

Grażyna Korpala

Badania technologiczne sześciu italskich malowideł ściennych z Muzeum Narodowego w Krakowie : część II

Ochrona Zabytków 25/4 (99), 241-252

1972

Artykuł został zdigitalizowany i 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, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

BADANIA TECHNOLOGICZNE SZEŚCIU ITALSKICH MALOWIDEŁ ŚCIENNYCH Z MUZEUM NARODOWEGO W KRAKOWIE* (CZEŚĆ II)

BADANE OBIEKTY

Wszystkie fragmenty malowideł ściennych, będące przedmiotem badań, pochodzą ze Zbiorów Czartoryskich w Muzeum Narodowym w Krakowie, z Galerii Sztuki Starożytnej.

Obiekt nr 1. Italskie malowidło ścienne, *Pejzaż*, nr inw. 1215, pochodzenie nieznanne; wymiary 48×65 cm, całkowita powierzchnia polichromii¹ 3180 cm². W starych inwentarzach książąt Czartoryskich oraz w korespondencji prowadzonej przez właścicieli z kolejnymi dyrektorami muzeum brak danych dotyczących proveniencji tego malowidła. Prawdopodobnie zakupiono go we Włoszech w końcu XIX wieku. Obiekt był dwukrotnie wzmiankowany w katalogach S. Komornickiego i S. Gąsiorowskiego², lecz dają oni jedynie krótkie notatki inwentarzowe bez szczegółowej analizy; uważają, że malowidło przedstawia krajobraz nadmorski i datują je na drugą połowę I wieku n.e. Ostatnio J. Ostrowski³ na podstawie analizy ikonograficznej i analogii przesunął datowanie zabłytku na pierwszą połowę I wieku p.n.e.

Malowidło wraz z częścią muru, na którym było nanesione, zostało wycięte, zatopione w gipsie, a następnie opravione w grubą podwójną dREW-

nianą ramę. Zagipsowano pęknięcia, podmalowano i zatarto ubytki powstałe w dolnym, lewym rogu przy ramie. Sposób malowania: tło zakładano gładko szerokim pędzlem (widoczny ślad włosa pędzla), postacie, zwierzęta, architekturę oraz zarośla wykonano wąskim pędzlem nakładając kolor impasto. Malowidło znajduje się na dwu warstwach zaprawy położonej na murze *opus reticulatum*. Stratygrafia (il. 1): grubość polichromii 0,018—0,34 mm, grubość I warstwy zaprawy 0,5—0,8 mm, wymiar cegły 8×8 cm (kolor szarougrowy, widoczne grubsze kamyczki), zaprawa spajająca ciemnoszara, widoczne grudki ciemnych kamyczków oraz nieroztarte grudki wapna⁴. Stan zachowania: widoczne zniszczenia fizykochemiczne (ślady korozji w miejscu białej kozy), mechaniczne — zakurzenie, spękania (pęknięcie ukośne dł. 30 cm w prawym dolnym rogu, drugie po przeciwnej stronie dł. 14 cm), w szczelinach pęknięć ubytki polichromii o szerokości 1,5 cm, chemiczne — zmatowiały nalot w miejscu skały oraz plama wosku koło skały wielkości 2 cm² (działalność człowieka).

Obiekt nr 2. Fragment italskiego malowidła ściennego *Głowa*, nr inw. 1085, pochodzenie nieznanne, wymiary maksymalne 8,6×13,1 cm, całkowita powierzchnia polichromii 67,65 cm²,

* Część pierwszą artykułu zamieszczono w „Ochronie Zabytków” XXV (1972) nr 3, ss. 160—169. Analizy chemiczne w większości zostały wykonane w Pracowni Konserwatorskiej Muzeum Narodowego w Krakowie, Oddział Sukiennice, pod kierunkiem mgr M. Niedzielskiej.

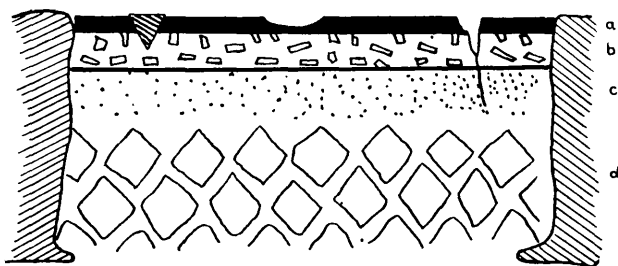
¹ Pomiar powierzchni badanych fragmentów polichromii wykonano planimetrem biegunowym typ Pl 1.

² S. Komornicki, *Muzeum ks. Czartoryskich w Krakowie. Wybór cenniejszych zabytków*, „Muzeum

Polskie”, V, Warszawa 1929, s. 25; S. Gąsiorowski, *Malarstwo starożytne w Zbiorach Czartoryskich*, Kraków, 1952, s. 12.

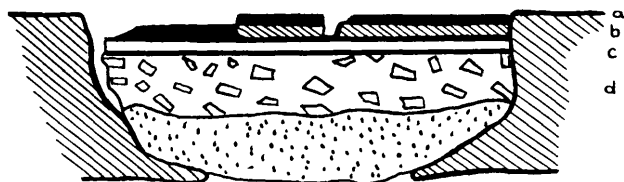
³ J. Ostrowski, *Rzymskie malowidła ścienne ze zbiorów Muzeum Narodowego w Krakowie*, Zeszyty Naukowe UJ (w druku).

⁴ Wymiary grubości warstw ustalono na podstawie zglądów pod mikroskopem polaryzacyjnym Poladun IV M-ROW Rathenow, przy powiększeniu 100× i 150×.



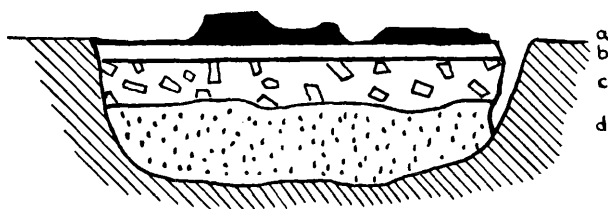
1. Stratygrafia obiektu nr 1: a — warstwa polichromii, b — pierwsza warstwa zaprawy, c — druga warstwa zaprawy, d — mur (opus reticulatum)

1. Object No 1, stratigraphy: a — polychromed layer, b — first mortar layer, c — second mortar layer, d — wall (opus articulatatum)



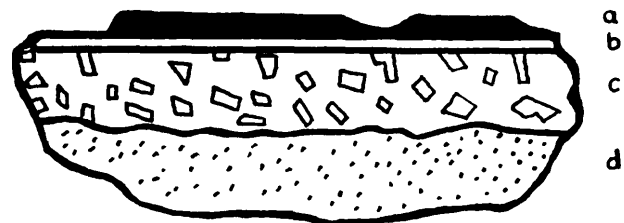
2. Stratygrafia obiektu nr 2: a — warstwa polichromii, b — warstwa białej podmalówki; c — pierwsza warstwa zaprawy, d — druga warstwa zaprawy

2. Object No 2, stratigraphy: a — polychromed layer, b — white underpainted layer, c — first mortar layer, d — second mortar layer



3. Stratygrafia obiektu nr 3: a — warstwa polichromii, b — warstwa tła, c — pierwsza warstwa zaprawy, d — druga warstwa zaprawy

3. Object No 3, stratigraphy: a — polychromed layer, b — background layer, c — first mortar layer, d — second mortar layer



4. Stratygrafia obiektu nr 4: a — warstwa polichromii, b — warstwa kredowej podmalówki, c — pierwsza warstwa zaprawy, d — druga warstwa zaprawy

4. Object No 4, stratigraphy: a — polychromed layer, b — chalk underpainted layer, c — first mortar layer, d — second mortar layer

wzmiankowany przez S. Gąsiorowskiego jako zabytek pochodzący z terenów Italii z drugiej połowy I wieku n.e.⁵ Fragment przedstawiający głowę z częścią ręki, został zatopiony w gipsie, widoczna jedynie dolna część zaprawy. Sposób malowania: fragmenty karnacji kładziono grubą warstwą na białej podmalówce. Rysunek twarzy i włosów wykonano cienkim pędzlem. Tło stanowi cienka warstewka położona bezpośrednio na dwu warstwach zaprawy. Stratygrafia (il. 2): grubość polichromii w partii twarzy 0,09—0,05 mm, grubość białej podmalówki 0,04—0,03 mm, grubość czerwonego tła 0,59—0,26 mm. Stan zachowania: uszkodzenia mechaniczne w postaci ubytków nad głową i w partii twarzy, chemiczne — zaczernienia widoczne w partii czerwonego tła, a na całości punktowe ubytki.

