega rozpuszczeniu. Błękit jest odporny.

Oznaczenie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna o małej intensywności.

Oznaczenie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczenie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczenie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna o dużej intensywności.

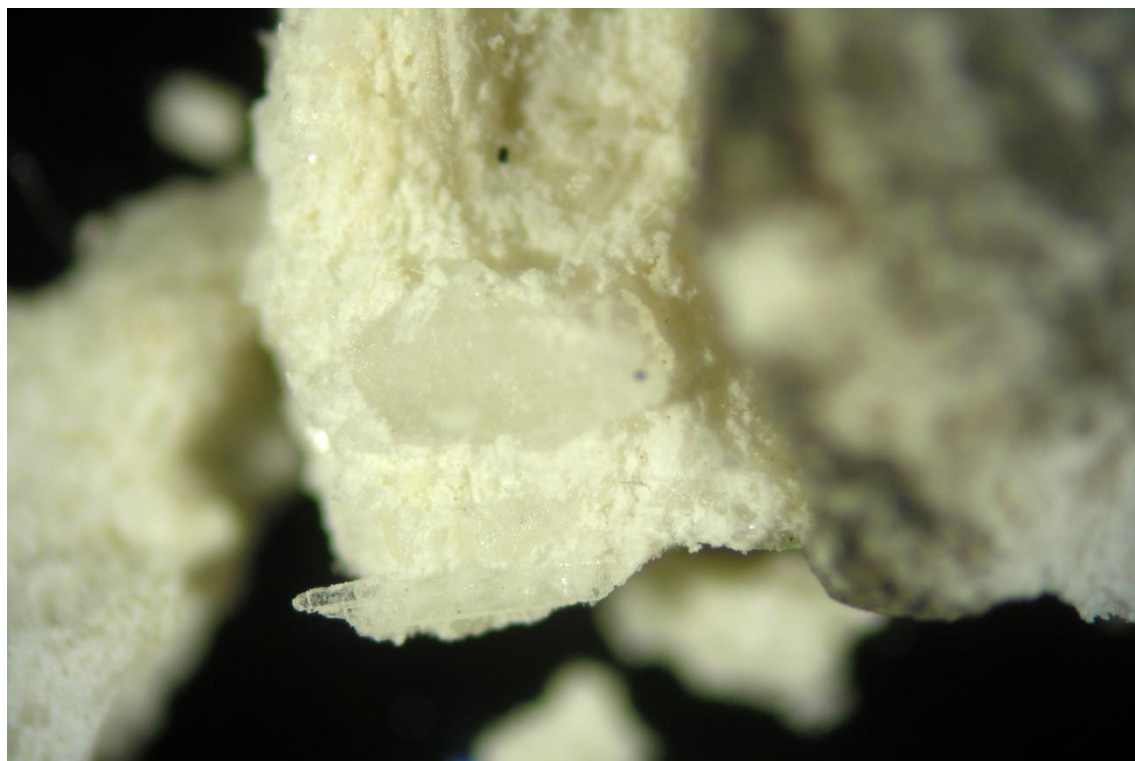
Oznaczenie jonów Cu^{2+} - reakcja pozytywna o dużej intensywności.

Wniosek. Warstwa zawiera malachit naturalny i węglan wapnia. Błękit widoczny w rozmazie, i pochodzący z warstwy nr 1, to smalta.

Próbka nr R.T.1, intonaco, próbka zaprawy.

Opis mikroskopowy próbki.

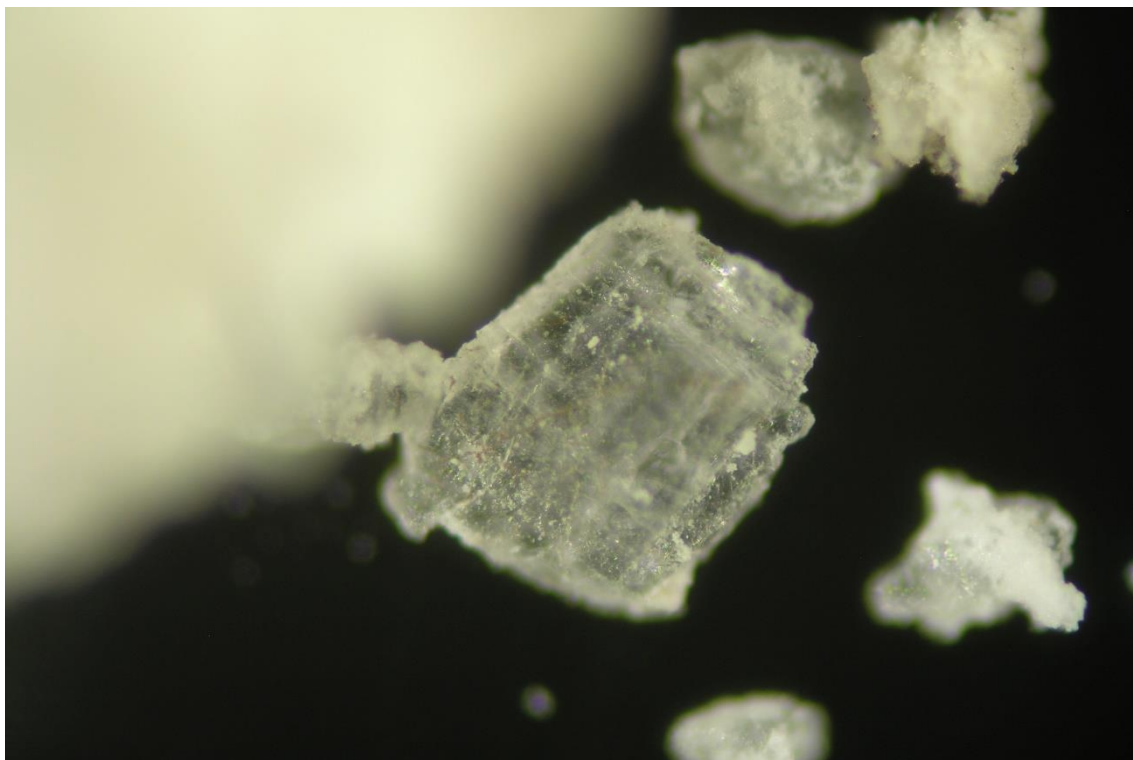
Próbka o barwie białej, mikrokrystaliczna, porowata. W masie spoiwa zaobserwowano liczne bezbarwne ziarna, większość z nich o pokroju słupkowym, bezbarwne.



Mikrofotografia powierzchni próbki w świetle odbitym. Widoczne podłużne, bezbarwne ziarno. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.



Mikrofotografia powierzchni próbki w świetle odbitym. Widoczne podłużne, bezbarwne ziarna o pokroju słupkowym. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne bezbarwne ziarno o pokroju tabliczkowym. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.

Reakcje mikrochemiczne.

W 3M HCl spoiwo próbki ulega burzliwemu rozpuszczeniu z wydzielaniem pęcherzyków gazu. W przejrzystej kropli widoczne są luźne ziarna o włóknistym, tabliczkowym i słupkowym pokroju. Reakcja rekrytalizacji gipsu pozytywna o dużej intensywności. Oznaczanie jonów wapnia również daje reakcję pozytywną o dużej intensywności. Reakcja na jony krzemianowe negatywna. Oznaczanie jonów żelaza (III) daje reakcję pozytywną o średniej intensywności. Reakcja z płynem Lugola pozytywna, zaobserwowano bordowe zabarwienie warstwy intonaco.

Wniosek. Tynk o spoiwie wapiennym z wypełniaczem w postaci ziaren gipsowych. Podczas reakcji z płynem Lugola stwierdzono zabarwienie sugerujące przesycenie substancją organiczną. Ten wynik reakcji nie jest specyficzny (podobnie reagują np. dekstryna i poli(octan winylu)) dlatego zaleca się dalszą identyfikację tej substancji przy pomocy analizy instrumentalnej np. FTIR.

Spoiwo o budowie mikrokryształicznej dobrze przylegające do wypełniacza, bazalne, wapienno-gipsowe. Tekstura zbita. Główny składnik wypełniacza stanowią ziarna gipsowe we frakcji piaskowej (dolna granica 0,05-1mm). Pojedyncze ziarna gipsowe pięknie wykształcone w postaci podłużnych ziaren (pokrój słupkowy) o połysku szklistym i diamentowym. O małej twardości (około 2 w Skali Mohsa) – łatwo ulega rozkruszeniu pod naciskiem szklanego ostrza. Wypełniacz gipsowy stanowi około 75% badanej próbki, spoiwa jest bardzo mało (max ok 25%). Pozytywną reakcję na obecność jonów żelazowych przypuszczalnie można wiązać z obecnością zanieczyszczeń wypełniacza.

Próbka nr R.T.2, arriccio, próbka zaprawy.

Opis mikroskopowy próbki.

Tynk o spoiwie barwy białej, mikrokryształicznym. Wypełniacz w postaci zaokrąglonych ziaren kwarcowych.

Reakcje mikrochemiczne.

W 3M HCl spoiwo próbki ulega burzliwemu rozpuszczeniu z wydzielaniem pęcherzyków gazu. W przejrzystej kropli widoczne są luźne ziarna kwarcowe ale także ziarna o pokroju słupkowym i tabliczkowym. Reakcja rekrytalizacji gipsu pozytywna o średniej intensywności. Oznaczanie jonów wapnia również daje reakcję pozytywną o dużej intensywności. Reakcja na jony krzemianowe negatywna. Oznaczanie jonów żelaza (III) daje reakcję pozytywną o średniej intensywności, a jonów żelaza (II) pozytywną o małej intensywności.

Reakcja z płynem Lugola pozytywna, zaobserwowano bordowe zabarwienie warstwy tynku spodniego.

