

**Domasłowski, Wiesław / Brochwicz,  
Zbigniew / Górzyńska, Małgorzata i  
in.**

---

**Materiały i techniki malarskie  
malowideł ściennych w nawie głównej  
Kościoła p.w. NMP w Toruniu**

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 15 (189),  
3-21

---

1990

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach  
dozwolonego użytku.

*Zakład Technologii i Technik  
Sztuk Plastycznych  
PP Pracownie Konserwacji Zabytków Toruń  
Biblioteka Uniwersytecka w Toruniu*

*Zbigniew Brochwicz, Małgorzata Górzyńska,  
Jerzy Domasłowski, Janusz Wiklendt*

**MATERIAŁY I TECHNIKI MALARSKIE  
MALOWIDEŁ ŚCIENNYCH  
W NAWIE GŁÓWNEJ KOŚCIOŁA P.W. NMP W TORUNIU**

**Zarys treści.** W pracy przedstawiono wyniki badań technologicznych i chemicznych dotyczących dekoracji malarskiej zdobiącej nawę główną kościoła p.w. NMP w Toruniu. Zakres badań obejmował: ustalenie stratygrafii warstw, określenie budowy i składu mineralnego tynków, identyfikację pobiał, barwników i spoiw malarskich.

**TREŚĆ IKONOGRAFICZNA MALOWIDEŁ**

Kościół p.w. Najświętszej Marii Panny w Toruniu powstał jako świątynia klasztoru franciszkanów, założonego w 1239 r. W latach 1557—1724 był ewangelicki, od 1724 do 1813 r. należał do zakonu bernardynów. Po okresie użytkowania jako magazyn, od 1830 r. jest kościołem parafialnym. Obecny kościół wykorzystał elementy dwóch wcześniejszych budowli powstałych w latach około 1343—1370. Prezbiterium zbudowano w czwartej ćwierci XIV w. Był wielokrotnie remontowany, m. in. w latach 1591, 1642, 1686, 1721, 1825—1830, 1870—1895, 1930—1931 i po 1977. Jest on ceglana, gotycką trójnawową halą z prosto zamkniętym prezbiterium i z płytkimi kaplicami bocznymi, utworzonymi przez wciągnięcie do wewnątrz szkarp. Nawa północna jest dwupoziomowa, przy czym część górna była oratorium zakonnym, a dolna pierwotnie stanowiła krużganek klasztoru. Wnętrze jest kryte sklepieniem gwiazdzistym<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Z. Nawrocki, *Pofranciszkański kościół NMP w Toruniu*, Zesz. nauk. UMK, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, 2, Toruń, 1966, s. 47—80.

Malowidła w nawie głównej zachowały się na ścianie północnej, pierwotnie oddzielającej kościół od krużganka. W drugim prześle od zachodu, po bokach zamurowanej arkady, znajdują się dwa przedstawienia figuralne. Po lewej stronie u szczytu arkady na czerwonym tle widoczna jest postać św. Franciszka w brązowym habicie, wygłaszającego kazanie do ptaków siedzących na drzewach. Z tyłu znajduje się zacheuszek, niżej zaś postać klęczącego franciszkanina z banderolą z nieczytelnym napisem. Po stronie prawej ukazano scenę Wniebowzięcia św. Marii Magdaleny — na zielonym tle widoczne są zarysy świętej w mandorli unoszonej przez anioły, zaś na lewo od tej grupy — półpostać Boga Ojca z wyciągniętą dłonią. Ponadto wokół arkady zachowały się resztki czerwono-zielonej ramy. Stan zachowania malowideł jest słaby, jedynie w postaciach zakonników zachowały się resztki modelunku. Były one konserwowane w 1966 r. przez Tadeusza Zarembę<sup>2</sup>. Scena kazania do ptaków, które wygłosił koło Bevagna w Umbrii, została zaczerpnięta z legendy św. Franciszka. Ptaki zasłuchane w głos świętego, mówiącego o miłości Boga, odleciały dopiero, gdy on im na to pozwolił. Scena ta wcześniej pojawiła się w sztuce — fresk o tej tematyce powstał około 1236 r. w dolnym kościele św. Franciszka w Asyżu<sup>3</sup>.

Legenda św. Marii Magdaleny mówi, że po opuszczeniu Palestyny i działalności misyjnej w okolicy Marsylii we Francji święta 30 lat spędziła na pustkowiu. Tam, gdy nadchodziła przepisana godzina modłów, zjawiali się aniołowie i unosili ją aż pod niebo, gdzie „słyszała pochwalne śpiewy niebieskich zastępów”. Gdy miała zakończyć życie, aniołowie przenieśli ją do kościoła, gdzie zmarła po przyjęciu komunii<sup>4</sup>.

<sup>2</sup> J. Domasłowski, Gotyckie malarstwo ścienne na Pomorzu Wschodnim, (mps UAM) Poznań 1979, 2, s. 22, 225; tenże, *Polska północno-wschodnia*, [w:] *Materiały do katalogu gotyckich malowideł ściennych w Polsce*, Poznań 1981, s. 58, 114; tenże, *Pomorze Wschodnie*, [w:] J. Domasłowski, A. Karłowska-Kamzowa, M. Kornecki, H. Małkiewiczówna, *Gotyckie malarstwo ścienne w Polsce*, Poznań 1984, s. 126—127, 146, 161, 237.

<sup>3</sup> J. de Voragine, *Złota legenda*, wybór i tłumaczenie J. Pleziłowa, Warszawa 1955, s. 562—567; *Kwiatki św. Franciszka z Asyżu*, tłum. L. Staff, wyd. 2, Warszawa 1959, s. 80—81; K. Kunstle, *Ikongraphie der Heiligen*, Freiburg i Br. 1926, s. 245; L. Reau, *Ikongraphie de l'art chrétien*, 3, 1 Paris 1958, s. 524—525; G. van s'Hertogenbosch, *Franziskus von Assisi*, [w:] *Lexikon der christlichen Ikongraphie*, 6, Freiburg i Br. 1974, szp. 260—315; J. Dachsel, T. Schneiders, *Der Mann aus Assisi. Franziskus und seine Welt*, Berlin 1975, s. 87, 123.

<sup>4</sup> J. de Voragine, op. cit., s. 328—340. L. Reau, op. cit., 3.2, s. 856—857; M. Anstett-Janssen, *Maria Magdalena*, [w:] *Lexikon*, szp. 537—540. Por. E. Ogłazówna, Toruńska płaskorzeźba Marii Magdaleny a kult świętej w Polsce do końca XV wieku, (mps UAM) Poznań 1973, s. 23—28. Inne pomorskie przykłady tej sceny, to witraż z kościoła Mariackiego w Toruniu, płaskorzeźba z kościoła św. Jana, malowidło w kościele św. Ducha w Chełmnie, kwatery dyptyku Winterfeldów z kościoła Mariackiego w Gdańsku, zob. J. Domasłowski, *Pomorze Wschodnie*, s. 146.

Malowidła powstały w 4 ćwierci XIV w., być może w latach około 1380—1390 r., podobnie jak wystrój malarski nawy południowej. Pewna nieporadność w kształtowaniu postaci, przy jednocześnie większym zaawansowaniu malarskiego modelunku świadczą, że twórca ich należał zapewne do młodszej generacji, niż mistrz wielkich figur w tym kościele.