Obiekt nr 3. Fragment italskiego malowidła ściennego *Maska*, nr inw. 1087, pochodzenie nieznane, wymiary maksymalne 9×12,5 cm, całkowita powierzchnia polichromii 90,70 cm², datowany przez S. Gąsiorowskiego na około I wiek n.e.⁶ Fragment przedstawia maskę. Malowano cienkim pędzlem, kreskując modelunek. Stratygrafia (il. 3): grubość warstwy polichromii 0,02 mm, grubość warstwy podmalówki 0,02 mm, grubość I warstwy zaprawy 0,10 mm, II warstwy 0,12 mm. Stan zachowania: zniszczenia fizykochemiczne w postaci punktowych ubytków (korozja), mechaniczne przetarcia na czole oraz zabrudzenia kurzem.

Obiekt nr 4. Fragment italskiego malowidła ściennego *Kwiat*, nr inw. 1086, pochodzenie nieznane, datowany na I wiek p.n.e. Fragment w formie trójkąta o wymiarach boków 11,5; 127 i 10 cm, całkowita powierzchnia polichromii 91,15 cm². Fragment ten, przedstawiający kwiat, zatopiono w gipsie. Sposób malowania: widoczne swobodne ruchy pędzla podkreślające tektonikę liści i samego kwiatu, wyraźna różnica między grubo namalowanym kwiatem a gładkim, wypolerowanym tłem. Stratygrafia (il. 4): grubość warstw polichromii w partii tła 0,11—0,14 mm, w partiach kwiatów 0,15—0,18 mm, grubość I warstwy zaprawy 5—6 mm. Stan zachowania: widoczne zabrudzenia kurzem, uszkodzenie mechaniczne w postaci odprysku w partii środkowej liścia, widoczne trzy małe rysy spękań w partii tła po prawej stronie.

Obiekt nr 5. Fragment italskiego malowidła ściennego *Postać*, nr inw. 1088, pochodzenie nieznane; brak wzmianki w opracowaniach Komornickiego i Gąsiorowskiego. Obiekt składa się z dwu fragmentów o całkowitej powierzchni polichromii 116,65 cm². Całość zatopiona w gipsie nie ukazuje podłoża. Warstwa polichromii

⁵ S. Gąsiorowski, o.c., s. 14.

⁶ S. Gąsiorowski, o.c., s. 14.

w partiach szaty grubości 0,11—0,21 mm, warstwa błękitu 0,09—0,20 mm. Stan zachowania: zatarcia, zakurzenia oraz odpryski na wysokości pasa postaci i nad głową.

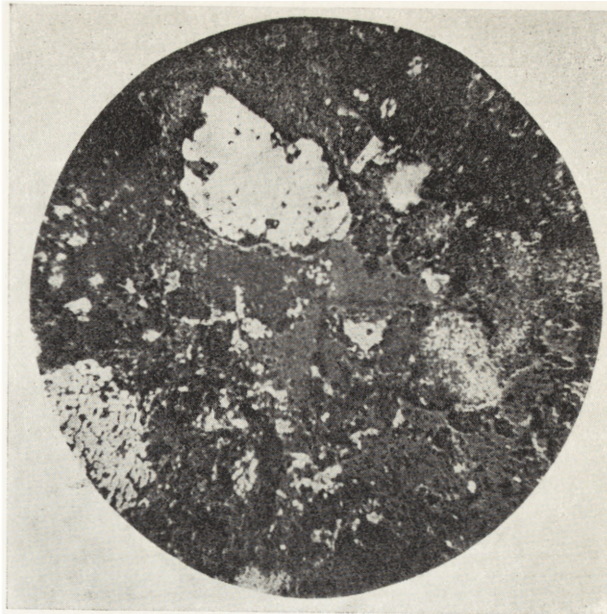
Obiekt nr 6. Fragment italskiego malowidła *Postać kobieca*, nr inw. 19, pochodzenie nieznanne, wymiary maksymalne 20×25 cm, całkowita powierzchnia polichromii 236,55 cm², dwukrotnie wzmiankowany w katalogach Komornickiego i Gąsiorowskiego w formie krótkiej notatki inwentarzowej bez szczegółowej analizy. Uważają oni przedstawioną postać kobiecą za kapłankę Izdy i fragment malowidła datują na okres narodzenia Chrystusa. Całość zatopiona w gipsie. Sposób malowania: całość malowano cienką warstwą, rysunek wykonano ciemnym brązem za pomocą cienkiego pędzla na podłożonym płamą kolorze ciała. Grubość polichromii 0,06—0,05 mm. Stan zachowania: mechaniczne uszkodzenia w formie nieznacznych pęknięć, przetarcia, zabrudzenia kurzem. Obiekt był konserwowany, miejsce styku dwu fragmentów wyrównano gipsem i zapunktowano.

BADANIE ZAPRAW

Oznaczenia petrograficzne⁷. W wypadku badanych obiektów napotkano poważną trudność związaną z pobraniem odpowiednich próbek do wykonania szlifów. Mając na uwadze wartość opracowywanych obiektów, musiano maksymalnie ograniczyć pobranie próbek z I warstwy zaprawy, natomiast próbki pobrane z II warstwy zaprawy nie mogły przekraczać 0,5 cm; wykonanie szlifów z fragmentów zaprawy o grubości ok. 0,5 cm było rzeczą niezwykle trudną technicznie. W wypadku obiektu nr inw. 19 pobrano jedynie próbkę z II warstwy zaprawy, a w wypadku obiektów nr inw. 1088 i 1215 pobranie próbek było wręcz niemożliwe. Pobrane próbki gotowano w balsamie kanadyjskim, następnie zeszlifowywano obustronnie na proszkach korundowych oraz na szybie z dodatkiem oleju skalnego. Szlif zabezpieczano balsamem kanadyjskim.

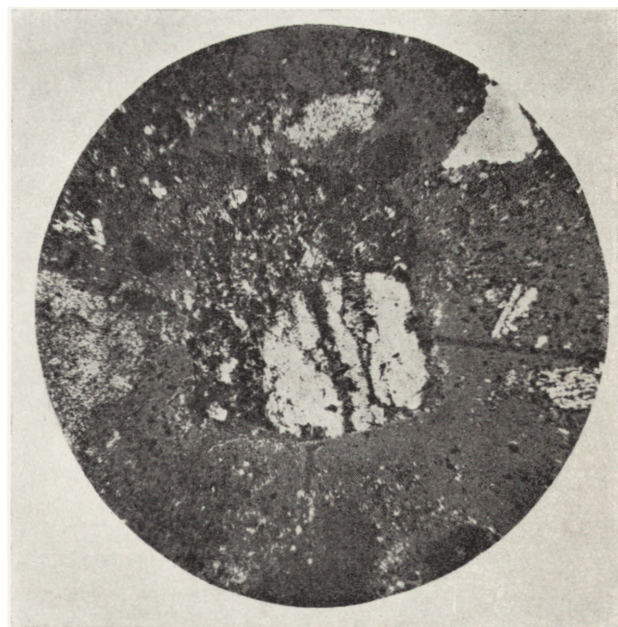
Na podstawie petrograficznej analizy mikroskopowej przeprowadzonej na wykonanych szlifach stwierdzono, że próbki pobrane z zapraw badanych obiektów zawierały: próbka obiektu nr 1 — zaprawa spajająca cegłę — mikrokryształiczny węglan wapnia z wypełniaczem o charakterze tufowym (skaleniem wapienno-sodowe — plagioklasy oraz szkliwa różnego rodzaju o budowie pumeksowej, rzadziej globulastej), (il. 5); próbka obiektu nr 1 — cegła — czysty tuf wulkaniczny (popiół w którym tkwią kryształy plagioklasy z domieszką kwarcu 30—150 mikronów, amfiboli oraz pumeksu, szkliwo pumeksowe wyraźnie zaznaczone); próbka obiektu nr 1 — czarna grudka z zaprawy spajającej — pumeks; próbka obiektu nr 2 — I warst-

⁷ Odczytu badanych szlifów dokonano pod kierunkiem doc. dr A. Oberca.