Wniosek. Tynk spodni wykonano w oparciu o spoiwo wapienne lub wapienne z niewielką domieszką spoiwa gipsowego. Wypełniacz o strukturze piaskowej oparty jest na kwarcu, jednak najprawdopodobniej zawiera także ziarna stwierdzone w intonaco – gipsowe.

Podczas reakcji z płynem Lugola stwierdzono zabarwienie sugerujące przesycenie substancją organiczną. Ten wynik reakcji nie jest specyficzny (podobnie reagują np. dekstryna i polioctan winylu) dlatego zaleca się dalszą identyfikację tej substancji przy pomocy analizy instrumentalnej np. FTIR.



MAŁOWIDŁO: *Ekstaza bł. Stanisława Kazimierczyka, Zakrystia Południowa, tzw. Kapłańska*
Wym. 280 x 200 cm

Próbka nr K.P.1, zieleń z tła.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne skupiska zielono błękitnego pigmentu, a także przybrudzona powierzchnia warstwy malarskiej (lewa strona fotografii). Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

- zaokrąglone oliwkowo zielone ziarna;
- nieliczne skupiska żółcieni, półprzezrzyste ziarna;
- ziarna bezbarwne.

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, zieleń nie ulega rozpuszczeniu. Spora część próbki pozostaje nierozpuszczona.

Oznaczanie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna o dużej intensywności.

Oznaczenie jonów Fe^{2+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów SiO_3^{2-} - reakcja pozytywna.

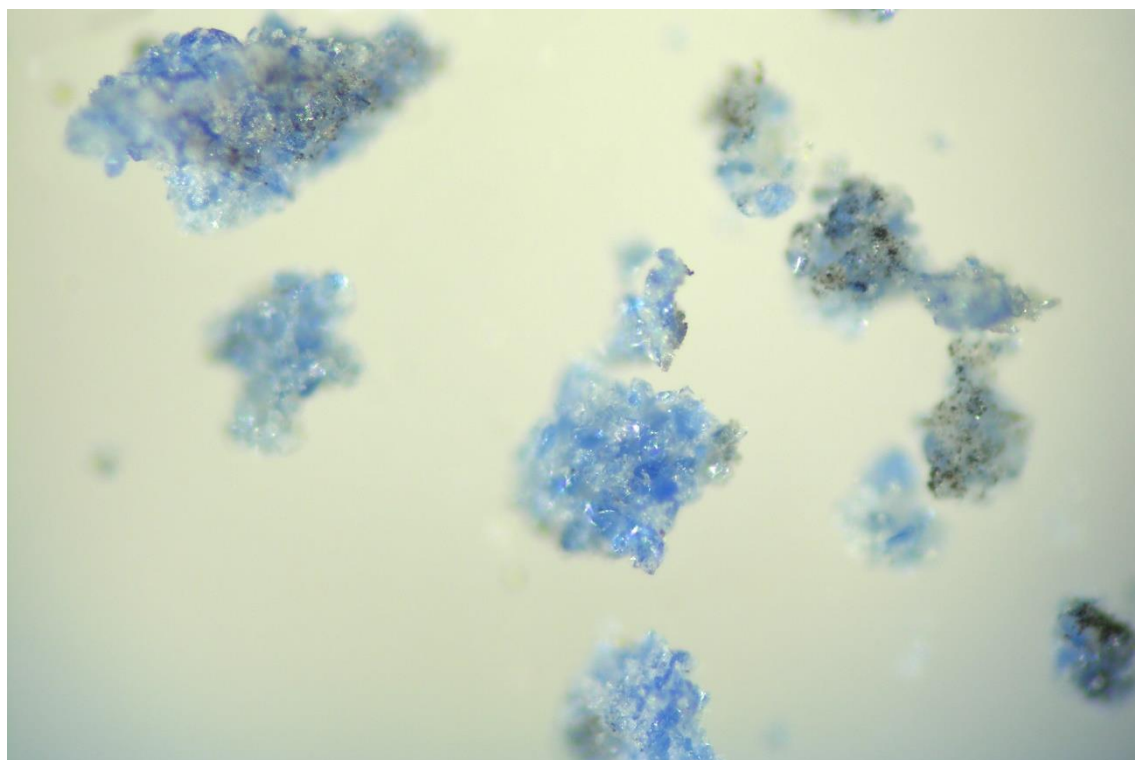
Oznaczanie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

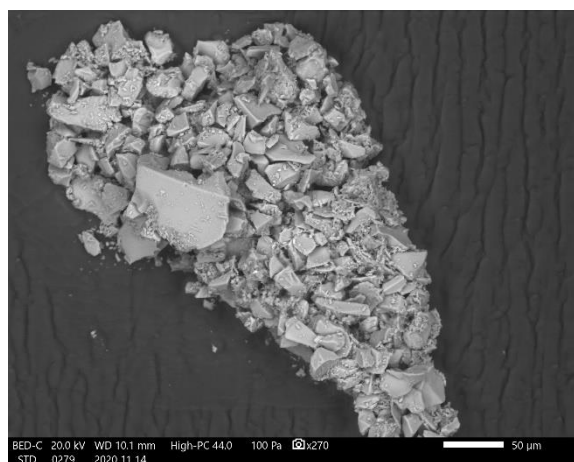
Oznaczanie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna o małej intensywności.

Wniosek. Warstwa zielona zawiera ziemię zieloną, niewielką ilość żółcieni żelazowej naturalnej oraz w niewielkiej ilości węglan wapnia.

Próbka nr K.P.2, błękit, szata Matki Boskiej.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym, widoczne duże, szkliste ziarna o jasnobłękitnej barwie. Powiększenie x210. Fot. E. Jeżewska.



Wygląd próbki w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (SEM-BSE). Widoczne duże, ostrokrawędziste ziarna.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

- ostrokrawędziste ziarna o jasno błękitnej barwie i niekiedy muszlowym przełomie;*
- ziarna bezbarwne o różnych rozmiarach.*

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, błękit nie ulega rozpuszczeniu.
st. HNO_3 – j.w.

Oznaczanie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

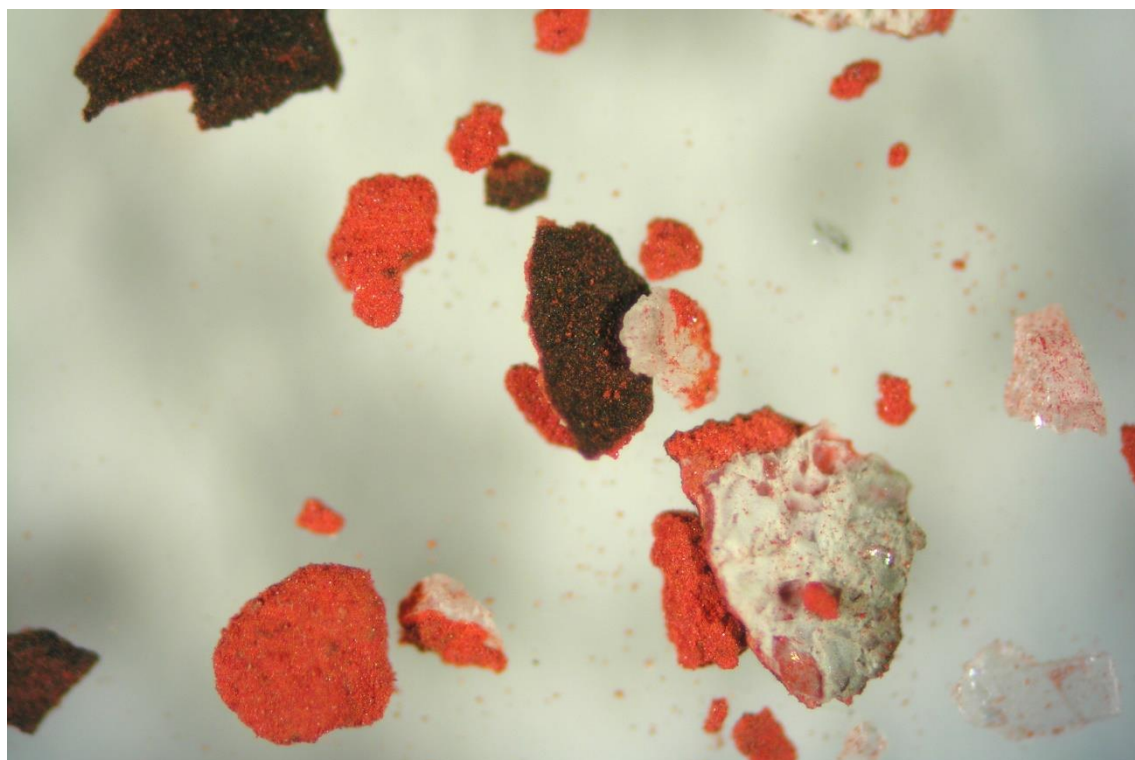
Oznaczanie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna o niewielkiej intensywności.

Reakcja z płynem Lugola - negatywna.

Wniosek. Warstwa błękitna zawiera smaltę i nieznaczną ilość węgla wapnia.

Próbka nr K.P.3, czerwień, szata Chrystusa.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne pociemnienie warstwy od strony powierzchni warstwy malarskiej. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

- ostrokrawędziste, krwisto czerwone ziarna z czarnymi krawędziami;*
- nieliczne ziarna bezbarwne.*

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, błękit nie ulega rozpuszczeniu.
st. HNO_3 – j.w.

Oznaczanie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna o nieznacznej intensywności.

Oznaczanie jonów Hg^{2+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna o nieznacznej intensywności.

Wniosek. Warstwa błękitna zawiera cynober naturalny i ślady węglanu wapnia.

Próbka nr K.P.4, karnacja Chrystusa.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne zabrudzenie powierzchni warstwy malarskiej. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

- zaokrąglone, żółte, półprzezroczyste ziarna;
- zaokrąglone zielono oliwkowe ziarna;
- zaokrąglone, półprzezroczyste, czerwone ziarna;
- ziarna ostrokrawędziste, krwisto czerwone, z czerwonymi krawędziami.