W przęśle wschodnim znajduje się kompozycja o wymiarach około 3,2 m × 3,0 m. W strefie środkowej ukazana jest duża łódź żaglowo-wiosłowa, którą płyną liczne postacie. Poniżej w falach wodnych znajdują się fantastyczne stwory, syreny (wśród nich „biskup” w infule), walczące ze sobą monstra. Powyżej, z lewej strony widoczna jest dolna część dużej, stojącej postaci biskupa, zaś z prawej fragment postaci świętej. U dołu znajdują się fragmenty nieczytelnej inskrypcji. Postacie w stosunkowo poprawnych proporcjach zostały ukazane w ruchu, dobrze została oddana mimika twarzy. Scena jest przestrzenna. Zachowane barwy to biel, czerwień, błękit, zieleń i brązy z resztkami modelunku. Tonacja kolorystyczna jest ciepła, jasna. Malowidło jest obrazem wotywnym, ukazującym niebezpieczeństwa czyhające na żeglarzy, a jednocześnie opiekę nad nimi sprawowaną przez ich patrona św. Mikołaja i patronkę kościoła — Marię<sup>5</sup>. Do roku 1466 Toruń stanowi ośrodek handlu morskiego, zatem tematyka ta jest w tym miejscu zupełnie usprawiedliwiona<sup>6</sup>. Malowidło było odkryte i konserwowane około 1966 r. przez Tadeusza Zarembe.

#### MATERIAŁ BADAWCZY

Przeprowadzone badania materiałów i budowy technicznej dotyczą dwóch malowideł w nawie głównej kościoła NMP w Toruniu. Jedno z nich datowane na lata 1380—1390 znajduje się w zachodniej części kościoła i przedstawia kazanie św. Franciszka do ptaków oraz wniebowzięcie św. Marii Magdaleny. Drugie z malowideł, o których mowa, znajduje się we wschodnim przęśle nawy głównej pod krucyfiksem. Jest to obraz ścienny o charakterze wotywnym, ukazujący łódź z szeregiem postaci, wokół której przedstawiono fantastyczne stwory, zapewne personifikacje niebezpieczeństw związanych z żegluga. Malowidło to wykonano w 2 ćwierci XV w.

Do badań pobrano z obu malowideł fragmenty tynków wraz z pobiałami i warstwą malarską oraz oddzielnie próbki warstw malarskich w postaci sproszkowanej. Próbki tynków z malowidła ze św. Franciszkiem

<sup>5</sup> J. Domaśowski, *Gotyckie malarstwo*, s. 227—228; tenże, *Polska północno-wschodnia (Pomorze Wschodnie)*, *Ochrona Zabytków*, 33, 1980, s. 137; tenże, *Polska północno-wschodnia*, s. 58, 144; tenże, *Pomorze Wschodnie*, s. 133.

<sup>6</sup> L. Koczy, *Dzieje wewnętrzne Torunia do roku 1773*, [w:] *Dzieje Torunia*, Toruń 1933, s. 159.

oznaczono literą F, z malowidła z łodzią — literą Ł, a próbkom polichromii przyporządkowano kolejne cyfry arabskie w obrębie każdego malowidła. Próbki tynków wraz z polichromiami wzmocniono 40% roztworem żywicy epoksydowej Epidian 5, przygotowanej w mieszaninie toluenu i metanolu (1:2) <sup>7</sup>. Połowę utwardzonych próbek zeszlifowano w celu uzyskania przekrojów (naszlifów) niezbędnych do ustalenia charakterystycznych cech poszczególnych warstw. Pozostałą część utwardzonych próbek wykorzystano do wykonania szlifów cienkich, które posłużyły do określenia składu mineralnego tynków na drodze analizy mikroskopowej w świetle spolaryzowanym. Oddzielnie pobrane próbki warstw malarskich w postaci proszku przeznaczono do badań mikrochemicznych składników polichromii — barwników i spoiw wiążących warstwy malarskie.

### STRATYGRAFIA

Stratygrafię badanych próbek oraz ich ogólną charakterystykę (grubość, barwę i strukturę poszczególnych warstw) określono na podstawie wykonanych naszlifów i szlifów cienkich. Układy stratygraficzne tynków, pobiał i warstw malarskich, odpowiadające badanym próbkom, ilustruje tab. 1.

Tabela 1

Układy stratygraficzne tynków, pobiał i warstw malarskich w próbkach malowideł ściennych z nawy głównej kościoła NMP w Toruniu

Lp.	Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki i określenie miejsca jej pobrania	Tynk grubość max. w mm	Pobiała 1 grubość w $\mu$	Pobiała 2 grubość w $\mu$	Warstwa malarska grubość w $\mu$
1	2	3	4	5	6	7
1	F	kazanie św. Franciszka do ptaków, tło z prawej strony czerwone	6,4	12,0—120,0	12,0—37,0	8,0—25,0
2	Ł	obraz ścienny ukazujący łódź z szeregiem postaci, tło z prawej strony czerwone	3,4	1,2—4,3	—	2,5—15,0

W przypadku malowidła ze św. Franciszkiem tynk widoczny na świeżym przełamie jest białozłotawy z odcieniem różowym, a jego maksymalna grubość dochodzi do 6,4 mm. Pobiała składa się z dwóch warstw.

<sup>7</sup> Z. Brochwicz, W. Domasłowski, *Wykonywanie przekrojów (naszlifów) tynków i polichromii utwardzonych żywicą epoksydową w roztworze*, Ochrona Zabytków, 2, 1967, s. 44—46.

Ich grubość jest zróżnicowana. Szczególnie grubość pobiałej spodniej, leżącej bezpośrednio na tynku, waha się w dość szerokich granicach od 12,0 do 120,0  $\mu$ . Druga warstwa pobiałej, podobnie jak pierwsza, odznacza się czysto białą barwą, jest jednak znacznie cieńsza i nie przekracza 37  $\mu$ . Między warstwami pobiałej zaobserwowano wyraźną linię graniczną, co wskazywałoby, że pobiała wierzchnia maniesiona została na pobiałę dolną w pewnym odstępie czasu. Natomiast brak jest podobnej linii między dolną warstwą pobiałej a tynkiem. Na tej podstawie można by przypuszczać, że pobiała dolna mogła być nałożona na wilgotnym jeszcze tynku. Grubość poszczególnych warstw malarskich mieści się w granicach od 8 do 25 mikronów.

Malowidło z łodzią charakteryzują jednowarstwowe strefy tynku, pobiałej i warstwy malarskiej. Są to strefy stosunkowo cienkie. Maksymalna grubość warstw malarskich nie przekracza 15 mikronów, zaś pobiałej — 4 mikronów. Brak jest wyraźnej linii granicznej między pobiałą a tynkiem. Cienka warstwa pobiałej przylega ściśle do podłoża i wydaje się być z nim organicznie związana, co przemawia za tym, że mogła ona być, podobnie jak w poprzednim przypadku, nałożona na mokry jeszcze tynk. Maksymalna grubość tynku dochodzi do 8,4 mm. Jego barwa na świeżym przełamie jest białoszarawa.