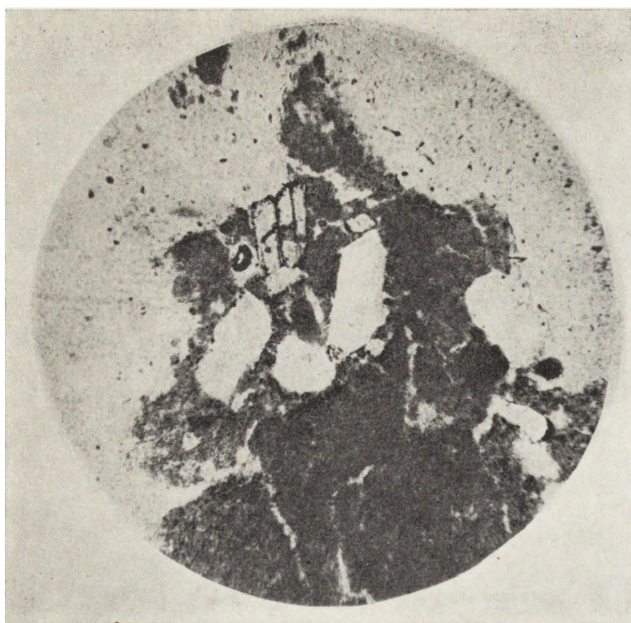
5. Obiekt nr 1, zaprawa — tuf wulkaniczny o budowie pumeksowej z CaCO₃; zdjęcie mikroskopowe szlif w świetle przechodzącym (fot. G. Korpal)

5. Object No 1, mortar: volcanic tuff having pumice-like structure with CaCO₃ content; microscopic photograph of microsection taken in transmitted light



6. Obiekt nr 2, druga warstwa zaprawy CaCO₃ z wypełniaczem (tuf wulkaniczny); zdjęcie mikroskopowe szlif w świetle przechodzącym (fot. G. Korpal)

6. Object No 2, second Ca CO₃ mortar layer with filler (volcanic tuff); microscopic photograph of microsection taken in transmitted light



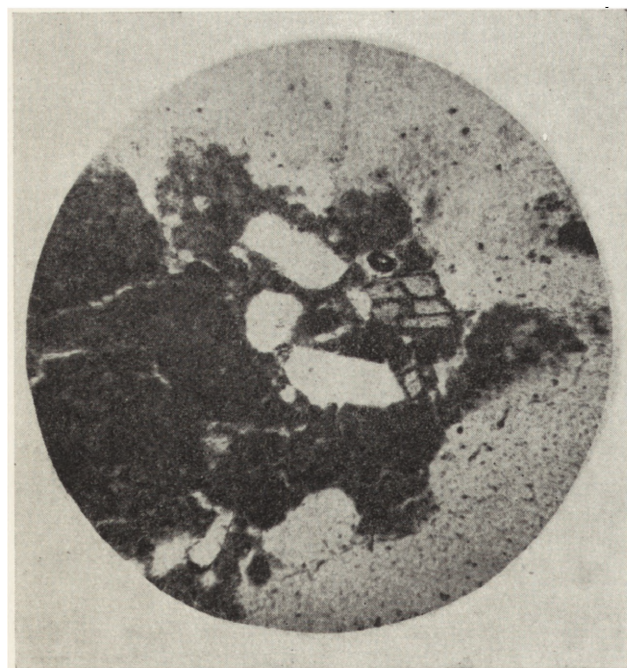
7. Obiekt nr 3, druga warstwa zaprawy CaCO_3 z wypełniaczem wulkanicznym; zdjęcie mikroskopowe szlif w świetle przechodzącym (fot. G. Korpala)

7. Object No 3, second CaCO_3 mortar layer with volcanic filler; microscopic photograph of microsection in transmitted light



9. Obiekt nr 6, druga warstwa zaprawy CaCO_3 z wypełniaczem (tuf wulkaniczny); zdjęcie mikroskopowe szlif w świetle przechodzącym (fot. G. Korpala)

9. Object No 6, second CaCO_3 mortar layer with filler (volcanic tuff); microscopic photograph of microsection in transmitted light



8. Obiekt nr 4, druga warstwa zaprawy CaCO_3 z wypełniaczem (tuf wulkaniczny); zdjęcie mikroskopowe szlif w świetle przechodzącym (fot. G. Korpala)

8. Object No 4, second CaCO_3 mortar layer with filler (volcanic tuff); microscopic photograph of microsection in transmitted light

wy zaprawy — wyłącznie CaCO_3 z niewielką ilością tlenków żelaza wielkość kryształów węglanu wapnia 50—150 mikronów; próbka obiektu nr 2 — II warstwa zaprawy — krystaliczny węglan wapnia z dużą zawartością szkliwa plagioklasy (glinokrzemiany krzemu i wapnia), oliwianu (krzemianów magnezu i żelaza), czyli pokruszonego tufu wulkanicznego (il. 6); próbka obiektu nr 3 — I warstwa zaprawy, jak wyżej; próbka obiektu nr 3 — II warstwa zaprawy — węglan wapnia oraz tuf wulkaniczny (okruszy ziaren skaleni, plagioklasy, oliwianu), (il. 7); próbka obiektu nr 4 — I warstwa zaprawy, jak wyżej (il. 8); próbka obiektu nr 6 — II warstwa zaprawy, jak wyżej (il. 9).

Ustalono zatem, że w skład I warstwy zapraw badanych obiektów wchodzi krystaliczny węglan wapnia jako wypełniacz.

W skład II warstwy zaprawy wchodzi mikrokryształiczny węglan wapnia z tufem wulkanicznym jako wypełniaczem. W wypadku muru, na którym osadzone jest malowidło nr inw. 1215, mamy do czynienia z kamieniem tufowym oraz zaprawą wapienną z wypełniaczem tufowym w większości o charakterze pumekowym.

Oznaczenia chemiczne badanych zapraw wykonano za pomocą mikrokrystaloskopii, reakcji barwiących oraz spektrografii emisyjnej

(porównaj badania pigmentów). We wszystkich przebadanych próbkach zapraw stwierdzono obecność Ca, Al w dużych ilościach, F śladowo, Mg, Si wyraźnie. Zawartość tych metali świadczy o obecności tlenków wyżej wymienionych metali (MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, Na₂O, CaO).

Wykonanie badań ilościowych (stosunek zaprawy do wypełniacza) było niemożliwe ze względu na brak odpowiedniej ilości materiału badawczego.

BADANIE PIGMENTÓW

Metoda spektrografii emisyjnej⁸. W metodzie tej dokonuje się pobudzenia próbek (rzędu miligramów) do emisji promieniowania elektromagnetycznego, rozszczepienia promieniowania w widmie, rejestracji widma na płycie fotograficznej, a w efekcie możliwość analizy uzyskanego spektrogramu.

Technika pracy. Próbki nakładano na płaskie zakończenia elektrod grafitowych spektralnie czystych, które dodatkowo oczyszczano metodą przedpalenia w łuku prądu zmiennego o natężeniu 9 amperów w czasie 12 sekund. Promieniowanie wysyłane przez próbki rozszczepiane w pryzmacie kwarcowym rejestrowano na płycie fotograficznej produkcji Gevaert-Scientia.