W 3M HCl z próbki wydzielają się pęcherzyki gazu, większość próbki ulega rozpuszczeniu
czerwień, żółcień i zieleń nie ulegają rozpuszczeniu.

Oznaczanie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów Hg^{2+} - reakcja negatywna.

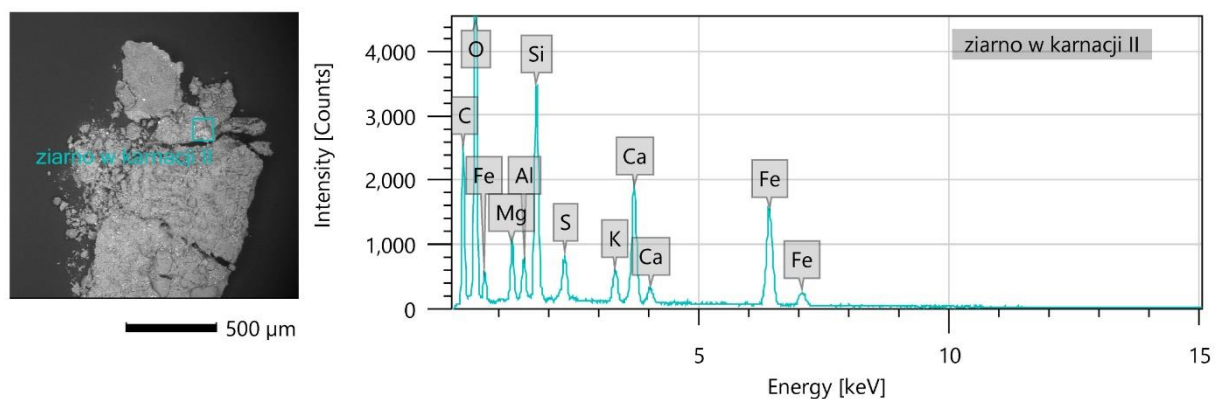
Oznaczanie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczanie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna.

Oznaczanie jonów SiO_3^{2-} - reakcja pozytywna.

Analiza SEM-EDS ziaren:



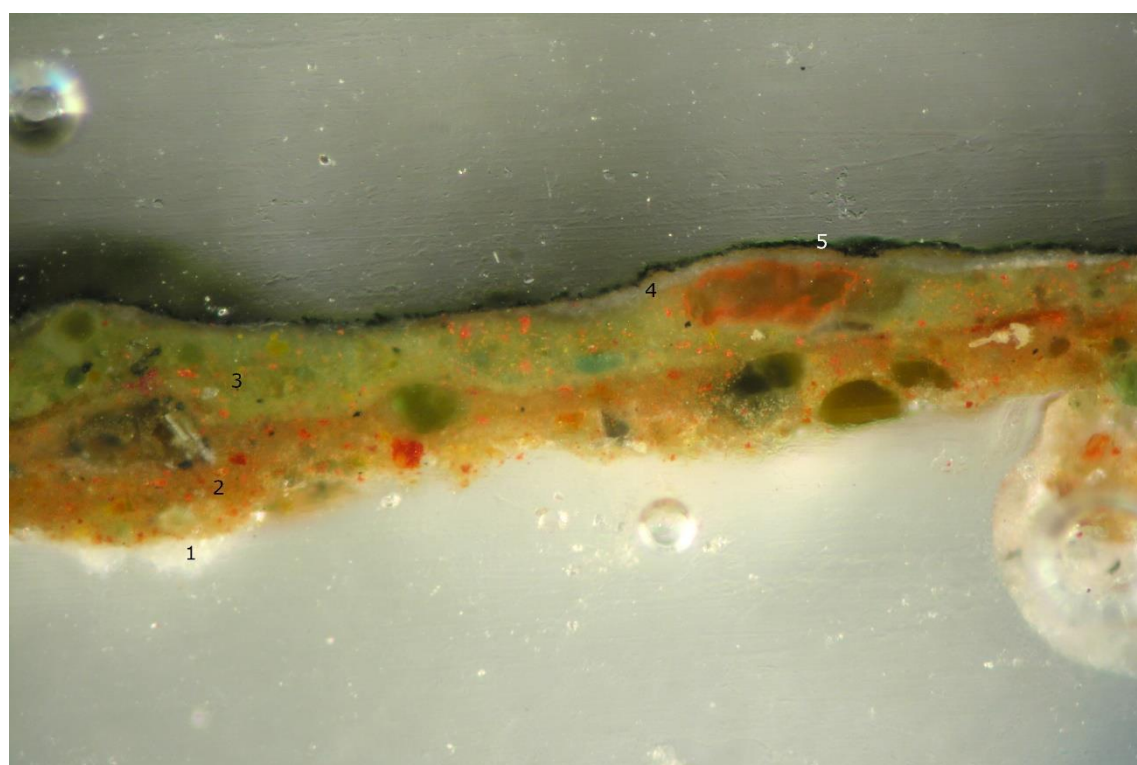
Wygląd próbki w świetle elektronów wstecznie rozproszonych SEM-BSE (po lewej) oraz widmo z analizy EDS jaśniej świecących punktów (po prawej).

Wniosek. Warstwa składająca się z dwóch pokładów (jak wskazuje próbka K.S.4) zawiera węglan wapnia, czerwień i żółcień żelazową naturalne, ziemię zieloną oraz cynober naturalny. W warstwie stwierdzono także pewną ilość gipsu.

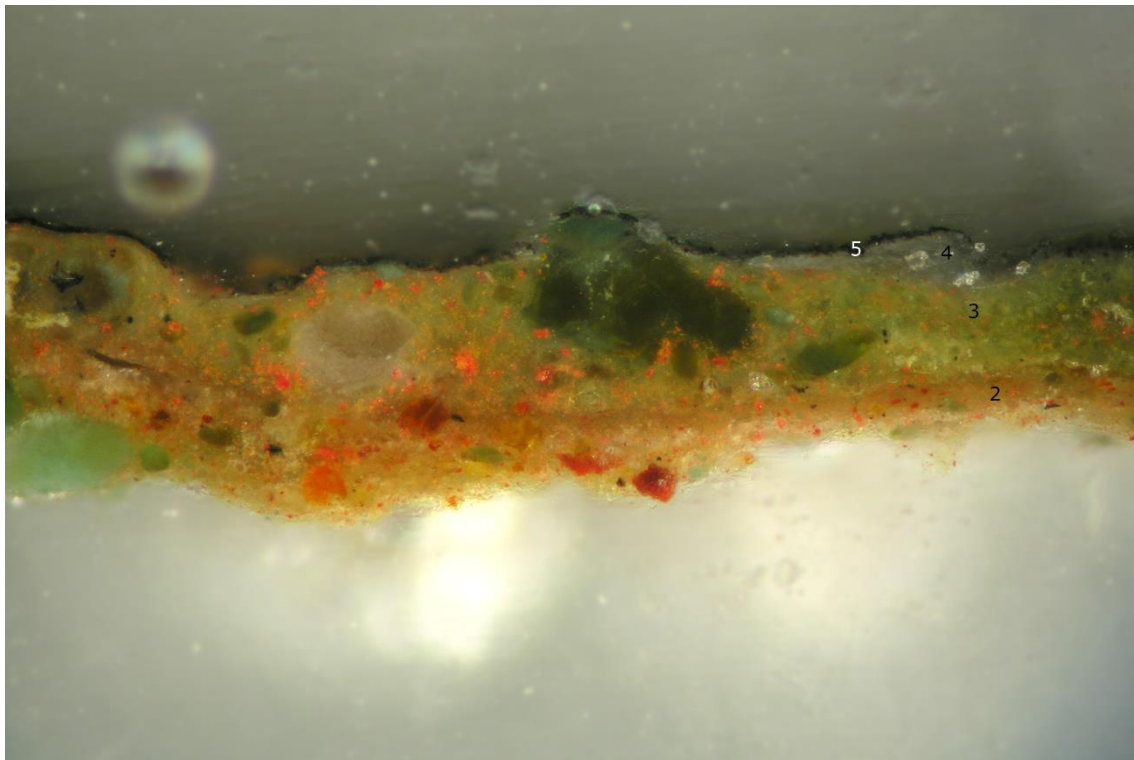
Próbka nr K.S.4, karnacja Chrystusa.