#### SKŁAD MINERALNY TYNKÓW

Badaniom petrograficznym poddano 2 próbki tynków oznaczone literami „F” (św. Franciszek) oraz „Ł” (łódź) w postaci szlifów cienkich i naszlifów.

Skład mineralny tynków (tab. 4) określono opierając się na mikroskopowym planimetryowaniu szlifów cienkich przy użyciu aparatu integrującego Eltinor 4, z możliwością wydzielenia jedynie 8 składników oraz mikroskopu polaryzującego dla światła przechodzącego, Laboval 3 pol. D. produkcji NRD. Dla każdego szlifów cienkiego wykonano planimetrywanie 5 pól integracyjnych (po 600 oznaczeń w każdym polu). Pola integracyjne wyznaczano w partiach szlifów o najmniejszej porowatości. Skład granulometryczny piasku (tab. 3) oraz stopień obtoczenia ziarn (tab. 2) ustalono opierając się na planimetryowaniu 300 ziarn w każdym szlifie cienkim.

Badane fragmenty tynków wykazują na świeżym przełamie barwę kremową urozmaiconą inkluzjami różnokolorowego wypełniacza i białokremowymi okruchami węgla wapniowego. Struktura całości próbek jest nierównoziarnista. Tynki zawierają pelitowo-mikrytowe spoiwo oraz aleurytowo-psefitowo-psamitowy wypełniacz. Tekstura tynków jest bezładna, porfirowata i nieco porowata.

Na podstawie wyników badań, ujętych w tab. 4, należy wnosić, iż badane próbki wykazują zróżnicowane stosunki spoiwa węglanowego do

Tabela 2

Zestawienie próbek tynków z kościoła NMP w Toruniu wg stopnia obtoczenia ziarn piasku w %

Numer próbki	Ostrokrawędziste	Słabo i średnio obtoczone	Dobrze obtoczone	B. dobrze obtoczone	Razem %
1	2	3	4	5	6
F	17,92	53,76	25,43	2,89	100,00
Ł	11,79	58,52	24,89	4,80	100,00

wypełniacza. W próbce „F” notuje się obecność dosyć skąpego spoiwa w ilości ok. 38%. W związku z powyższym, obok spoiwa o charakterze bazalnym występuje lokalnie spoiwo o charakterze porowym. Wypełniacz jest natomiast dosyć liczny i stanowi ok. 62% całkowitej masy próbki. W próbce „Ł” udział spoiwa jest znaczniejszy i wynosi ok. 55%, przy czym charakter spoiwa jest wyłącznie bazalny. Ziarna mniej licznego wypełniacza, w ilości ok. 45%, są „luźno ułożone” w podstawowej masie spoiwa.

Spoiwo w obu próbkach zbudowane jest z pelitu i mikrytu wapiennego. Wypełniacz obu próbek składa się z ziarn kruszywa naturalnego oraz okruchów  $\text{CaCO}_3$ . W przypadku próbki „Ł” stwierdzono poza tym śladowe i zapewne przypadkowe ilości węgla drzewnego<sup>8</sup>. Głównym składnikiem wypełniacza są ziarna kruszywa naturalnego. Kruszywo naturalne w obu próbkach wykształcone jest w postaci piasku (brak ziaren psefitowych powyżej 2,0 mm) i jest pochodzenia fluwialnego. O powyższym świadczą:

- skład mineralny (tab. 4),
- stopień obtoczenia ziarn (tab. 2),
- stopień wysortowania ziarn (tab. 3),
- charakter powierzchni ziarn.

W składzie mineralnym kruszywa naturalnego dominują ziarna kwarcu. W podrzędnych ilościach obecne są litoklasty skał krzemionkowych, głównie kwarcyty, sporadyczne ilości łyszczyków krzemionkowych, granitów i mułowców. W śladowych ilościach występują związki żelaza, glaukonit oraz substancja ilasta.

Stopień obtoczenia ziarn jest zróżnicowany. Dominują jednak ziarna średnio i słabo obtoczone (nr 2 i nr 1 w skali Chabakowa). Stanowią one

<sup>8</sup> Resztki cząsteczek węgla drzewnego stanowiły pozostałość po wypaleniu kamienia wapiennego, prawdopodobnie w piecach polowych przy użyciu drewna. Po zakończeniu procesu wypalania i po ostudzeniu pieca wypalony surowiec wyjmowano oddzielnie od zwęglonego paliwa, rozdrabniano i gaszono. W czasie sortowania istniała zawsze możliwość przedostania się do wapna palonego mniejszych lub większych cząstek węgla drzewnego.

Tabela 3

## Skład granulometryczny piasku w tynkach z kościoła NMP w Toruniu

Numer próbki	Wielkość ziarn piasku w mikronach							Razem w %
	mulek piaszczysty 0-100	piasek drobno-ziarnisty 100-250	piasek średnio-ziarnisty 250-500	piasek grubo-ziarnisty 500-1000	piasek bardzo grubo-ziarnisty 1000-2000	źwirzek powyżej 2000		
1	2	3	4	5	6	7	8	
F	19,19	45,35	29,07	5,23	1,16	—	100,00	
Ł	11,89	56,83	23,79	7,05	0,44	—	100,00	

Tabela 4

## Skład mineralny tynków z kościoła NMP w Toruniu obliczony na podstawie analizy planimetrycznej płytek cienkich

Numer próbki	% udziału									
	Spiwo	Okrychy CaCO <sub>3</sub>	Kwarc	Skalen	Okrychy kwarcytowe	Glaukonit	Związki żelaza	Inne	Razem	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
F	36,40	1,53*	41,77	4,17	9,20	0,07	0,66	4,20**	100,00	
Ł	54,63	1,83	31,27	2,10	5,60	0,10	0,87	2,60***	100,00	

\* Głównie mikrytowe, sporadycznie sperytowe.

\*\* Łupek krzemionkowy, mułowiec, prawdopodobnie granit i inne krzemionkowe.

\*\*\* Łupki krzemionkowe i węgiel drzewny.



w przybliżeniu połowę ogólnej masy ziarn. Mniej liczne są ziarna dobrze obtoczone (nr 3 w skali Chabakowa), stanowiące w wartości uśrednionej około 1/4 całości ogólnej masy ziarn. Ziarna ostrokrawędziste występują w ilości około 12—18%, a bardzo dobrze obtoczone w ilościach około 3—5%. W składzie granulometrycznym kruszywa naturalnego (stopień wysortowania ziarn) notuje się w obu próbkach zdecydowaną przewagę ziarn frakcji drobnoziarnistej (45—57%) nad frakcją średnioziarnistą (24—29%). Udział ziarn aleurytowych wynosi 12—19%, a ziarn grubych (psamitów) jest niewielki (ok. 6,5—7,5%). Fakt braku ziarn psefitowych oraz minimalne ilości ziarn wielkości powyżej 1 mm (ok. 0,5—1,0%) sugeruje, iż naturalne kruszywo pochodzenia fluwialnego, będące z reguły pospółką, zostało odsiane z ziarn o wielkości powyżej 1 mm. Charakter powierzchni ziarn (mało porysowane, najczęściej szkliste) wskazuje również na rzeczne pochodzenie kruszywa naturalnego. Poza głównym komponentem wypełniacza, jakim jest kruszywo naturalne, stwierdzono w zaprawie obecność okruchów wapienia pierwotnego. Ich udział w całej masie próbek jest nieznaczny i wynosi 1,53—1,83%<sup>9</sup>. Najczęściej wykazują one strukturę mikrytową, rzadziej sparytową. Wielkość ich jest zróżnicowana. Niekiedy występują w postaci dużych okruchów o strukturze psefitowej, osiągając wielkość do 5 mm. Obecność węgla drzewnego w próbce „Ł”, jak to już wspomniano wyżej, należy uznać za śladową i przypadkową (pojedynczy okruch w szlifie i naszlifie).