Aparatura. Użyto zestawu aparatury produkcji C. Zeissa (NRD), składającego się ze spektrografu kwarcowego o średniej dyspersji typ Q 24, generatora łuku prądu zmiennego typ ABR 3, spektroprojektora SP 2. Spektrogramy odczytywano za pomocą atlasu.

Wyniki badań. W próbkach stwierdzono obecność następujących pierwiastków: próbka z obiektu nr 2 — czerwień — Ca, Hg, Mg, Fe, Cu, Al, Si; próbka z obiektu nr 3 — żółć — Mg, Cu, Ca, Si, Fe, Al; próbka z obiektu nr 4 — czerwień — Ca, Mg, Si, Cu, Al, Fe; próbka z obiektu nr 5 — błękit — Cu, Si, Ca, Mg, Al, Fe; druga próbka z obiektu nr 5(2) — żółć — Fe, Si, Mg, Cu, Al, Ca; próbka z obiektu nr 6 — czerwień — Fe, Ca, Si, Mg, Al, Cu. Ze względu na obecność w stosowanych elektrodach grafitowych B,C,Ti, nie można było określić czy badane próbki zawierały te pierwiastki. Półilościowe porównanie poszczególnych próbek pod względem obecnych pierwiastków przedstawia się następująco: żelazo — wyraźnie obecne w próbkach 3, 2, 4, ślady w próbce 2; krzem — bardzo wyraźnie obecny w próbkach 4, 5, wyraźnie obecny w próbkach 3, 5(2), ślady w próbkach 2, 6; magnez — bardzo wyraźnie obecny w próbkach 3, 4, mniej w próbce 2, wyraźnie obecny w próbce 5(2), ślady w próbkach 2, 5; miedź — bardzo wyraź-

nie obecna w próbce 5, mniej w próbkach 3, 4, wyraźnie obecna w próbce 5(2), ślady w próbce 2, zaledwie dostrzegalne w próbce 6; glin — bardzo wyraźnie obecny w próbce 3, wyraźnie obecny w próbce 5(2), ślady w próbkach 1, 2, 5, 6; wapń — bardzo wyraźnie obecny w próbce 4, mniej w próbkach 2, 3, wyraźnie obecny w próbkach 2, 5, 5(2); rtęć — bardzo wyraźnie obecna w próbce 2.

Wszystkie pobrane pigmenty zawierają dużą ilość Ca, co sugerowałoby zawartość tego pierwiastka w spoiwie. W wypadku błękitu w próbce 5 ważne jest stwierdzenie dużej zawartości Cu i Si. W wypadku próbki 2 istotna jest wyrażna zawartość Hg. Obecność Al, Mg wiąże się z dodatkiem tych pierwiastków do tlenków żelaza zawartych w pigmentach żółtych i czerwonych.

Zaletą zastosowanej metody spektrograficznej jest mała ilość materiału potrzebnego do analizy (rzędu około 1 mg), tak ważna w wypadku badanych obiektów; dobra czułość metody, dobra powtarzalność oznaczeń, nie niszczący charakter analiz (próbki pobierano bezpośrednio na końcu spektralnie czystych elektrod grafitowych przez przyłożenie do obiektu), możliwość oznaczenia zawartości ponad 70 pierwiastków w jednej próbce o masie 1 mg w kształcie dowolnym, a także dokumentarny charakter analizy. W dotychczasowych badaniach spektrograficznych pobierano próbki w sposób tradycyjny w znacznie większych ilościach. Przy zastosowaniu wyżej wymienionej metody uzyskano wyniki przy pobraniu nieznacznej tylko ilości materiału badawczego.

Metoda niedyspersyjnej fluorescencji rentgenowskiej wzbudzonej promieniowaniem⁹. Przedmiot badania: obiekt nr 2 — fragment czerwonego tła, fragment błękitu; obiekt nr 3 — fragment żółci (włosy), fragment czerwieni (usta), fragment błękitu (gałazka); obiekt nr 4 — fragment zieleni (liść); obiekt nr 5 — fragment błękitu (tło), fragment brązu (głowa); obiekt nr 6 — fragment brązu (twarz), fragment czerwieni (szata).

Celem badania było określenie pierwiastków metali wchodzących w skład badanych partii barwnych.

Zasada działania. Przeprowadzono wzbudzenie próbki poprzez naświetlanie jej promieniami γ do wysyłania linii charakterystycznych, następnie identyfikowano emitowane promieniowanie, rejestrowano linie charakterystyczne na ekranie oraz porównywano z wzorcem uprzednio zarejestrowanym.

⁸ Badania wykonano w Zakładzie Chemii Metali i Rud Instytutu Metalurgii Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie pod kierunkiem dr Z. Czajki.

⁹ Badania wykonano w Zakładzie Radiometrii Przemysłowej Instytutu Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Aparatura. Użyto zestawu aparatury zmontowanego w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, w Katedrze Instytutu Techniki Jądrowej, do przeprowadzania analizy niedispersyjnej fluorescencji rentgenowskiej; jako źródła wzbudającego — izotopu ^{119}Cd o połowicznym rozkładzie pierwiastka ($T_{1/2} = 1,3$ lat) i aktywności do ok. 3 m Ci E = 22,6 KCV. Promienie fluorescencyjne odbierał proporcjonalnie licznik wraz z analizatorem impulsu pracującym w układzie wielokanałowym. Badany obiekt ustawiano na stolezku ołowianym i dokładnie osłaniano blachą ołowianą, z wyjątkiem badanego miejsca (otwór o średnicy 1 cm), naświetlając promieniami γ przez kilka minut. Na ekranie odczytywano zarejestrowany pik energetyczny, porównując z zanotowanym uprzednio pikiem wzorca.

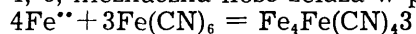
Wyniki badań. W partiach barwnych poszczególnych obiektów stwierdzono obecność następujących pierwiastków: obiekt nr 2 — fragment czerwony — Hg; obiekt nr 2 — fragment błękitu — Cu; obiekt nr 3 — fragment żółci — Fe, fragment czerwieni — Fe, fragment błękitu — Cu; obiekt nr 4 — fragment zieleni — Fe; obiekt nr 5 — fragment błękitu — Cu, fragment brązu — Fe i Cu; obiekt nr 6 — fragment brązu — Fe, fragment czerwieni — Fe.

Metodę niedispersyjnej fluorescencji rentgenowskiej wzbudanej promieniowaniem zastosowano tutaj po raz pierwszy w badaniach konserwatorskich w Polsce. Niezaprzeczalną jej zaletą jest fakt niepobierania próbek (naświetla się tylko — przez 2—3 minuty — obiekt w badanym miejscu) natomiast wadą — niewykrywanie pierwiastków o małym Z oraz pierwiastków blisko siebie leżących (tym góruje nad nią analiza dyspersyjna). Metoda ta najlepsze rezultaty daje wówczas, gdy zawarte w badanych obiektach pierwiastki różnią się znacznie liczbą atomów (co najmniej o trzy). W wypadku mniejszej różnicy promieniowanie charakterystyczne dla tych pierwiastków nie będzie się różniło długością fali na tyle, aby jeden z nich mógł być wyróżniony przez analizator. Aparatura będąca własnością ITJ AGH jest tak skonstruowana, że pozwala na przebadanie jedynie niewielkich obiektów, o wymiarach nie przekraczających 30×30 cm. W wypadku badań związanych z błękitem egipskim, gdzie na drodze analiz chemicznych wykrycie miedzi nie dało żadnych rezultatów ze względu na trwałą związek Cu z SiO_2 , metoda ta jest niezawodna, szybka i nieniszcząca. Potwierdziła ona zawartość żelaza w wypadku pigmentów typu ochr oraz obecność rtęci w czerwieni wskazującej na zastosowanie cynobru.