STRATYGRAFIA

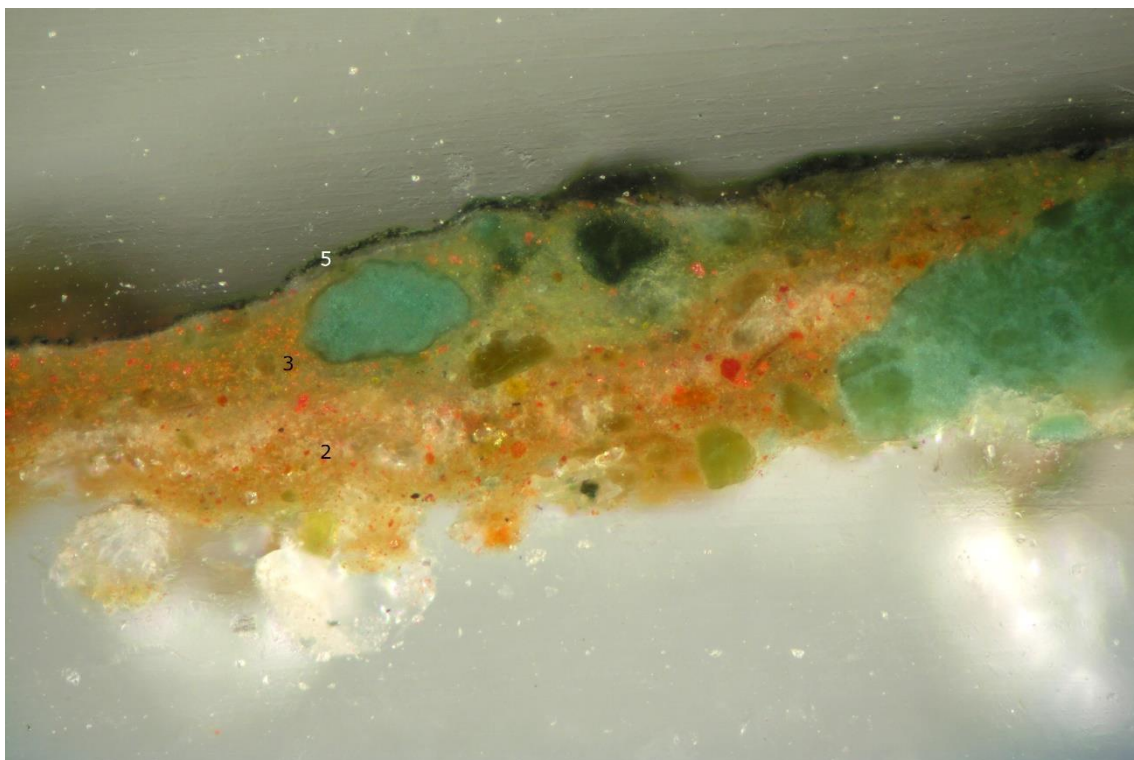
Lp.	Opis warstwy	Grubość warstwy [mm]
7	Cienka, czarna warstwa zabrudzeń powierzchniowych.	<0,007
6	Warstwa żółto pomarańczowa, występuje tylko na części próbki.	do 0,063
5	Cienka, czarna warstwa zabrudzeń powierzchniowych.	do 0,007
4	Warstwa biała.	0,007
3	Warstwa zielona, widoczne ziarna czerwieni oraz duże, zaokrąglone zielone.	0,035 – 0,070
2	Warstwa oranżowo czerwona, widoczne intensywnie czerwone ziarna oraz zaokrąglone ziarna zielone.	0,014 – 0,070
1	Fragment warstwy intonaco.	-



Przekrój stratygraficzny próbki w świetle odbitym. Powiększenie x420. Fot. E. Jeżewska.



Przekrój stratygraficzny próbki w świetle odbitym. Powiększenie x420. Fot. E. Jeżewska.

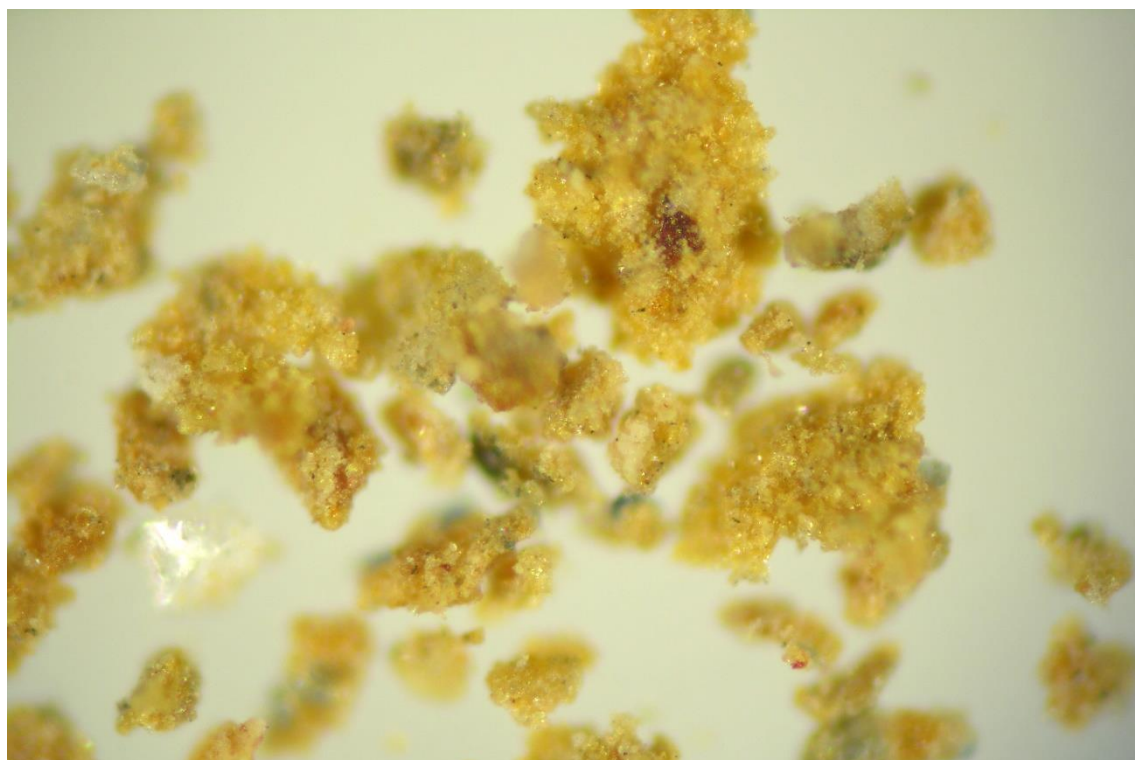


Przekrój stratygraficzny próbki w świetle odbitym. Powiększenie x420. Fot. E. Jeżewska.

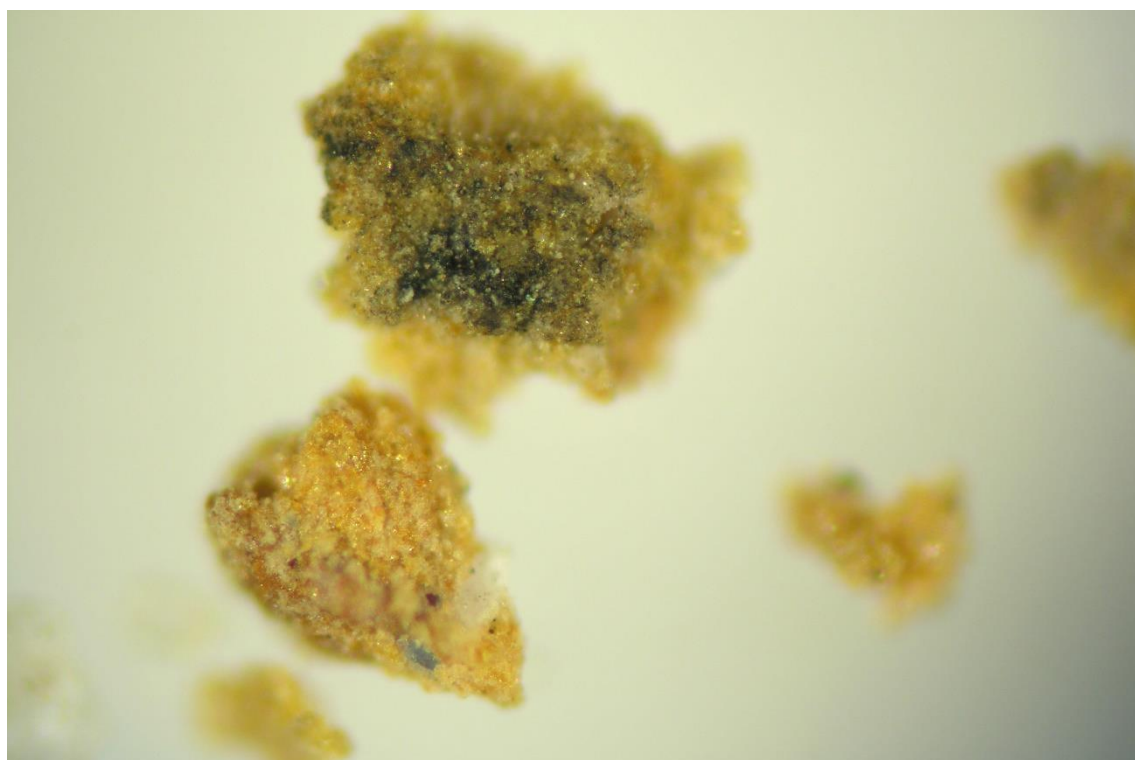


Przekrój stratygraficzny próbki w świetle odbitym. Powiększenie x420. Fot. E. Jeżewska.

Próbka nr K.P.5, żółty, ugrówce tło.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.



Mikrofotografia próbki w świetle odbitym. Widoczne czarne zabrudzenia powierzchni. Powiększenie x210. Fot. E. Jeżewska.

Wygląd rozmazu w świetle przechodzącym:

-orańżowe ziarna ostrokrawędziste;

-żółte ziarna zaokrąglone;

-ziarna bezbarwne;

-ziarna ostrokrawędziste, czarne.

W 3M HCl z próbki wydzielają się nieliczne pęcherzyki gazu, żółcień nie ulega rozpuszczeniu.

Oznaczenie jonów Fe^{3+} - reakcja pozytywna.

Oznaczenie jonów Pb^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczenie jonów Zn^{2+} - reakcja negatywna.

Oznaczenie jonów Ca^{2+} - reakcja pozytywna o dużej intensywności.

Oznaczenie jonów SiO_3^{2-} - reakcja pozytywna.

Wniosek. Warstwa zawiera żółcień żelazową naturalną.

Próbka nr K.T.1, intonaco.



Mikrofotografia powierzchni próbki w świetle odbitym. Widoczne bezbarwne, włókniste ziarna. Powiększenie x85. Fot. E. Jeżewska.

Opis mikroskopowy próbki.

Próbka tynku o barwie kremowobiałej. Spoiwo mikrokryształiczne, białe. Wypełniacz w postaci bezbarwnych ziaren o pokroju tabliczkowym i słupkowym.

Reakcje mikrochemiczne.