Rekapitulując można sprecyzować następujące wnioski:

- zbadane tynki wykazują zróżnicowane stosunki spoiwa do wypełniacza,
- głównym składnikiem wypełniacza jest kruszywo naturalne pochodzenia fluwialnego, odsiane do wielkości ziarn 1 mm,
- w obu próbkach obecne są nieznaczne ilości okruchów węgla wapniowego,
- minimalne ilości węgla drzewnego w próbce „Ł” nie stanowią zapewne składników celowo dodanych do tynku.

#### IDENTYFIKACJA POBIAŁ

W celu określenia rodzaju wypełniacza pobiał przygotowano rozmazy wodne sproszkowanych próbek, które następnie obserwowano pod mikroskopem przy powiększeniu 400 razy. We wszystkich trzech badanych próbkach pobiał (FP<sub>2</sub>, FP<sub>2</sub> — z malowidła ze św. Franciszkiem, oraz ŁP —

<sup>9</sup> Tak nieznaczne ilości okruchów wapienia pierwotnego nie mogą być traktowane jako zamierzone kruszywo. Mogą one pochodzić jedynie z niedopalonych kawałków surowca, występującego w bryłach wapna palonego, szczególnie wtedy, gdy były one większych rozmiarów niż przewidują to zwyczajowe normy, lub też wtedy, gdy temperatura wypału w piecach nie osiągnęła właściwego optimum, bądź też, gdy proces wypalania surowca był za krótki.

z malowidła z łodzią) stwierdzono obecność mikroorganizmów *cocolithae* i innych, charakterystycznych dla kredy naturalnej<sup>10</sup>. Ustalono więc, że podłożem dla warstw malarskich w obu malowidłach jest pobiała (kredowa). W jednym przypadku (malowidło z łodzią) jest ona jednowarstwowa, natomiast w drugim (malowidło ze św. Franciszkiem) została założona w dwóch warstwach.

Obecność spoiw organicznych w badanych pobiałach identyfikowano metodą bibułowej chromatografii rozdzielczej. Poszukiwano tą drogą zarówno spoiw o charakterze węglowodanowym, jak i białkowym.

#### IDENTYFIKACJA SPOIW WĘGLOWODANOWYCH

Próbkę pobiał FP<sub>2</sub> i ŁP poddano hydrolizie w 4n kwasie siarkowym w ciągu 6 godzin w temperaturze 100°C w zatopionych próbkach. Hydrolizaty zobojętniono węglanem baru BaCO<sub>3</sub> do pH = 7 i przesączono, następnie odparowano, a suchą pozostałość rozpuszczono w pirydynie. Otrzymane w ten sposób roztwory naniesiono na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1. Chromatogramy rozwijano w obecności wzorcowych cukrów prostych i ich pochodnych (kwasy uronowe) w następujących układach rozpuszczalników<sup>11</sup>:

- 1 — octan etylu + pirydyna + woda (3,6:1:1,15),
- 2 — octan etylu: kwas octowy + woda (3:1:3),
- 3 — octan etylu + pirydyna + woda (3,6:1:1,15).

Po trzykrotnym rozwinięciu (techniką wstępującą), z których każde trwało 24 godziny, chromatogramy wywołało ftalanem aniliny<sup>12</sup>. W wy-

<sup>10</sup> R. Kozłowski, *Mikroorganizmy z okresu kredowego pomocne przy odróżnianiu technik malarskich na tynkach, wykrywaniu późniejszych przemalowań, jak również odróżnianiu podobrazii kredowych*, Ochrona Zabytków 2—3 (10—11), Warszawa—Kraków 1950, s. 93—104.

<sup>11</sup> Wg P. Colombo, D. Corbetta, A. Pirotta, G. Ruffine i A. Sartori, *Solvent for qualitative and quantitative determination of sugars using paperchromatography*, J. Chromatogr, 3, 1960, 5, s. 343—350. Układ ten należy przygotować w rozdzielaczu bowiem jego składniki nie mieszają się całkowicie ze sobą. Po wyklóceniu w rozdzielaczu całość rozdziela się na dwie fazy. Dolną stosuje się do nasycenia komory, górną zaś — jako właściwy układ — do rozwijania chromatogramów. Układ: octan etylu + kwas octowy + woda (3:1:3) zastosowano na podstawie pracy M. A. Jermyn, F. A. Isherwood, *Biochem. J.*, 44, 402 (1949). Również i w tym przypadku składniki nie mieszają się całkowicie z sobą. Układ, podobnie jak wyżej, przygotowuje się w rozdzielaczu. Fazę dolną stosuje się do nasycania komory, górną zaś do rozwijania chromatogramów. Wykonanie trzech kolejno po sobie następujących układów rozwijających daje możliwość lepszego rozdziału cukrów prostych na chromatogramach. System ten zastosowano po raz pierwszy w Zakładzie Technologii i Techniki Sztuk Plastycznych Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu.

<sup>12</sup> Praca zbiorowa *Papierchromatographie in der Botanik*, pod redakcją H. F. Linskena, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1959, s. 93. Zawarty przepis brzmi:

niku przeprowadzonej analizie stwierdzono na chromatogramach plamy cukrów prostych, bardzo słabo widoczne w świetle białym, natomiast wyraźnie fluoryzujące w promieniach UV<sup>13</sup>. Zidentyfikowano w ten sposób d-galaktozę i d-glikozę. Innych cukrów prawdopodobnie ze względu na zbyt małe próbki pobiał pobrane do badań nie udało się zidentyfikować. Biorąc pod uwagę znacznie większą ilość d-glikozy od d-galaktozy można by wysunąć przypuszczenie, że w pobiałach jako spoiwo występuje klej roślinny pochodzenia zbożowego, najprawdopodobniej klej jęczmienny<sup>14</sup>. Omówione wyniki ilustruje tab. 6.