A n a l i z y c h e m i c z n e

Czerwienie. Przedmiot badania: próbka nr 1 — ciemna czerwień, rama obramiająca; próbka nr 2 — czerwone tło; próbka nr 3 — żywa czerwień, usta; próbka nr 4 — ciemnoczerwone, zszarzałe partie liścia; próbka nr 6 — fragment szaty.

1. Analiza barwiąca na obecność żelaza. Rozpuszczono próbkę w HCl i zadano żelazocjanikiem potasu; błękitne zabarwienie wskazywało na obecność żelaza w wypadku próbek nr 1, 3, 4, 6, nieznaczna ilość żelaza w próbce nr 2.



2. Badanie mikrokrytaloskopowe na zawartość żelaza. Przeprowadzono reakcję na wykrywanie żelaza jako kompleksowej soli cezowo-żelazowej, tzn. kilka typów chlorków żelazowo-cezowych w następującym składzie: $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$. Pobraną próbkę rozpuszczono w dwunormalnym HCl, a po odparowaniu dodano ponownie kroplę 2n HCl, przy równoczesnym podgrzewaniu dodając kryształek CsCl. Obserwacja pod mikroskopem wykazała tworzenie się cytrynowożółtych, miejscami brązowych, kryształów w postaci piramid z daszkami, ostrosłupów, igieł, kwadratów itp., charakterystycznych dla soli Fe. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono obecność żelaza.

3. Badanie mikrokrytaloskopowe na zawartość żelaza — reakcja z rodanortęcianem amonu $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Pobraną próbkę rozpuszczono w 2n HCl, a następnie dodano rodanortęcianu amonu. Powstały kryształki w postaci krzyżyków o ramionach w formie listków świadczące o zawartości żelaza. Wszystkie przebadane próbki wykazały obecność żelaza.

4. Badanie mikrokrytaliczne na zawartość glinu. Pobraną próbkę rozpuszczono w 2n HCl, zadano kryształkiem KHSO_4 , podgrzewając ostrożnie do zupełnego rozpuszczenia się kryształku. Pod mikroskopem zaobserwowano bezbarwne kryształki ałunu $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w formie sześcioboków i kwadratów zachodzących na siebie. Stwierdzono zawartość glinu w próbkach nr 1, 3, 4, 6.

5. Badanie mikrokrytaloskopowe na obecność rtęci. Pobraną próbkę zadano dwunormalnym HCl, odparowano do sucha, a następnie rozpuszczono w kwasie octowym CH_3COOH , dodając kroplę $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. W wyniku reakcji powstały widoczne pod mikroskopem kryształki rodanokobaltanu rtęci $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, ale tylko w wypadku próbki nr 2 (il. 10).

Badania spektrograficzne i fluorescencji rentgenowskiej niedispersyjnej potwierdziły obecność żelaza wraz z domieszką glinu w próbkach nr 3, 4, 6, oraz obecność rtęci w wypadku próbki nr 2, co świadczy o zawartości cynobru jako czerwonego pigmentu. Wykrycie obecności żelaza świadczy o zastosowaniu czerwonej ochry.

Brązy. Przedmiot badania: próbka nr 1 — ciemny brąz, pies, tarcza; próbka nr 2 — jasny brąz, włosy (il. 11); próbka nr 3 — ciemny brąz, źrenice oka; próbka nr 5 — brąz, włosy; próbka nr 6 — ciemny brąz, włosy. Badania przeprowadzono w sposób analogiczny do pigmentów czerwonych w celu wykrycia zawartości żelaza oraz ewentualnych domieszek glinu. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono obecność żelaza oraz glinu, co pozwalało uznać badane pigmenty za ochrę (tlenki żelaza).

Żółcie. Przedmiot badania: próbka nr 2 — ręka, ciemny węgiel; próbka nr 3 — włosy, lewa strona jasna żółć, nos, ciemnożółty; próbka nr 5 — tors, ciemna żółć; próbka nr 6 — fragment szaty na udzie, ciemnożółty.

1. Reakcje na zawartość żelaza, wykonane według wzorów jak w wypadku pigmentów czerwonych, wykazały obecność żelaza we wszystkich przebadanych próbkach.

2. Reakcja barwiąca na zawartość arsenu. Próbkę rozpuszczono w 2n HCl, następnie zadano siarczkiem amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Nie uzyskano charakterystycznego żółtego osadu siarczku amonu w wypadku wszystkich przebadanych próbek.

3. Reakcja barwiąca na zawartość arsenu. Próbkę zadano 2n HCl, następnie zadano azotanem srebra AgNO_3 . Stwierdzono brak charakterystycznego dla arsenu żółtego osadu arsenianu srebra w wypadku wszystkich przebadanych próbek.

4. Badanie mikrokrytaloskopowe na zawartość ołowiu. Badane próbki zadano 2n HCl, podgrzano, a następnie dodano kroplę CH_3COOH oraz $\text{CuCH}_3\text{COO} + \text{KNO}_2$. W wypadku wszystkich przebadanych próbek stwierdzono brak czarnych prostokątnych kryształów charakterystycznych dla ołowiu.

Na podstawie analiz chemicznych spektrografii oraz x-fluorescencji we wszystkich żółtych pigmentach stwierdzono zawartość żelaza. Wykluczenie możliwości występowania arsenu i ołowiu pozwoliło uznać badane pigmenty za żółte ochry, czyli wodorotlenek żelaza z domieszką krzemu, magnezu, glinu.

Zielenie. Przedmiot badania: próbka nr 1 — korona drzewa; próbka nr 4 — dolny liść, prawa strona; próbka nr 5 — fragment szaty na piersi.

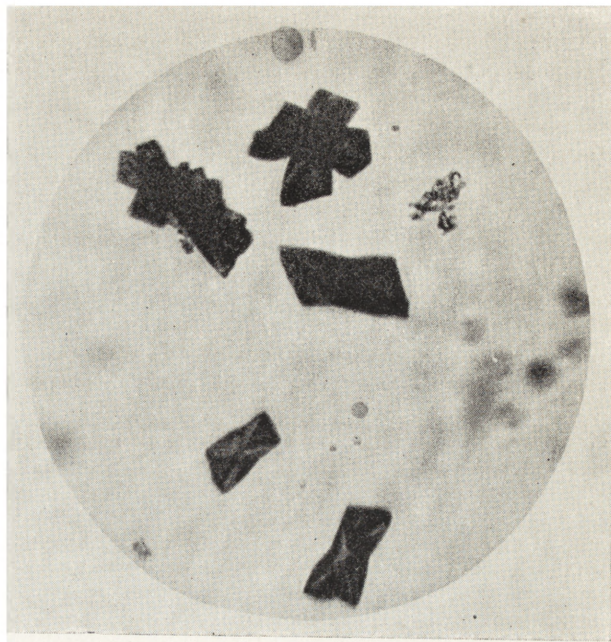
1. Reakcje na zawartość żelaza wykonano jak w przypadku czerwieni, stwierdzając zawartość żelaza we wszystkich badanych próbkach.

2. Badanie mikrokrytaloskopowe na zawartość miedzi. Próbkę rozpuszczono w stężonym HCl, następnie w wodzie królewskiej, zadając stężonym amoniakiem i żelazocjankiem potasu $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Nie zaobserwowano pod mikroskopem kryształów charakterystycznych dla miedzi. Otrzymano wynik ujemny we wszystkich badanych próbkach.

Badania spektrograficzne i x-fluorescencji we wszystkich badanych próbkach potwierdziły obecność żelaza z domieszką glinu, magnezu i wapnia. Na tej podstawie określono badany pigment jako ziemię zieloną.

Błękity. Przedmiot badania: próbka nr 2 — fragment niebieski; próbka nr 3 — kielich kwiatu; próbka nr 5 — lewa strona tła.