W 3M HCl spoiwo próbki ulega burzliwemu rozpuszczeniu z wydzielaniem pęcherzyków gazu. W przejrzystej kropli widoczne są luźne ziarna o włóknistym, tabliczkowym i słupkowym pokroju. Reakcja rekrytalizacji gipsu pozytywna o dużej intensywności. Oznaczenie jonów

wapnia również daje reakcję pozytywną o dużej intensywności. Reakcja na jony krzemianowe negatywna. Oznaczanie jonów żelaza (III) daje reakcję pozytywną o średniej intensywności. Reakcja z płynem Lugola pozytywna, zaobserwowano bordowe zabarwienie warstwy intonaco.

Wniosek. Wyniki identyczne z otrzymanymi dla próbki intonaco z plafonu w zakrystii północnej (próbka nr R.T.1). Tynk o spoiwie wapiennym z wypełniaczem w postaci ziaren gipsowych.

Podczas reakcji z płynem Lugola stwierdzono zabarwienie sugerujące przesycenie substancją organiczną. Ten wynik reakcji nie jest specyficzny (podobnie reagują np. dekstryna i polioctan winylu) dlatego zaleca się dalszą identyfikację tej substancji przy pomocy analizy instrumentalnej np. FTIR.

Spoivo o budowie mikrokryształicznej dobrze przylegające do wypełniacza, bazalne, wapienno-gipsowe. Tekstura zbita. Główny składnik wypełniacza stanowią ziarna gipsowe we frakcji piaskowej (dolna granica 0,01-1mm). Duża ilość pojedynczych ziaren gipsowych, pięknie wykształcone w postaci podłużnych ziaren (pokrój słupkowy) o połysku szklistym i diamentowym. O małej twardości (około 2 w Skali Mohsa) – łatwo ulega rozkruszeniu pod naciskiem szklanego ostrza. Wypełniacz gipsowy stanowi około 75% badanej próbki, spoiwa jest bardzo mało (max ok 25%). Pozytywną reakcję na obecność jonów żelazowych przypuszczalnie można wiązać z obecnością zanieczyszczeń wypełniacza.



Analiza w podczerwieni (FTIR) próbek pobranych z dwóch plafonów z kościoła pw. Św. św. Piotra i Pawła na Antokolu, Wilno

dr inż. Irmina Zadrożna

Analiza w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) należy do podstawowych technik analizy i identyfikacji związków organicznych i nieorganicznych. Pozwala ona nie tylko na ustalenie grup funkcyjnych obecnych w związku, ale także na wyciągnięcie wniosków odnośnie struktury badanego związku. Jest także dogodną metodą badania oddziaływań międzycząsteczkowych.

Widmo FTIR jest właściwością charakterystyczną dla danego związku chemicznego i dlatego wykorzystuje się je do identyfikacji różnego rodzaju związków. Jest to możliwe, gdyż pasma absorpcyjne charakterystyczne dla poszczególnych fragmentów strukturalnych występują zwykle w takich samych przedziałach liczb falowych, niezależnie od budowy całej cząsteczki. Zebrany dotychczas bogaty materiał doświadczalny pozwala na przypisanie poszczególnym grupom funkcyjnym ściśle określonych obszarów, w których występują charakterystyczne dla nich pasma absorpcyjne.

Kompletne widmo związku daje możliwość stwierdzenia identyczności substancji badanej z wzorcem. Dwie substancje są bowiem identyczne wówczas, gdy ich widma FTIR są identyczne. Widma FTIR związków organicznych są złożone, a ich interpretacja niejednokrotnie skomplikowana i trudna.

Spektroskopia w podczerwieni zajmuje się badaniem widma promieniowania elektromagnetycznego. Najlepiej poznany jest obszar tzw. zwykłej podczerwieni w zakresie 2 – 15 μm (co wynosi w liczbach falowych 5000 – 667 cm^{-1}) i ma on szerokie zastosowanie w badaniach struktury związków organicznych i nieorganicznych.

Analizę próbek pobranych z obiektów przeprowadzono techniką w podczerwieni (FTIR)

- pastylki w (KBr). Spektrometr Nicolet i S5 firmy Thermo Scientific z przystawką i D7 ATR lub iD1 Transmisson

Próbki do badań zostały pobrane z obiektu przez konserwatora..

Św. Piotr chodzący po wodzie, Zakrystia Północna, tzw. Rybacka

Próbka R. Sp.1 czerwień szata Chrystusa

W widmie FTIR wykonanym dla tej próbki stwierdzono występowanie następujących pasm:

- przy 3547, 3491 i 3404 cm^{-1} obecność pasma odpowiadającego grupom hydroksylowym - pasma przy 2925 i 2855 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań alifatycznych pojedynczych i podwójnych
- pasma przy 1798 cm^{-1} charakterystycznego dla grupy estrowej pochodzącej od węglanu
- pasmo przy 1644 i 1629 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązań hydroksylowych
- pasma przy 1142, 1114, 1086 i 1030 cm^{-1} charakterystyczne dla siarczanów lub glinokrzemianów
- pasma przy 874, 798 i 712 cm^{-1} pochodzą od pigmentów, barwnych związków nieorganicznych

Skład próbki: węglany, siarczany (gips) lub/i glinokrzemiany charakterystyczne w obszarze daktyloskopowym widma. Szerokie pasma pochodzące od tych związków, szczególnie pasmo anionu węglanowego utrudniają interpretację widma. W widmie obserwuje się także pasma pochodzące od związków organicznych, polisacharydów: gum roślinnych, (pasmo deformacyjne grup metylenowych) i dekstryny. Spoiwo ma charakter mineralny (przewaga związków nieorganicznych z niewielką domieszką gumy roślinnej i polimeru naturalnego - dekstryny. Obecne są także pasma pochodzące od barwnego pigmentu w obszarze poniżej 1000 cm^{-1} .

Próbka R.Sp.2 błękit płaszcza Chrystusa

W widmie FTIR wykonanym dla tej próbki stwierdzono występowanie następujących pasm:

- przy 3545, 3487, 3423 i 3252 cm^{-1} obecność silnego pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupom hydroksylowym
- pasma przy 2943 i 2878 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań alifatycznych pojedynczych i podwójnych
- pasma przy 2513 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy barwników
- pasma przy 1800 cm^{-1} charakterystycznego dla grupy estrowej pochodzącej od węglanu
- pasmo przy 1685, 1648 i 1621 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązań hydroksylowych

- silne pasmo przy 1418 cm^{-1} charakterystyczne dla anionu węglanowego
- szerokie pasmo przy $1141, 1114\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla siarczanów lub glinokrzemianów
- pasma przy $873\text{ i }712\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od pigmentów, barwnych związków nieorganicznych

Skład próbki: Węglany, siarczany (gips) lub/i glinokrzemiany charakterystyczne w obszarze daktyloskopowym widma. Szerokie pasmo anionu węglanowego z przegięciem sugeruje obecność związków organicznych. W widmie obserwuje się także pasma pochodzące od polisacharydów: gum roślinnych (pasmo deformacyjne grup metylenowych przy 1641 cm^{-1}), metylocelulozy lub dekstryny. Spoiwo wygląda na mineralne z niewielką domieszką gumy roślinnej i polimeru naturalnego węglowodanu-dekstryny. Obecne są także pasma pochodzące od barwnego pigmentu w obszarze poniżej 1000 cm^{-1} .

Próbka R.Sp.5 zieleń (przemalowanie) szata wioślارza

W widmie FTIR wykonanym dla tej próbki stwierdzono występowanie następujących pasm:

- przy $3601, 3556, 3538, 3487, 3407, 3330\text{ i }3238\text{ cm}^{-1}$ obecność silnych pasm odpowiadających grupom hydroksylowym
- pasma przy $2922\text{ i }2851\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań alifatycznych organicznych
- pasma przy $2515\text{ i }2121\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla grupy barwników
- pasma przy 1800 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy estrowej pochodzącej od węglanu
- pasmo przy $1644, 1620\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązań hydroksylowych
- silne pasmo przy 1427 cm^{-1} charakterystyczne dla węglanów
- szerokie pasmo przy $1142, 1114, 1086\text{ i }1030\text{ i }1085\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla siarczanów lub glinokrzemianów
- pasma przy $873\text{ i }849\text{ i }780\text{ i }712\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od pigmentów, barwnych związków nieorganicznych

Skład próbki: Widmo złożone szczególnie w obszarze pasm pochodzących od grup hydroksylowych co sugeruje nałożenie pasm od różnych związków organicznych i nieorganicznych wchodzących w skład spoiwa. W obszarze daktyloskopowym widma występują pasma od anionu węglanowego, siarczanów (gips) lub/i glinokrzemianów. Szerokie pasma pochodzące od tych związków, szczególnie pasmo anionu węglanowego z

przebiegiem może sugerować obecność związków organicznych. W widmie obserwuje się także pasma pochodzące od polisacharydów: gum roślinnych (pasmo deformacyjne grup metylenowych przy 1644 cm^{-1}), metylocelulozy lub dekstryny. Spoiwo wygląda na mineralne z minimalną domieszką gumy roślinnej i polimeru naturalnego - dekstryny. Obecne są także pasma pochodzące od barwnego pigmentu błękitu pruskiego i innych pigmentów w obszarze poniżej 1000 cm^{-1} . Obecny jest także polimer syntetyczny z grupy polimerów winylowych (porównanie widma z widmem wzorcowym).