#### IDENTYFIKACJA SPOIW BIAŁKOWYCH

Próbki pobiał oznaczone symbolami FP<sub>2</sub> i ŁP hydrolizowano przy użyciu 6n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w zatopionych probówkach w temperaturze 110°C w ciągu 24 godzin. Następnie hydrolizaty zobojętniono węglanem baru — BaCO<sub>3</sub> do pH około 7 i przesączono przez twardy sączek. Przesącz odsalano za pomocą kationitu Amberlit IR-120 w ciągu 1 godziny metodą statyczną<sup>15</sup>, po czym zaadsorbowane przez kationit aminokwasy eluowano 10% wodą amoniakalną. Eluaty odparowano do sucha w temp. 50°C. Roztwory hydrolizatów w 80% alkoholu etylowym naniesiono na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1. Na trzecim pasku naniesiono roztwór wzorcowych aminokwasów w ilości po 10 mikrogramów każdy z nich. Chromatogramy rozwijano dwukrotnie po 48 godzin w układzie n-butanol + lodowaty kwas octowy + woda (60 : 15 : 25)<sup>16</sup>, następnie wywołano

„0,93 g aniliny i 1,66 g kwasu ftalowego rozpuszcza się w 5 ml wody i dodaje 95 ml acetonu. Chromatogramy wywołuje się przez zanurzenie ich w roztworze odczynnika, po czym suszy się w temp. 100—110°C. Odczynnik ten jest mało trwały, dlatego też przed każdorazowym użyciem powinien być zawsze przygotowany świeży. W naszej praktyce stosuje się zawsze czysty roztwór acetonowy bez użycia wody. W ten sposób uzyskuje się pewność, że podczas zanurzania chromatogramów w kąpeli wywołującej, plamy cukrowców nie ulegną rozmyciu.

<sup>13</sup> Plamy cukrów na chromatogramie wywołane ftalanem aniliny dają w promieniach U.V. odpowiednią fluorescencję. Najbardziej charakterystyczną żółto-zielonkawą fluorescencję dają aldoheksyzy.

<sup>14</sup> Z. Brochwicz, *Analiza chromatograficzna klejów roślinnych w zabytkowych malowidłach ściennych*, Materiały Zachodniopomorskie, 10, 1964, s. 483—491.

<sup>15</sup> Do odsalania kationit Amberlit IR-120 przygotowano w formie wodorowej. Po dodaniu kationitu do przesączu od czasu do czasu całość mieszano szklaną bagietką. Metoda dynamiczna polega na przepływie badanego roztworu, zawierającego produkty hydrolizy substancji organicznych oraz ewentualne rozpuszczone związki nieorganiczne przez kolumnę wypełnioną kationitem, z odpowiednio uregulowanym czasem przepływu cieczy w określonej jednostce czasu (ml/min.). Jako kolumny stosować można odpowiedniej wielkości biurety z filtrem ze spiekane go szkła, podobnie jak w lejkach Schotta.

<sup>16</sup> Jest to układ, którego składniki mieszają się całkowicie ze sobą. Ze względu na stosunkowo dużą lepkość n-butanolu czas rozwijania chromatogramów na pas-

je na zimno 0,25% roztworem ninhydryny w acetonie w ciemności (zimny test), po czym utrwalono utrwalaczem miedziowym<sup>17</sup>. Analiza chromatograficzna hydrolizatów związków białkowych wykazała na chromatogramach wywołanych 0,25% acetonowym roztworem ninhydryny niezbyt wyraźne ślady kilku aminokwasów. Mimo wielokrotnego powtarzania badań nie uzyskano takiego rozdziału aminokwasów, który by pozwolił na ich bezbłędne zidentyfikowanie na chromatogramach, a tym samym ustalenie rodzaju substancji białkowej występującej w spoiwie. Z drugiej strony wiadomo, że pobiałe oparte na samym tylko kleju jęczmiennym po wyschnięciu kreuja, a zatem dla poprawienia ich właściwości konieczny jest dodatek innej substancji wiążącej z grupy białek, którego rodzaju nie udało się bliżej określić.

### IDENTYFIKACJA BARWNIKÓW

Rodzaj barwników występujących w badanych malowidłach określono na drodze analizy mikrokryskaloskopowej i kropłowej, której poddano próbki warstw malarskich pobrane w postaci sproszkowanej. Uzyskane wyniki ilustruje tab. 5. Te szczegółowe badania poprzedzono jednak całym szeregiem reakcji wstępnych o charakterze orientacyjnym. I tak na początku przygotowano wodne rozmazy próbek, które obserwowano w świetle odbitym w celu ustalenia właściwego koloru poszczególnych barwników. Następnie badano zachowanie się tych barwników pod działaniem prostych odczynników chemicznych, takich jak rozcieńczone i stężone kwasy, zasady, roztwór siarczku sodowego i inne. Zauważono m. in., że barwnik jasnożółty, przypominający żółcień kadmową i występujący w malowidle z łodzią, zachowuje się pod względem chemicznym odmiennie niż drugi barwnik żółty o typowym ugrowym odcieniu, którego obecność stwierdzono w obu malowidłach. Jego bladeżółte cząsteczki tracą pod wpływem roztworu  $\text{Na}_2\text{S}$  swoją pierwotną barwę i stają się ciemnobrązowe. Rozpuszczają się one w  $2n \text{HNO}_3$ , a po odparowaniu nadmiaru kwasu i wprowadzeniu kryształka soli  $\text{KNO}_2$  oraz kropli roztworu octanu miedziowego (w środowisku  $2n \text{CH}_3\text{COOH}$ ) z roztworu wypadają brunatno-czarne kryształy o kształcie sześciątów, odpowiadające związkowi  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ . W ten sposób w składzie jasnożółtego barwnika zidentyfikowano obecność jonów ołowiaowych. Barwnik

kach bibuły Whatman nr 1, o długości 49 cm, w temp.  $20^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) trwa ca. 48 godzin. Układ jest dość stabilny i można go stosować do rozwijania chromatogramów w ciągu 14—18 dni.

<sup>17</sup> Utrwalacz miedziowy przygotowuje się w następujący sposób: w 100 ml acetonu rozpuszcza się 2 ml nasyconego wodnego roztworu azotanu miedzi i 0,4 ml 10% kwasu azotowego. Aminokwasy tworzą z jonami miedzi —  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksy o barwie różowo-czerwonej, utrzymującej się na bibule w ciągu kilku tygodni. Pozwala to na swobodne pomiary densytometryczne plam aminokwasów na chromatogramach lub elektroferogramach.

ten prażony w temp. 400—450°C nie ulega zmianom kolorystycznym. Masykot PbO w takich warunkach przechodzi w minię  $Pb_3O_4$ , czyli jego pierwotna żółta barwa ustępuje miejsca jaskrawoczerwonej. Podobny tok badań przyjęto dla pozostałych barwników, tzn. od reakcji wstępnych przechodzono do szczegółowych badań mikrochemicznych.

Gamę barwną badanych malowideł charakteryzują następujące barwniki:

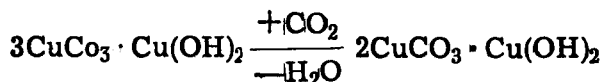
1. Malowidło ze św. Franciszkiem — kreda  $CaCO_3$ , ugier  $Fe(OH)_3$ , minia  $Pb_3O_4$ , czerwień żelazowa  $Fe_2O_3$ , malachit  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , azuryt  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , czern węglowa C.

2. Malowidło z łodzią — kreda  $CaCO_3$ , ugier  $Fe(OH)_3$ , cynian ołowiawy  $Pb_2SnO_4$ , minia  $Pb_3O_4$ , czerwień żelazowa  $Fe_2O_3$ , malachit  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , azuryt  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , umbra  $Fe_2O_3MnO_3$ , czern węglowa C.