1. Badanie mikrokrytaloskopowe na zawartość miedzi. Próbkę usiłowano rozpuścić najpierw w stężonym HCl, a potem w wodzie królewskiej, lecz nie uległy one rozpuszczeniu. Z kolei wykonano stop, stapiając próbki w tygielku



10. Próbka nr 2, zdjęcie mikroskopowe kryształów rodanokobaltanu rtęci powstałych w wyniku badania mikrokrytaloskopowego (fot. G. Korpal)

10. Sample No 2: microscopic photograph of mercuric rhodi-cobaltate crystals as a result of microcrystalloscopy



11. Obiekt nr 2, Głowa, fragment; zdjęcie mikroskopowe (fot. K. K. Pollesch)

11. Object No 2: "Head" — microscopic photograph of a fragment

z kwaśnym siarczanem potasu KHSO_4 , a następnie rozcieńczono wodą destylowaną. Obserwacje pod mikroskopem wykazały, że kryształki błękitu o nieregularnej formie w kolorze jasnobłękitnym przechodzącym w ugień nie uległy rozpuszczeniu. W tej sytuacji nie można było przeprowadzić analizy chemicznej na wykrycie miedzi.

2. Badania spektrografii emisyjnej w wypadku błękitu pozwoliły wykryć obecność miedzi z domieszką krzemu, co sugerowałoby, że miedź występuje tutaj w trwałym związku z krzemem i dlatego nie ulega rozpuszczeniu.

3. Badania x-fluorescencji rentgenowskiej niedispersyjnej potwierdziły wyraźną obecność miedzi we wszystkich badanych pigmentach błękitnych.

Na podstawie przeprowadzonych analiz uznano ten pigment za błękit egipski, czyli trwały związek miedzi z krzemem $\text{Ca}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$.

Biele. Przedmiot badania: próbka nr 1 — kremowobiałe tło, niebo, biel — koza; próbka nr 2 — biała podmalówka, oko; próbka nr 3 — ucho; próbka nr 4 — białe tło, na lewo od kielicha kwiatu, próbka nr 5 — różowawa biel, dolny fragment szaty; próbka nr 6 — żółtawa biel, tło.

1. Reakcja mikrokrystaloskopowa na zawartość wapnia. Pobraną próbkę zadano $2n \text{ HCl}$, i oglądając pod mikroskopem zaobserwowano gwałtownie wydzielające się banieczki dwutlenku węgla (CO_2); po lekkim podgrzaniu tworzyły się króciutkie igiełki charakterystyczne dla kredy. Nie zaobserwowano długich krzyżujących się pęczków igieł charakterystycznych dla gipsu.

2. Badania mikrokrystaloskopowe na zawartość ołowiu. Pobraną próbkę rozpuszczono w HCl , podgrzano i odparowano, następnie zadano kwasem octowym CH_3COOH oraz dodano kroplę octanu miedzi $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ oraz kryształek azotynu potasu KNO_3 . Pod mikroskopem nie zaobserwowano czarnych kryształków azotynu ołowiowo-miedziowo-potasowego $\text{K}_2\text{CuPb}\cdot(\text{NO}_2)_6$. Otrzymano wynik ujemny we wszystkich przebadanych próbkach.

3. Analiza spektrograficzna wykazała obecność wapnia, magnezu glinu, krzemu i żelaza we wszystkich badanych próbkach; rozmas wodny w powiększeniu 900-krotnym uwidoczni nieregularne okrągłe kryształy.

Wnioskować zatem można, że jako białego pigmentu we wszystkich badanych polichromiach użyto kredy.

BADANIE SPOIWA

Metoda spektrofotometrii w podczerwieni¹⁰. Przedmiot badania stanowiły trzy próbki nr 2, 4 i 5 o ciężarze ok. 1 mg każda. Celem badania było wykrycie zawartości zwią-

ków organicznych wchodzących w skład próbek, dokonując pomiaru absorpcji promieniowania podczerwonego przechodzącego przez dany ośrodek; pomiar notowano graficznie. Próbkę analizowano w stanie stałym prasując w pastylki z KBr ; średnica pastylek 12 mm, skład: próbka badana poniżej 1 mg na 300 mg KBr .

Aparatura. Zastosowano spektrofotometr na podczerwień automatycznie rejestrujący, produkcji C. Zeissa — Jena (NRD) typ UR = 10. Źródło promieniowania podczerwonego w postaci palnika Nernsta — SiC (węgiel krzemu). Elementy dyspersyjne — pryzmaty KBr , NaCl , LiF . Zakres widmowania $\text{KBr} = 400\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$, $\text{NaCl} = 700\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LiF} = 1800\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Parametry widmowania (ustalono na wzmacniaczu elektronicznym): szerokość szczeliny 8, wzmocnienie 5,0, szerokość pasma 2,8, stała czasowa 2,0, szybkość rejestracji $150 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$, szybkość posuwu taśmy $12 \text{ mm}/100 \text{ cm}$, czas pełnego wychylenia rysika 10 sek.

Wyniki badań. Z przebadanych próbek czytelne jest jedynie widmo próbki nr 5; widma próbek pozostałych nie udało się zanotować, ze względu na ich zbyt mały ciężar (znacznie poniżej 1 mg). Widmo próbki nr 5 jest bardzo trudne do interpretacji gdyż rozmywa je duża ilość zawartych substancji mineralnych, zwłaszcza CaCO_3 występującej w zakresie $650 \text{ cm}^{-1}\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$, $840 \text{ cm}^{-1}\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$, $1400 \text{ cm}^{-1}\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$, 1790 cm^{-1} , $2560 \text{ cm}^{-1}\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$. Zaznaczone w zakresie $2800 \text{ cm}^{-1}\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ widmo substancji organicznej o wiązaniu łańcuchowym $\text{CH}_2\text{...CH}_2\text{...CH}_2$ rzędu 2% do ilości badanej substancji jest trudne do interpretacji ze względu na jej nieznaczną ilość. Brak pasm absorpcyjnych estrowych sugerujących ewentualne występowanie tłuszczu i wosków oraz brak grup aminowych sugerujących występowanie białka nie wyklucza obecności tych składników w próbce, ponieważ widma substancji mineralnych tak dalece nakładają się na inne widma, że rozmywają je i czynią nieczytelnymi; zatem gdyby występowały w niewielkich ilościach nie mogłyby być uchwycone. Przyjmując, że obecność substancji mineralnych w stosunku do substancji wiążącej jest bardzo znaczna, dokładne określenie zawartości tych składników w próbce jest niemożliwe. Należy zaznaczyć, że badana próbka nie przekroczyła rzędu 1 mg, podczas gdy dotychczasowe badania na tym aparacie przeprowadzane były na próbkach rzędu 5 mg. Stwierdzono dużą zawartość CaCO_3 z dodatkami bliżej nie zidentyfikowanej substancji organicznej.

Spektrofotometria w podczerwieni umożliwia otrzymanie widma absorbującego substancję będącą przedmiotem badań. Widmo w podczerwieni zawiera tzw. pasma absorpcyjne informujące o długości fal (liczbach falowych) promieniowania absorbowanego przez substancje. Poszczególne grupy funkcyjne lub związki o róż-

¹⁰ Badania wykonano w Laboratorium Fizyko-Chemicznym Instytutu Farb i Lakierów w Gliwicach pod kierunkiem mgr inż. A. Jabłońskiego.

nej strukturze chemicznej absorbują promieniowanie podczerwone o określonej długości fal, wobec tego znajomość długości fal promieniowania absorbowanego przez badaną próbkę umożliwi w wielu wypadkach określenie struktury chemicznej badanej grupy, dając bezpośrednią analizę mieszanin organicznych. Należy jednak pamiętać, że o czytelności analizy decyduje stopień zanieczyszczenia próbek związkami mineralnymi; w wypadku ich przewagi widmo ulega nałożeniu i rozmyciu. Ponadto metoda ta wymaga stosowania dość dużych próbek. Należy także zaznaczyć, że zastosowana aparatura jest znacznie mniej czuła od aparatury do spektrofotometrii w podczerwieni z zastosowaniem jako źródła promieniowania — rozżarzonego elektrycznie włókna Nernsta (spieczona mieszanina tlenku cezu, toru, cyrkonu i itru).