Ekstaza bl. Stanisława Kazimierczyka, Zakrystia Południowa, tzw. Kapłańska

Próbka K.Sp.1 zieleń tło

W widmie FTIR wykonanym dla tej próbki stwierdzono występowanie następujących pasm:

- przy 3700, 3601, 3556, 3529 i 3406 cm^{-1} obecność silnych pasm odpowiadających grupom hydroksylowym
- pasma przy 2929 i 2851 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań alifatycznych organicznych
- pasma przy 2517 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy barwników
- pasma przy 1795 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy estrowej pochodzącej od węglanu
- pasmo przy 1640, 1624 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązań hydroksylowych
- silne pasmo przy 1431 cm^{-1} charakterystyczne dla węglanów
- szerokie pasmo przy 1116, 1174, 1074, 974 i 957 cm^{-1} charakterystyczne dla siarczanów lub glinokrzemianów
- pasma przy 872, 835 i 798 cm^{-1} pochodzą od pigmentów, barwnych związków nieorganicznych

Skład próbki: W obszarze daktyloskopowym widma występują pasma od anionu węglanowego, siarczanów (gips) lub/i glinokrzemianów, znacznie silniejsze pasmo pochodzące od tych związków świadczy o ich przewadze w badanej warstwie. Szerokie pasma pochodzące od tych związków utrudniają interpretację widma w tym obszarze. W widmie obserwuje się także pasma pochodzące od polisacharydów: gum roślinnych (pasmo deformacyjne grup metylenowych przy 1644 cm^{-1}) i dekstryny. Spoiwo wygląda na mineralne z minimalną domieszką gumy roślinnej i polimeru naturalnego - dekstryny. Obecne są także pasma pochodzące od pigmentów w obszarze poniżej 1000 cm^{-1} .

Próbka K.sp.2 błękit, szata Matki Boskiej

W widmie FTIR wykonanym dla tej próbki stwierdzono występowanie następujących pasm:

- przy 3538, 3489 i 3407 cm^{-1} obecność silnych pasm odpowiadających grupom hydroksylowym
- pasma przy 2922 i 2851 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań alifatycznych organicznych
- pasma przy 2524 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy barwników
- pasmo przy 1643, 1622 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązań hydroksylowych
- słabe pasmo przy 1420 i 1322 cm^{-1} charakterystyczne dla węglanów
- szerokie pasmo przy 1140, 1115 i 1023 cm^{-1} charakterystyczne dla siarczanów lub glinokrzemianów
- pasma przy 878 i 791 cm^{-1} pochodzą od pigmentów, barwnych związków nieorganicznych

Skład próbki: W obszarze daktyloskopowym widma występują pasma od anionu węglanowego (słabe), siarczanów (gips) lub/i glinokrzemianów znacznie silniejsze świadczą o przewadze tych związków w badanej warstwie. Silne jest także pasmo pochodzące od grup hydroksylowych. Szerokie pasma pochodzące od tych związków utrudniają interpretację widma w tym obszarze. W widmie obserwuje się także pasma pochodzące od polisacharydów: gum roślinnych, pasmo deformacyjne grup metylenowych przy 1643 cm^{-1} i dekstryny. Spoiwo wygląda na mineralne z minimalną domieszką gumy roślinnej i dekstryny. Obecne są także pasma pochodzące od pigmentów w obszarze poniżej 1000 cm^{-1} .

Próbka K.Sp.3 Czerwień szata Chrystusa

W widmie FTIR wykonanym dla tej próbki stwierdzono występowanie następujących pasm:

- przy 3403, 3543 i 3245 cm^{-1} obecność silnego pasma odpowiadającego grupom hydroksylowym
- pasma przy 2922 i 2851 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań alifatycznych i aromatycznych związków organicznych
- pasma przy 2519 i 2116 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy barwników
- pasma przy 1798 cm^{-1} charakterystycznego dla grupy estrowej pochodzącej od węglanu
- silne pasmo przy 1429 i 1323 cm^{-1} charakterystyczne dla węglanów
- pasmo przy 1646 i 1620 cm^{-1} charakterystyczne dla węglowodanów (polisacharydów)
- silne pasmo przy 1171, 1115 cm^{-1} charakterystyczne dla siarczanów lub glinokrzemianów
- pasma przy 873 i 779 i 712 cm^{-1} pochodzą od pigmentów, barwnych związków nieorganicznych (pigmentów)

Skład próbki: W obszarze daktyloskopowym widma występują słabe pasma od anionu węglanowego, siarczanów (gips) lub/i glinokrzemianów. W widmie obserwuje się także pasma pochodzące od polisacharydów: gum roślinnych, pasmo deformacyjne grup metylenowych przy 1643 cm^{-1} i pasma charakterystyczne dla żywicy z drzew iglastych (kalafonii?). Spoiwo wygląda na mineralne z minimalną domieszką gumy roślinnej i kalafonii. Obecne są także pasma pochodzące od pigmentów nieorganicznych w obszarze poniżej 1000 cm^{-1} .

Podsumowanie

Spektroskopowa analiza badanych próbek sugeruje, że oba malowidła: "Św. Piotr chodzący po wodzie" z Zakrystii Północnej, tzw. Rybackiej i „Ekstaza bł. Stanisława Kazimierczyka” z Zakrystii Południowej, tzw. Kapłańskiej zostały wykonane w tej samej technice i technologii – prawdopodobnie technice fresku z niewielkim dodatkiem gum roślinnych. Obecność w spoiwie dekstryny należy raczej łączyć z przesączeniem malowidła – rodzajem impregnacji, aczkolwiek nie można całkowicie wykluczyć, że stanowiła ona składnik technologii oryginalnej. Potwierdzeniem takiego wniosku są pasma pochodzące od związków nieorganicznych: węglanów, siarczanów i glinokrzemianów, występujących w dużej ilości. Obecne są także pasma lub przebiegi w obszarze charakterystycznym dla pasm pochodzących od grup funkcyjnych związków organicznych. Obecność silnych pasm charakterystycznych dla węglanów (ok. 1400 cm^{-1}) i szerokich pasm w obszarze ok. 1080 cm^{-1} należących do siarczanów lub/i glinokrzemianów odpowiada za mineralny charakter spoiw. W obszarze widm poniżej 1000 cm^{-1} występują pasma pochodzące od nieorganicznych pigmentów.

W przypadku malowidła „Św. Piotr chodzący po wodzie” wskazaniem na zastosowanie techniki malarskiej malowidła z dodatkiem gum roślinnych i przesączeniem dekstryną (polimerem naturalnym) jest analiza widm badanych próbek (R. Sp.1, R. Sp.2 i R.Sp.5). W próbce R.Sp.5 stwierdzono ponadto obecność polimeru syntetycznego z grupy polimerów winylowych.

Skład chemiczny spoiwa to związki nieorganiczne (mineralne) węglany, siarczany lub/i glinokrzemiany. Zaprawa węglanowa z dodatkiem gipsu, wskazuje na to porównanie widm wykonanych dla badanych próbek i widm wzorcowych. Występują niewielkie domieszki spoiw organicznych prawdopodobnie były nimi gumi roślinne - arabska, które mogły stanowić dodatek do spoiwa lub służyć do techniki wykańczania malowidła techniką „a secco” (przy zastosowaniu związków pochodzenia organicznego). Obecność dekstryny należy raczej wiązać z przesączeniem malowidła – impregnacją, aczkolwiek nie można z całą pewnością wykluczyć, że stanowiła ona składnik oryginalnej technologii malarskiej.

W próbkach (K.Sp.1, K.Sp.2 i K.Sp.3) pochodzących z malowidła: „Ekstaza bł. Stanisława Kazimierczyka” z Zakrystii Południowej, tzw. Kapłańskiej: w obszarze daktyloskopowym widm występują pasma od anionu węglanowego (słabe), siarczanów (gips) lub/i

glinokrzemianów znacznie silniejsze, co świadczy o przewodze tych związków w badanej warstwie. Silne jest także pasmo pochodzące od grup hydroksylowych. Szerokie pasma pochodzące od tych związków utrudniają interpretację widma w tym obszarze. W widmie obserwuje się także pasma pochodzące od polisacharydów: gum roślinnych, pasmo deformacyjne grup metylenowych przy 1643 cm⁻¹, i dekstryny. W próbce K.Sp.3 stwierdzono także obecność żywicy z drzew iglastych-kalafonii, brak natomiast dekstryny.

Skład chemiczny spoiwa to związki nieorganiczne (mineralny) węglany, siarczany lub/i glinokrzemiany. Zaprawa węglanowa z dodatkiem gipsu, wskazuje na to porównanie widm wykonanych dla badanych próbek i widm wzorcowych. Występują niewielkie dodatki związków organicznych prawdopodobnie były nimi: gumy roślinne - arabska (K.Sp.1 i K.Sp.2), które mogły stanowić dodatek do spoiwa lub służyć do techniki wykańczania malowidła techniką „a secco” przy zastosowaniu związków pochodzenia organicznego. Prawdopodobnie obecność dekstryny należy wiązać z przesączeniem malowidła rodzajem impregnatu.

Intensywność pasm pochodzących od polisacharydów w stosunku do pozostałych pasm jest zmienna, co świadczy o różnej zawartości gum roślinnych w analizowanych próbkach. Spoiwo zawiera związki pochodzenia nieorganicznego, ma charakter spoiwa mineralnego. Prawdopodobnie pasma węglanowe i siarczanowe (gips) mogą pochodzić od mączki marmurowej lub/i gipsu ceramicznego.

Literatura:

1. W. Szczepaniak, *Metody Instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN Warszawa 1996
2. W. Zieliński, *Praca Zbiorowa: Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT, Warszawa 1995.
3. M. Jarosz, *Praca zbiorowa: Nowoczesne techniki analityczne*, Wydawnictwo PW, Warszawa 2006.