Jak wynika z zestawienia, w obu malowidłach występują te same barwniki, używane najczęściej w średniowiecznym malarstwie ściennym. Istotny wyjątek spotyka się wśród żółcieni. W przypadku malowidła z łodzią, obok ugry stwierdzono obecność innego żółtego barwnika, który nie występuje w barwnej „palecie” malowidła ze św. Franciszkiem. Barwnika tego użyto do opracowania małych przedmiotów, takich jak bosak trzymany przez żeglarza (próbka Ł/8), czy łuk stwora (próbka Ł/18). Jest to cynian ołowiawy —  $Pb_2SnO_4$ , co potwierdziła analiza spektralna<sup>18</sup>. W partiach czerwonych obu malowideł zidentyfikowano minię i czerwień żelazową lub ich mieszaninę. Minii użyto zarówno do pokrycia dużych powierzchni (F/1 — tło, Ł/1 — płaszcz św. Mikołaja, Ł/10 — szata żeglarza), jak i do opracowania mniejszych. Czerwienią żelazową zaznaczono partie cienia mandorli św. Franciszka (próbka F/12), św. Magdaleny (próbka F/24) i Marii (próbka Ł/26). W półtonach czerwień żelazową rozjaśniono dodatkiem minii (próbka F/23). Zasada modelunku czerwonych płaszczyzn jest więc następująca: w półtonach występuje mieszanina minii z czerwienią żelazową, w światłach — minia, a w partiach cienia — sama czerwień żelazowa. Należy zaznaczyć, że niektóre plamy barwne minii zostały położone zupełnie płasko, co najwyżej ich rysunek podkreślono czernią lub brązem. Uwaga ta dotyczy malowidła z łodzią. Partie malowideł, w których stwierdzono obecność minii lub jej mieszaniny z czerwienią żelazową, odznaczają się brunatną barwą na po-

<sup>18</sup> Żółcień ołowiowo-cynowa, cynian ołowiawy o wzorze  $Pb_2SnO_4$  znana była w malarstwie zachodnioeuropejskim w okresie od XIII do pierwszej połowy XVIII w. Otrzymywano ją prawdopodobnie przez stapianie minii z popiołem cynowym w proporcjach 3 : 1. Przy większej ilości minii niż 3 cz. otrzymuje się już barwnik żółty o odcieniu wyraźnie pomarańczowym, natomiast zwiększona ilość popiołu cynowego w stosunku do minii powoduje wyraźnie rozjaśnienie (rozbielenie) żółcieni ołowiowo-cynowej. Dzisiaj stosować można w miejsce popiołu cynowego tlenek cynowy —  $SnO_2$ , proszek o zabarwieniu białym.

wierzchni. Zjawisko to jest spowodowane oddziaływaniem siarkowodoru zawartego w powietrzu na miedź, która w tych warunkach traci swoją intensywną, jaskrawoczerwoną barwę, przechodząc częściowo w czarny siarczek ołowiu — PbS. Gruboziarniste barwniki miedziowe, takie jak azuryt i malachit w partiach cienia zostały przeważnie użyte w mieszaninie z czernią węglową. W partiach półtonów i światel barwniki występują w czystej postaci bez dodatku bieli (kredy). Również ciemną zieleni tarczy — próbka (F/8) uzyskano przez dodatek czerni do malachitu. Obecny, chłodny, błękitnawy odcień płaszczyzn, pokrytych farbą o takim składzie, jest wynikiem częściowej przemiany malachitu w azuryt, która zachodzi według reakcji



#### IDENTYFIKACJA SPOIW WIĄZĄCYCH W WARSTWACH MALARSKICH

Do badań spoiw malarskich użyto następujących próbek polichromii:

— z malowidła ze św. Franciszkiem — F/17 zielen z szatek aniołka, F/28 czerwień z tła,

— z malowidła z łodzią — Ł/7 zielen z ubrania żeglarza, Ł/23 błękit z płaszcza Marii, Ł/27 czern z pasa pod malowidłem.

Jedną próbkę z każdego malowidła poddano analizie chromatograficznej celem określenia składu elementarnego cukrowców. W drugiej zidentyfikowano rodzaj substancji białkowych również za pomocą bibułowej chromatografii rozdzielczej.

#### IDENTYFIKACJA SPOIW WĘGLOWODANOWYCH

Tok postępowania i cały przebieg analizy chromatograficznej był analogiczny jak w przypadku identyfikacji spoiw węglowodanowych w po-białach. Na chromatogramach wywołanych ftalanem aniliny stwierdzono występowanie plam cukrów prostych. Stężenie cukrów w badanych hydrolizatach okazało się niezbyt duże, dlatego też natężenie ich plam na chromatogramach było niezbyt intensywne. Niektóre plamy, zwłaszcza w przypadku próbki z malowidła z łodzią, nie są widoczne w świetle białym, dopiero oglądane w świetle UV fluoryzują żółto-zielonkawo. Wyniki uzyskane na chromatogramach opisano szczegółowo w tab. 6.

Ze względu na nieobecność ramnozy odrzucono możliwość użycia jako spoiwa gum roślinnych i kleju lnianego. Ogólnie rzecz ujmując, cały skład cukrowy wskazuje na występowanie kleju roślinnego. Jednak brak l-arabinozy nasuwa pewne wątpliwości. Z drugiej strony obecność więk-

szej ilości d-glikozy od d-galaktozy sugeruje, że badanym spoiwem polichromii może być klej roślinny pochodzenia zbożowego, najprawdopodobniej jęczmienny.

#### IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW BIAŁKOWYCH

Identyfikację związków białkowych w badanych próbkach warstw malarskich przeprowadzono również w analogiczny sposób jak w przypadku badań pobiału. W wyniku tej analizy stwierdzono na chromatogramach zaledwie śladowe ilości kilku aminokwasów. Ich rozdział nie był zadowalający i nie pozwalał na zidentyfikowanie plam poszczególnych aminokwasów w sposób nie budzący wątpliwości. Badania powtarzano wielokrotnie, lecz pomimo tego nie udało się bliżej określić rodzaju substancji białkowej ze względu na małe stężenie aminokwasów i ich niepełny skład na chromatogramach. Z drugiej strony, jak to już podkreślono poprzednio, klej jęczmienny bez dodatku jakiejś innej substancji wiążącej jest spoiwem zbyt słabym, żeby mógł dobrze związać warstwę malarską. Można więc przypuszczać, że w tym przypadku mamy do czynienia ze spoiwem złożonym z kleju jęczmiennego i bliżej nieokreślonej substancji o charakterze białkowym. Może to być spoiwo jajowe bądź też kazeinowe (mleko). Kleje glutynowe należy raczej wykluczyć, gdyż na chromatogramach nie stwierdzono obecności hydroksyproliny aminokwasu charakterystycznego dla tej grupy białek.

#### PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI KOŃCOWE

Przedmiotem rozważań treści ikonograficznej i składu materiałowego oraz budowy technicznej były dwa malowidła ściennie znajdujące się w nawie głównej kościoła NMP w Toruniu. Pierwsze z nich, przedstawiające kazanie św. Franciszka do ptaków i Wniebowzięcie św. Marii Magdaleny, znajduje się w zachodniej części kościoła. Drugie malowidło o charakterze wotywnym przedstawia łódź z szeregiem postaci, wokół której ukazano fantastyczne stwory, prawdopodobnie personifikacje niebezpieczeństw związanych z żeglugą. Pierwsze z nich datowane jest na lata 1380—1390, drugie zaś na drugą ćwierć XV w.

Badania wstępne wymienionych wyżej malowideł ściennych rozpoczęto od makroskopowych oględzin ich powierzchni w celu ustalenia występowania pobiału, rodzaju barwników malarskich, opisu kolorystycznego itd.

Badania szczegółowe rozpoczęto od analizy makroskopowej tynków zarówno na świeżym przełamie, jak i w zglądach (naszlifach) wykonanych po utwardzeniu tynków żywicą epoksydową. W przypadku malowidła ze św. Franciszkiem tynk na świeżym przełamie posiada zabarwienie biało-żółtawe z wyraźnym odcieniem różowawym i maksymalną grubość

dochodzącą do 6,4 mm. Na podstawie obserwacji mikroskopowej zglądów (naszlifów) stwierdzono, że wypełniacz mineralny, piasek oraz okruchy wapienia pierwotnego tkwią w mikrytowym spoiwie wapiennym. Tekstura tego tynku jest bezładna, porfirowata, natomiast struktura nierównościarnista.

Tynk spod drugiego malowidła posiada na świeżym przełamie zabarwienie białoszarawe i maksymalną grubość 8,4 mm. Wypełniacz mineralny (piasek) oraz okruchy wapienia pierwotnego występują w mikrytowym spoiwie wapiennym. Podobnie jak w pierwszym przypadku, tak i tutaj tekstura tynku jest bezładna i porfirowata, a struktura nierównościarnista.

Makroskopowe obserwacje zglądów (naszlifów) obydwóch tynków wykazują tylko nieznaczne różnice w ich wyglądzie i budowie. Tynk spod malowidła ze św. Franciszkiem jest nieco cieńszy (6,4 mm), jaśniejszy i posiada więcej ziarn piasku bardzo gruboziarnistego. Tynk spod drugiego malowidła jest wyraźnie grubszy (8,4 mm), znacznie ciemniejszy i na oko zawiera więcej piasku drobnoziarnistego i niewielkie ilości bardzo gruboziarnistego.

Skład mineralny obydwóch tynków oznaczono na podstawie mikroskopowej analizy planimetrycznej płytek (szlifów) cienkich w świetle spolaryzowanym. Spoiwo w obydwóch tynkach zbudowane jest z pelitu i mikrytu wapiennego (węglanu wapniowego). Wypełniacz w obydwóch tynkach składa się z ziarn kruszywa naturalnego (piasek), wśród których brak jest ziarn psefitowych (powyżej 2,0 mm). Piasek jest pochodzenia rzeczno-fluwialnego. Obok piasku w charakterze wypełniacza występują również różnej wielkości okruchy wapienia pierwotnego. Z analizy mikroskopowej płytek cienkich (szlifów) wynika wyraźna różnica w stosunkach spoiwa węglanowego do podstawowego wypełniacza mineralnego. Mowa jest w tym przypadku o piasku kwarcowo-skaliowym pochodzenia fluwialnego. Okruchy wapienia pierwotnego, jako pochodzące z ciasta wapiennego oraz związane z nim również tlenki żelaza, potraktowano jako całość łącznie ze spoiwem wapiennym. Ostatecznie więc stosunek spoiwa węglanowego, obejmującego zarówno okruchy wapienia, jak i tlenki żelaza, do właściwego wypełniacza sensu stricto, jakim jest piasek, kształtują się w poszczególnych malowidłach w następujących proporcjach:

1 — malowidło ze św. Franciszkiem —  $\text{CaCO}_3$  : piasek = 0,68 : 1,

2 — malowidło o charakterze wotywnym z łodzią i z różnymi stworami —  $\text{CaCO}_3$  : piasek = 1,34 : 1.

Z powyższych proporcji wynika, że tynk z pierwszego malowidła jest bardziej „chudy” i zawiera więcej piasku niż tynk z drugiego malowidła, w którym piasku jest wyraźnie mniej niż spoiwa węglanowego. Różnice są zatem wyraźne. Stopień obtoczenia ziarn piasku (tab. 2) w obydwóch tynkach jest prawie identyczny i w tym przypadku żadnych



różnic doszukać się nie można. Tak samo przedstawia się sprawa ze składem granulometrycznym piasku (tab. 3). W obydwóch tynkach jest on prawie jednakowy, a jeśli występują różnice (rubryka 3, 5 i 6), to są one w zasadzie nieznaczne i nie mogą właściwie służyć jako kryterium pozwalające różnicować te dwa tynki pod tym względem między sobą. Reasumując, można stwierdzić, że tylko skład mineralny obydwóch tynków (tab. 4) pozwala w sposób bezsporny postawić wniosek, że malowidła te są różne nie tylko pod względem malarskim sensu stricto, ale również pod względem składu mineralnego tynków.

Jeśli chodzi o następny element omawianych malowideł ściennych, to znaczy pobiałą, należy stwierdzić, że w obydwóch przypadkach zawierają one jako wypełniacz naturalną krede (*cocolithae* i inne formy), z tym, że w pierwszym, starszym malowidle, pobiała jest dwuwarstwowa, w drugim zaś przedstawiającym łoż z stworami — tylko jedno-warstwowa. Niniejszy wypełniacz nasunął przypuszczenie, że w obydwu pobiałach powinna występować jako spoiwo wiążące jakaś substancja lub mieszanina różnych substancji organicznych, które tę rolę powinny spełniać. Jak zawsze w dotychczasowych badaniach innych malowideł ściennych, tak i w tym przypadku ustalenie rodzaju spoiw organicznych, mimo zastosowania analizy chromatograficznej, okazało się bardzo trudne. Na podstawie szczegółowych badań, wykonanych metodą bibułowej chromatografii rozdzielczej, udało się ustalić, jako prawdopodobne, występowanie węglowodanowej substancji zbliżonej swoim składem do kleju z ziarn zbożowych, w tym przypadku kleju jęczmiennego.

Ponieważ, jak wykazały nasze liczne próby, klej z ziarn jęczmienia, a także z innych ziarn zbożowych, np. klej pszeniczny, jest zbyt słabym spoiwem, jeśli chodzi o jego siłę klejącą, nasuwa się więc nieodparte przypuszczenie, że obok niego w badanych pobiałach występować mogły jako główne substancje wiążące kleje pochodzenia białkowego. Analiza chromatograficzna badanych pobiał z obydwóch malowideł, mimo kilkakrotnych powtórzeń, nie dała jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, jakie substancje białkowe mogą w tych pobiałach występować. Na chromatogramach za każdym razem uzyskiwano niezbyt czytelne plamy kilku aminokwasów, których skład ilościowy i jakościowy nie pozwolił na ostateczne sformułowanie wniosku, z jakimi substancjami białkowymi mamy do czynienia. Można tylko przypuszczać, że ze znanych substancji białkowych mogły występować bądź to kleje glutynowe, bądź też spoiwo jajowe, mleko lub też surowica krwi bydłowej. Mogły one występować pojedynczo lub też nawet dwie różne substancje białkowe razem w mieszaninie z klejem jęczmiennym.