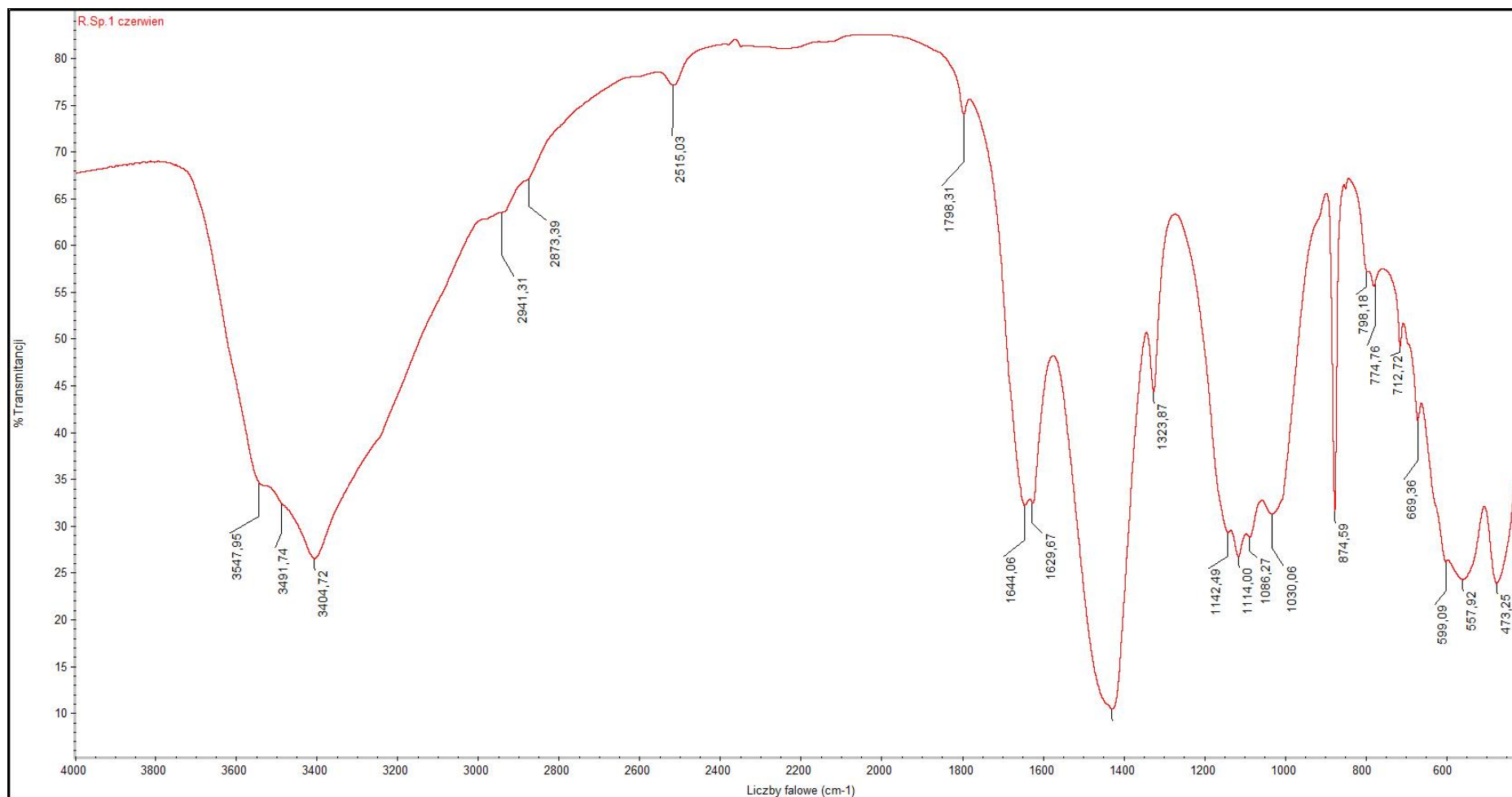
Opracowała:

Dr inż. Irmina Zadrożna

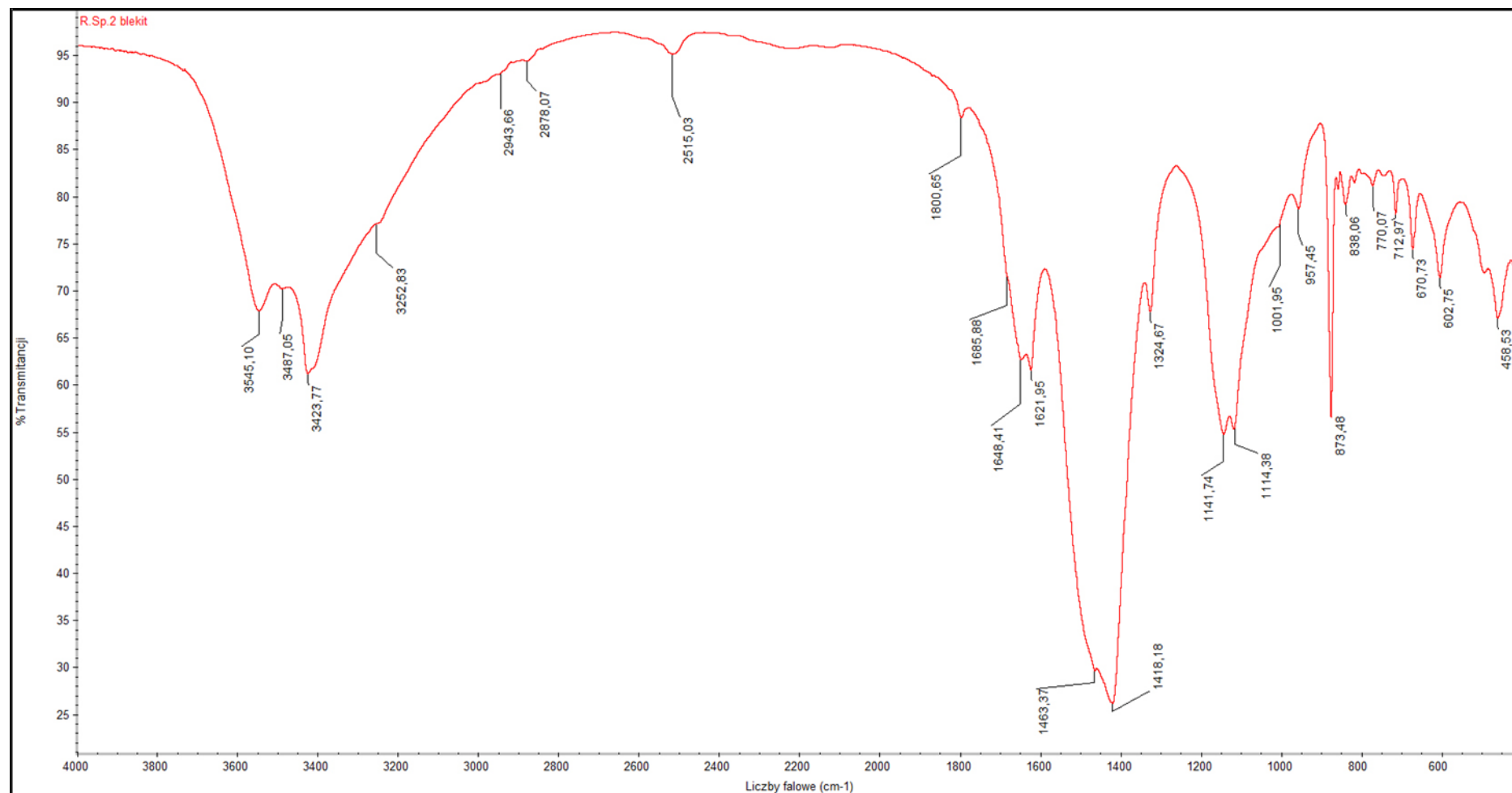
Zadrozna@ch.pw.edu.pl

04.12. 2020 r.

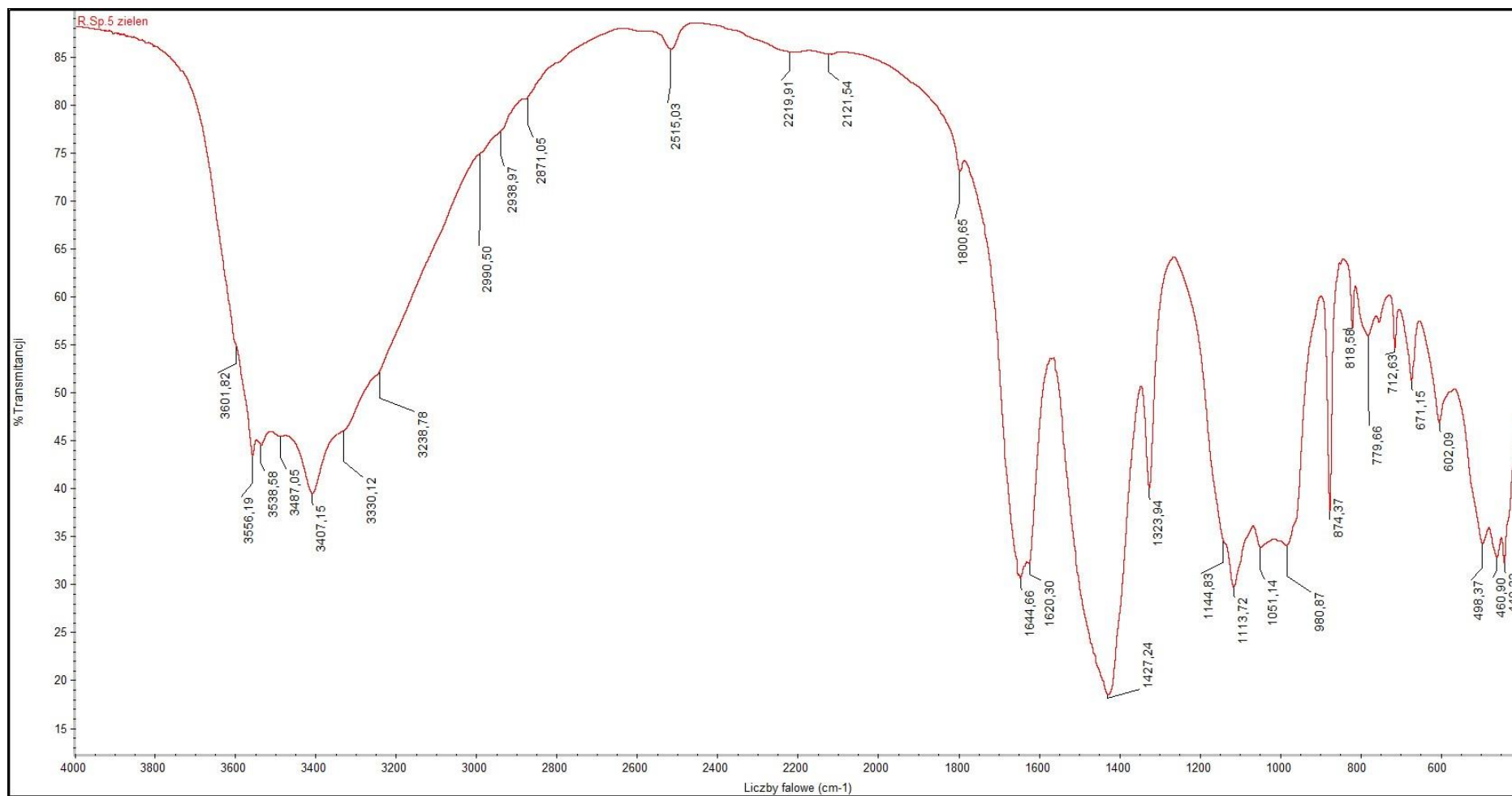
Próbka R.Sp.1 czerwień, Św. Piotr chodzący po wodzie, Zakrystia Północna, tzw. Rybacka