Badania barwników malarskich, wykonane metodą kroplową, mikrokrystaloskopową i w jednym tylko przypadku za pomocą analizy spektralnej, wykazały, że ich „paleta” w obydwóch malowidłach jest w zasadzie prawie identyczna. Z bieli w obydwóch malowidłach występuje

tylko kreda naturalna. Nie stwierdzono występowania bieli ołowianej. Jeśli chodzi o żółcienie, to w jednym i drugim przypadku występuje ugiel jasny. Niewątpliwym ewenementem jest występowanie w młodszym malowidle, przedstawiającym łódź ze stworami (druga ćwierć XV w.), żółcieni ołowiawo-cynowej  $Pb_2SnO_4$ , barwnika, który w żadnym innym malowidle gotyckim na terenie Torunia nie został dotychczas wykryty. Barwnik ten mógł być przywieziony do Torunia najkrótszą drogą poprzez Gdańsk z Niderlandów, gdzie w tym czasie był już dobrze znany i powszechnie stosowany. Jeśli chodzi o czerwone barwniki, to w jednym i w drugim przypadku występuje minia i czerwień żelazowa, często razem w mieszaninie. Poza wymienionymi czerwieniami nie stwierdzono w żadnym malowidle cynobru, co budzić musi pewne zastanowienie nad przyczyną tego faktu. Z zieleni i błękitów w jednym i w drugim malowidle występuje malachit i azuryt. Zieleni i ultramaryny nie stwierdzono. Jeśli chodzi o brązy, to w młodszym malowidle stwierdzono występowanie czerwieni żelazowej, często w mieszaninie z czernią węglową. Reasumując można stwierdzić, że „paleta” barwników malarskich w starszym malowidle, przedstawiającym kazanie św. Franciszka (1380—1390), składa się z siedmiu barwników, natomiast w malowidle młodszym, ukazującym łódź ze stworami (druga ćwierć XV w.), barwników tych jest nieco więcej, a mianowicie 8. Stanowiłoby to niejako pewną regułę, ponieważ według naszych badań w malowidłach gotyckich z XIV w., występujących w obiektach sakralnych, bądź świeckich na terenie Torunia, „paleta” we wszystkich przypadkach składa się z 7 barwników, natomiast w okresie nieco późniejszym, to znaczy w XV w., jest ich już na „palecie” malarza 9.

Mówiąc o „palecie” malarskiej, a w związku z tym również i o modelunku poszczególnych fragmentów malowidła, należy wspomnieć o barwnikach użytych do opracowania karnacji. W malowidle starszym (kazanie św. Franciszka) do opracowania modelunku karnacji użyto kredę naturalną, ugiel i czerwień żelazową (tab. 5, poz. 17 i 19), a w malowidle młodszym (łódź ze stworami) kredę, czerwień żelazową i czern węglową (tab. 5, poz. 38 i 46). Różnice, jeśli chodzi o rodzaje barwników użytych do modelunku karnacji, są między tymi malowidłami wyraźne. W malowidle młodszym brak jest w ogóle ugru. Jeśli chodzi o rodzaj spoiwa użytego do malowania, to — podobnie jak w przypadku pobiał — wykonano wyłącznie badania identyfikacyjne, pomijając całkowicie rekonstrukcję technologiczno-malarską ze względu na brak podstaw, które nie ujawniły się po wykonaniu badań analitycznych.

Analizę spoiw występujących w badanych próbkach warstw malarskich wykonano metodą bibułową chromatografii rozdzielczej w analogiczny sposób jak w badaniach spoiw w pobiałach. W tym przypadku identyfikowano zarówno spoiwa węglowodanowe, jak i białkowe (tab. 6). Analiza chromatograficzna cukrów prostych występujących w badanych

hydrolizatach spoiw, zdaje się wskazywać na obecność kleju jęczmieńnego. Wynik ten nie jest jednak jednoznaczny, a to z uwagi na brak takiego cukru jak l-arabinoza. Jak wynika z tab. 6, ilość cukrów w hydrolizacie z próbki warstwy malarskiej z kazania św. Franciszka występuje w znacznie większej ilości niż w próbce malowidła z łodzią ze stworami. W pierwszym przypadku najważniejsze cukry proste widoczne są na chromatogramach w świetle białym jako czytelne jasnobrunatne plamy. W malowidle drugim, mimo że do badań wzięto tę samą wagowo ilość próbki, cukry te widoczne są jako odpowiednio fluoryzujące plamy dopiero w promieniach UV.

Skłaniając się ostatecznie do wniosku, że w obydwóch malowidłach jako spoiwo węglowodanowe występuje klej jęczmieńny, chcemy podkreślić, że nasze przypuszczenia oparliśmy na ilościowych stosunkach d-glikozy do d-galaktozy, ta pierwsza bowiem w obydwóch przypadkach występuje w znacznie większej ilości niż d-galaktoza. To właśnie charakterystyczne jest dla kleju jęczmieńnego. Brak l-arabinozy może budzić jednak pewne zastrzeżenia, jeśli chodzi o nasz ostateczny wniosek.

Identyfikacja substancji białkowych, wykonana również metodą chromatograficzną, mimo kilku powtórzeń, nie dała żadnej jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, z jakim rodzajem spoiwa białkowego mamy do czynienia w obydwóch malowidłach. Na chromatogramach uzyskano zaledwie śladowe ilości kilku aminokwasów, stąd też wyciągnięcie jakichkolwiek wniosków dotyczących rodzaju białkowych substancji wiążących okazało się niemożliwe. Ich istnienie w badanych warstwach malarskich obydwóch malowideł jest niezaprzeczalne, niestety, ze względu na zbyt mało czytelne wyniki na chromatogramach ustalenie ich rodzaju okazało się niemożliwe. Można więc ostatecznie powiedzieć, że spoiwa malarskie w obydwóch malowidłach są mieszane — węglowodanowo-białkowe, z tym, że rodzaj substancji białkowej można rozpatrywać tylko w sferze hipotez, opierając się na wcześniejszych ustaleniach w innych malowidłach ściennych. Jako substancje białkowe występować mogą więc spoiwa jajowe, mleko lub też kleje glutynowe. Najbardziej jednak prawdopodobne wydaje się użycie dwóch pierwszych spoiw białkowych. Mogły one występować w mieszaninie z klejem jęczmieńnym pojedynczo lub razem. Zarówno w jednym, jak i w drugim przypadku uzyskać można było spoiwo malarskie o dobrych właściwościach wiążących.

**MATERIALS AND PAINTING TECHNIQUES  
OF THE WALL PAINTINGS  
OF THE MAIN NAVE OF ST. MARY'S CHURCH  
IN TORUŃ**

**S u m m a r y**

Technological and chemical analyses allowed to determine the type of painting materials and the technical structure of two wall paintings in the main nave of the church.

At the beginning, stratigraphy of mortars, white-wash and paint film has been determined.

Three (mortar-white wash-paint) or four-layer (mortar-2 white wash layers-paint film) structures were found. The mortars examined show a variable binder to filler ratio, the binder being of basal or, locally, of porous type.

Natural aggregate of fluvial origin is the main filler component. Chalk white-washes containing carbohydrates, present a good adhesion to mortars, which indicates that they were put on wet mortar. The colour scale of the examined paintings is the following: chalk, ochre, red lead, iron red, azurite, malachite, raw umber, carbon black.

The binder of the paint films contains corn glue with an admixture of unidentified protein like substance.