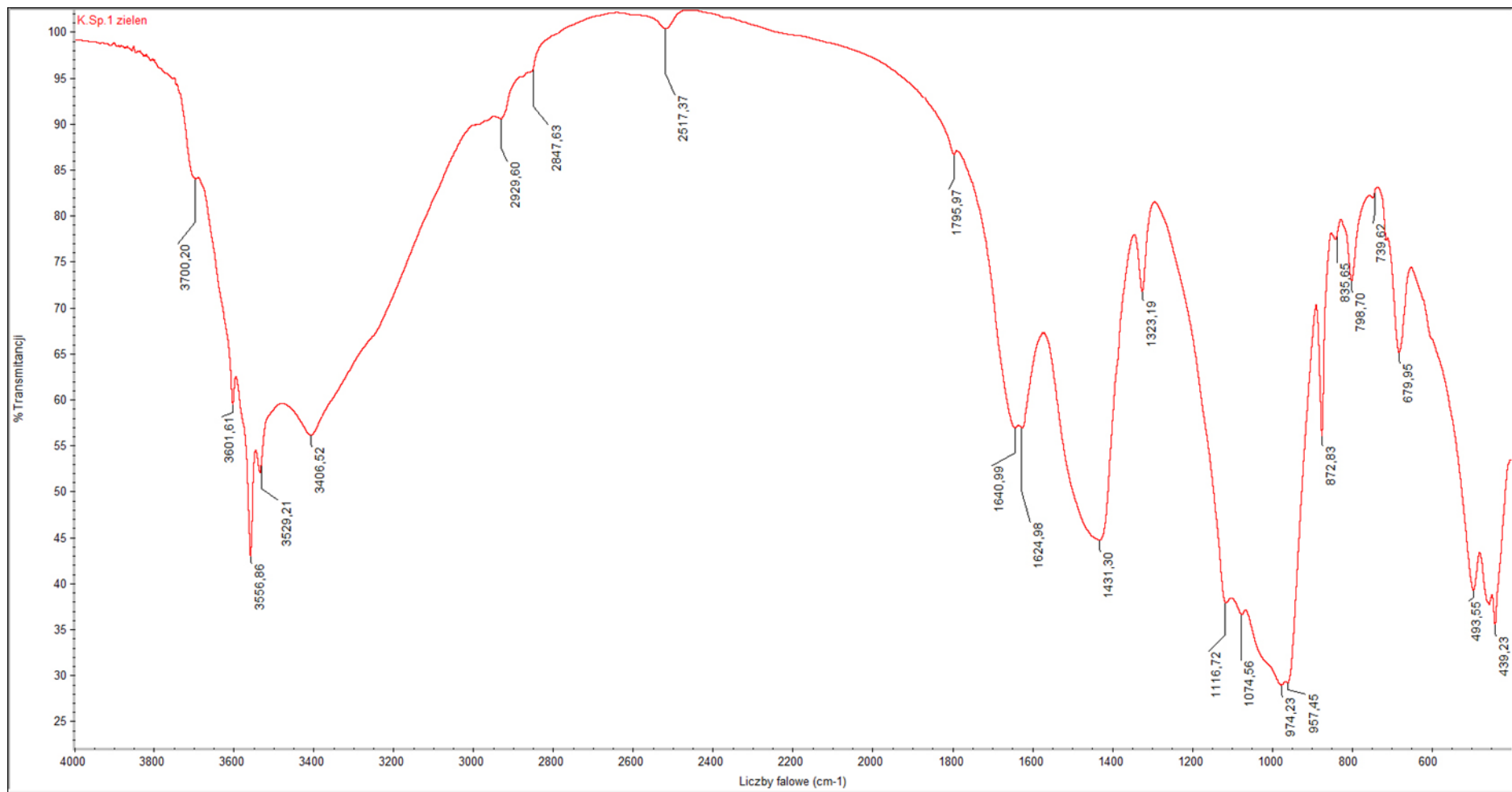
Próbka R.Sp.2 błękit, Św. Piotr chodzący po wodzie, Zakrystia Północna, tzw. Rybacka



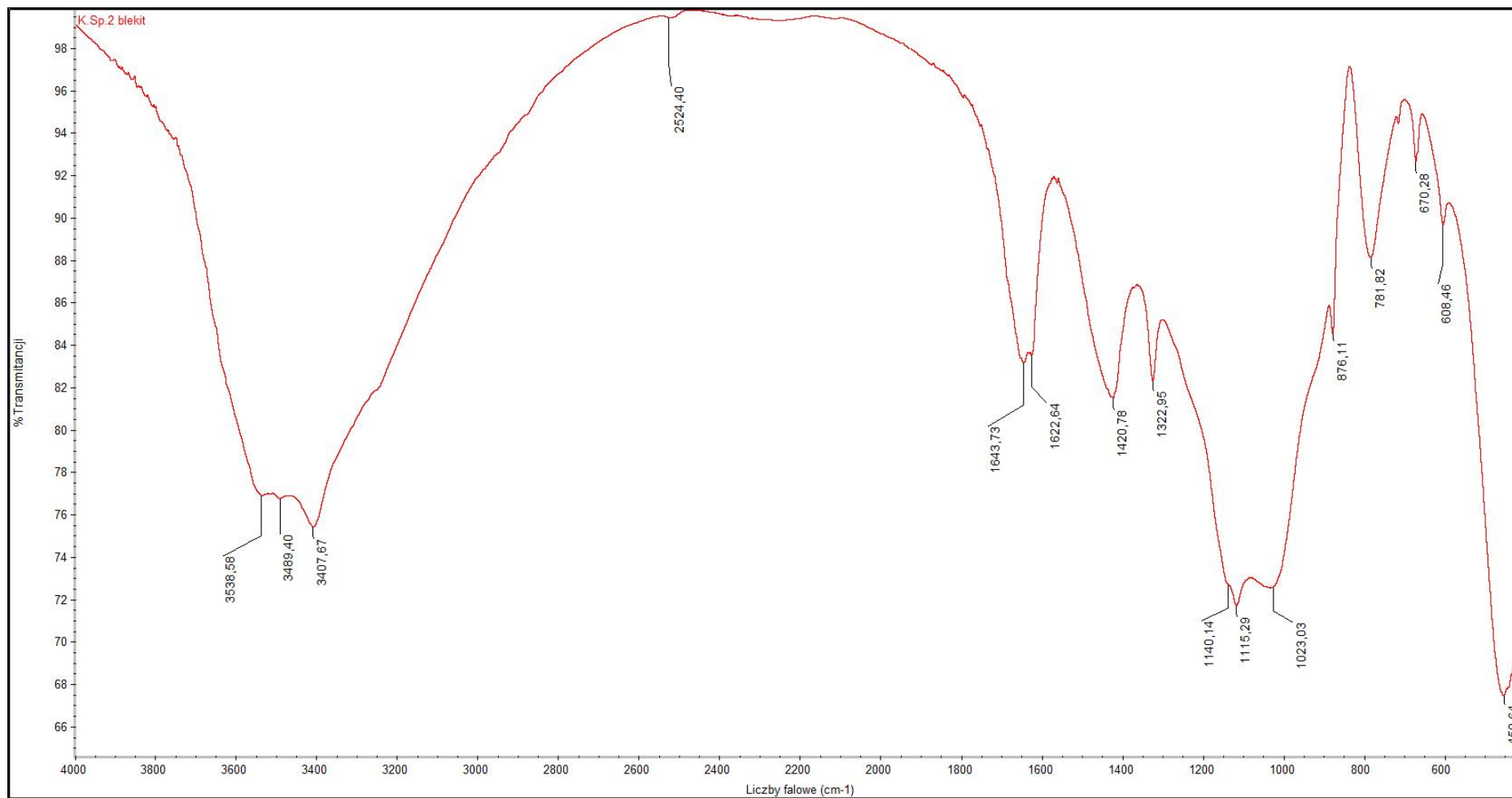
Próbka R.Sp.5 zieleń, Św. Piotr chodzący po wodzie, Zakrystia Północna, tzw. Rybacka



Próbka K.Sp.1 zieleń, *Ekstaza* bł. Stanisława Kazimierczyka, Zakrystia Południowa, tzw. Kapłańska



Próbka K.Sp.2 błękit, *Ekstaza bł. Stanisława Kazimierczyka, Zakrystia Południowa, tzw. Kapłańska*



Próbka K.Sp.3 czerwień, *Ekstaza bł. Stanisława Kazimierczyka, Zakrystia Południowa, tzw. Kapłańska*