Duże nadzieje w kierunku prowadzenia badań bez uszkodzenia obiektów (niepobierania próbek) rokuje spektrofotometria w podczerwieni remisyjnej w tzw. technice ATR, polegająca na całkowitym wewnętrznym odbiciu. W wypadku zastosowania aparatu do spektrofotometrii w podczerwieni remisyjnej z przystawką ATR badanie przeprowadza się przykładając obiekt do przystawki. Technika ta jest jednak dopiero w stadium opracowywania.

Badania chromatograficzne w celu wykrycia białka¹¹. Przedmiot badania: próbki nr 1, 3, 4, 6 — zastosowano chromatografię rozdzielczą bibułową, bibuła Whatmana nr 1 (technika krążkowa). Solwent — n-butanol, kwas octowy, woda destylowana. Wywoływacz — ninhydryna rozpuszczona w acetonie. Próbkę hydrolizowano w 6n HCl przez 24 godziny w temp. 110°C. W wypadku przeprowadzonych badań nie stwierdzono zawartości białka w żadnej z badanych próbek.

Chromatografia bibułowa pasmowa w celu wykrycia kazeiny. Przebadano próbki nr 2 i 5. Próbki hydrolizowano w 6n HCl przez 24 godziny w temp. 100°C, hydrolizat zobojętniono, następnie na paski bibuły Whatmana nr 1 o szer. 5 cm, długości 30 cm naniesiono 15 kropli zhydrolizowanej próbki w jednym punkcie przy stałym suszeniu, a obok jako wzorzec roztwór z kazeiny. Roztwory naniesiono za pomocą mikropipetki, starając się otrzymać tzw. punkt startowy o jak najmniejszej średnicy. Tak przygotowany arkusz bibuły poddano rozwinięciu chromatograficznemu metodą wstępującą. Przygotowany rozpuszczalnik (o składzie: 20 ml lodowatego kwasu octowego, 80 ml n-butanolu, 100 ml wody destylowanej) wiano do rozdwidla-

cza cylindrycznego, przy zachowaniu kolejności: woda, n-butanol, lodowaty kwas octowy, pozostawiono na okres 24 godzin w celu nasycenia, a następnie odlano dolną część. Chromatograf rozwijano w komorze szklanej w ciągu 24 godzin, po tym okresie wysuszono bibułę, a następnie wywołało przez zanurzenie w wywoływaczu o składzie: 0,25 ml ninhydryny i 100 ml acetonu. Pasek po wyschnięciu w temperaturze pokojowej oglądano w promieniach UV. W wypadku obydwu próbek uzyskano wynik ujemny; badane próbki nie zawierały kazeiny.

Badania na zawartość węglowodanów. Badano 6 próbek, po jednej z każdego badanego obiektu, w celu określenia ewentualnej zawartości węglowodanów. Przeprowadzono hydrolizę próbek, gotując je przez 24 godziny w 6n HCl, a następnie zneutralizowano roztwór zasadą (NaOH). Obojętny roztwór poddano dwóm reakcjom testowym na węglowodany. Reakcja z tymolem — do kilku kropeł roztworu dodano 2—3 krople tymolu, a z kolei po ściance próbówki wiano kilkanaście kropeł stężonego H₂SO₄, uważając aby ciecze nie mieszały się. Na granicy zetknięcia się roztworów powstała warstewka, która nie wykazała zabarwienia czerwonoróżowego charakterystycznego dla cukru. Uzyskano wynik negatywny w wypadku 6 przebadanych próbek. Reakcja Melischa — do kilku kropli badanego roztworu dodano 2 krople alfa-naftalu w alkoholu etylowym, po czym po ściance próbówki wiano kilkanaście kropli stężonego H₂SO₄, uważając aby ciecze nie uległy mieszanii. Brak cienkiej warstewki o zabarwieniu fioletowym świadczy o braku obecności węglowodanów. W 6 przebadanych próbkach nie stwierdzono obecności węglowodanu; wynik negatywny.

Badanie testowe na wykrywanie wosku. Przebadano 6 próbek pobranych z warstwy polichromii oraz 6 z warstwy tła, po jednej z każdego obiektu. Próbki umieszczono w dołku porcelanowym, spryskano roztworem dwuchromianu potasu w stężonym kwasie siarkowym i ogrzano. Wosk zwęglając się tworzy ciemne plamy, co zaobserwowano w każdej z przebadanych próbek. Czułość wykrywania jest w tym wypadku znacznie większa niż przy zastosowaniu chromatografii bibułowej.

Badania mykologiczne w celu wykrycia ewentualnych mikroorganizmów atakujących obiekty¹². Przebadano obiekty (nr 1 — pejzaż — skała, dół, pejzaż — tło obok skały, pejzaż — drzewo, pejzaż — niebo nad skałą; nr 2 — fragment ręki; nr 3 — nos; nr 4 — kielich kwiatu; nr 5 — twarz; nr 6 — głowa) przez pobranie próbek metodą odciskową. Następnie

¹¹ Badania wykonano pod kierunkiem prof. dr W. Ostrowskiego w Zakładzie Chemii Fizjologicznej Wydziału Farmacji Akademii Medycznej w Krakowie.

¹² Badania przeprowadzono w Katedrze Mikrobiologii Rolniczej przy Wyższej Szkole Rolniczej w Krakowie pod kierunkiem prof. dr B. Smyka.

w okresie dwóch tygodni w warunkach laboratoryjnych, zaszczepiając na pożywkę agarową pobrane próbki, wyhodowano mikroorganizmy.

Wyniki badań. Na poszczególnych obiektach stwierdzono obecność następujących mikroorganizmów: obiekt nr 1 — 1) *Penicillium tardum*, 2) *Aspergillus viridi-nutans*, *Penicillium tardum*, 3) *Aspergillus viridi-nutans*, *Penicillium tardum*, *Rhizopus nigricans*, 4) *Eladosporium herbarum*, *Aspergillus viridi-nutans*, *Rhodotorula* (drożdże); obiekt nr 2 — *Aspergillus viridi-nutans*, *Penicillium tardum*; obiekt nr 3 — *Penicillium tardum*, *Aspergillus viridi-nutans*; obiekt nr 4 — *Penicillium tardum*; obiekt nr 5 — *Aspergillus viridi-nutans*, *Penicillium tardum*; obiekt nr 6 — *Penicillium tardum*. Wszystkie obiekty zostały zaatakowane przez grzyby, które zagrażają polichromii. Najniebezpieczniejszym z nich w procesie rozkładu materii jest *Cladosporium herbarum* — obiekt nr 1(4). Interesujący jest fakt wystąpienia w wypadku obiektu nr 1(5) drożdżaka (*Rhodotorula*) nie spotykanego na polichromiach ściennych a bazującego zazwyczaj na węglowodanach. Fakt wykrycia mikroorganizmów w przebadanych próbkach wykazał konieczność natychmiastowego zabezpieczenia obiektów środkami dezynfekującymi.

Badanie mikrobiologiczne na zawartość wosku. Zastosowano je po raz pierwszy w wypadku prac konserwatorskich. Zasada badania: na obiekcie, w ściśle określonym uprzednio oczyszczonym miejscu warstwy polichromii zaszczepia się kulturę drobnoustrojów bazujących jedynie na woskach. Celem było ewentualne potwierdzenie zawartości wosku w polichromii. Badania tego typu są zakrojone na okres wielu miesięcy. Obecnie wyhodowano czyste kultury bazujące na woskach, które zostaną przeszczepione na obiekt w warunkach laboratoryjnych. Przyjęcie się kultury drobnoustrojów na podłożu (polichromii obiektu) będzie potwierdzeniem obecności wosku. Co prawda przez wieki istnienia malowidła wosk mógł ulec zmianom, lecz jeśli chociaż jeden z jego składników istnieje, bakterie zaczną się rozwijać. Po ukończeniu badań obiekt natychmiast zostanie poddany dezynfekcji tlenkiem etylenu z dodatkiem pentachlorofenolu. Ze względu na długi okres wzrostu bakterii badania nie zostały ukończone i trwają nadal.

WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

Badane obiekty nie mają klakelurów, pęcherzy, bąbli, a jedynie uszkodzenia mechaniczne, które spowodowały ubytki malowidła. Powierzchnia jest zazwyczaj gładka lub mniej więcej wygładzona, w partiach tła — lśniąca, jakby wypolerowana. Nie zaobserwowano żadnych połączeń między jedną a drugą warstwą koloru. Fragmenty związane z przedstawieniem postaci, zwierząt lub roślin nałożone są przeważnie grubą warstwą na gładkim, wypolerowanym tle,

o zbitej, błyszczącej i bardzo twardej powierzchni. Na tym samym fragmencie malowidła obserwuje się nałożenie dwu lub więcej warstw, np. błękit na żółci, żółć na brązie, czerwień na bieli, biel na ugrze lub czerwieni, żółć na bieli, czerwień na żółci lub na błękiecie, zieleń na błękiecie.

Mikroskopowe badania szlifów nie wykazały penetracji farb w sąsiadujących warstwach. We wszystkich przebadanych obiektach stwierdzono warstwę gładkiego tła jako ostatnią, leżącą bezpośrednio na zaprawie, o grubości ok. 0,5 mm, często barwioną, z zawartością kredy. Bazą dla badanych malowideł jest starannie przygotowane tectorium, składające się zazwyczaj z dwu warstw: a) warstwa wapna i krystalicznego wapnia jako wypełniacza, o średnicy 0,4—1 mm; b) warstwa wapna i piasku z tufu wulkanicznego jako wypełniacza o średnicy 1,5—2,5 mm. Na dokładnie założonej zaprawie, dobrze ubitej i starannie wymieszanej, znajduje się cienka warstwa kredy dochodząca do ok. 0,8 mm grubości, zazwyczaj biała, kremowa lub czerwona. Jest ona dobrze wygładzona, lśniąca jakby imitująca marmur. Na tak przygotowanym podłożu malowano pigmentami na ogół pochodzenia mineralnego (czerwona ochra, ziemia zielona, żółta ochra, ochra brązowa, kreda, błękit egipski i cynober). W wypadku cynobru występującego w obiekcie nr inw. 1085 w partii tła napotkano czarne plamy, które powstały na skutek zmiany struktury cząsteczki cynobru (proces nieodwracalny), a nie w wyniku zabrudzeń, nie są też pozostałością czarnego pigmentu.

W wypadku spoiwa wykonane analizy nie wykazały zawartości białka, kazeiny lub węglowodanów. Analiza spektrofotometrii w podczerwieni sugeruje jedynie zawartość bliżej nie określonych związków organicznych oraz stwierdza dużą zawartość CaCO_3 , co świadczyłoby o zawartości wapna w spoiwie; potwierdza to spektrografia emisyjna. Badania testowe na wosk sugerują jego obecność w warstwie malarzkiej oraz w warstwie tła. Możemy zatem wnioskować, że duża zawartość CaCO_3 oraz wosku stanowią podstawę składu użytego w tym wypadku spoiwa.

Jaka zatem była technika wykonania omawianych malowideł? Przeprowadzone obserwacje są najbliższe rozważaniom Augustiego, np. mocne zespolenie pigmentu z tectorium jest możliwe jedynie w momencie użycia wapna jako spoiwa. Badania chemiczne i mikroskopowe warstwy malarzkiej wykazały, że pigmenty są zawsze połączone w jedną masę krystaliczną z węglanem wapnia, co dotychczas sugerowało badaczom użycie techniki freskowej. Jednakże w wypadku przebadanych obiektów zastosowana była dodatkowa substancja, która pozwoliła nakładać farby nawet bardzo grubą warstwą, a także użyć pigmentów typu błękit egipski i cynober. Czy dodatkiem tym było mydło —

jak to sądzi Augusti — trudno ustalić. Wydaje się jednak, że istotną sprawę stanowi wykrycie wosku, który dodany do wapna mógł być przez nie zemulgowany. Nie można zgodzić się z twierdzeniem Augustiego jakoby dodatek mydła mógł zmniejszyć kaustyczność wapna¹³. Mydło jako substancja alkaliczna nie mogło być w tym wypadku czynnikiem neutralizującym, mogło natomiast stanowić dodatkowy czynnik emulgujący wosk. Nie można negować obecności mydła, ale nie należy uznawać go, tak jak sądzi Augusti, za środek nadający połysk polichromii pompejańskiej¹⁴; w tym wypadku byłaby to zasługa wosku. Zatem badane malowidła proponuje się uznać za swego rodzaju temperę, gdzie spoiwo stanowiłaby emulsja wosku z wapnem. Nie wyklucza się dodatków innych substancji organicznych, np. mydła, którego wykrycie w danych warunkach było niemożliwe. Spoiwo takie, w zależności od rozcieńczenia wodą, mogło pozwolić na bardzo cienkie lub grube nakładanie pigmentów. Malowano na suchym tectorium, kładąc farby jedną na drugiej za pomocą pędzla. Obecność wapna w kontakcie z powietrzem pozwalała na zespolenie pigmentu z podłożem w formie krystalicznej, wosk natomiast stanowił warstwę ochronną polichromii i nadawał jej połysk. Po wykonaniu, malowidła były prawdopodobnie polerowane.

PROPOZYCJE KONSERWATORSKIE

Stan zachowania badanych fragmentów malowideł jest tak dobry, że nie wymagają one przeprowadzenia prac konserwatorskich związanych z uzupełnieniami ubytków czy ewentualną rekonstrukcją. Są to obiekty archeologiczne, stąd z punktu widzenia postępowania konserwatorskiego muszą być rozpatrywane inaczej niż obiekty gotyckie, renesansowe, czy późniejsze. W tym wypadku każda działalność powinna być korygowana świadomością, że mamy do czynienia z dokumentami epoki o dużym znaczeniu nie tyle artystycznym, co historycznym. Poza obiektem nr inw. 1215 nazwanym *Pejzaż* stanowiącym zamkniętą całość, pozostałe są jedynie

¹³ S. Augusti, *La technique de la peinture pompéienne*, Napoli 1957, s. 13.

¹⁴ S. Augusti, o.c., s. 13.

fragmentami większych przedstawień. W tym wypadku żadna rekonstrukcja czy uzupełnienie nie miałyby uzasadnienia.

Natomiast poważnym problemem konserwatorskim jest zabezpieczenie obiektów przed dalszą, szkodliwą działalnością czynnych drobnoustrojów, powodujących rozkład malowidła. Proponuje się zastosowanie środków dezynfekujących w postaci tlenku etylenu, rozpuszczonego w alkoholu z dodatkiem pentachlorofenolu lub diaksonu. Jest to środek doskonały ze względu na szybkie parowanie (wrze w temperaturze pokojowej), powierzchniowo czynny, a zarazem wysoce toksyczny.

Powierzchnia polichromii ze względu na dobry stan zachowania nie wymaga zabezpieczenia. Zauważono dużą spójność pigmentu z podłożem, a zaobserwowane ubytki są jedynie pochodzenia mechanicznego. Zewnętrzna warstwa polichromii wymaga natomiast odczyszczenia z zabrudzeń i kurzu, w związku ze złymi warunkami przechowywania. Proponuje się przetrzecie polichromii na sucho i ewentualne doczyszczenie benzyną. W wypadku użycia benzyny, jako werniks należałoby zastosować bardzo rozcieńczoną emulsję wodną wosku z wapnem, a po przeschnięciu przetrzecie szmatką dla odzyskania połysku. W narożach obiektu nr inw. 1215 zaobserwowano dwa pęknięcia; konieczne wydaje się ich uzupełnienie i zabezpieczenie. Przyступując do zabiegu uzupełnienia należałoby uwzględnić skład zaprawy, zastosować analogiczne materiały, a po przeschnięciu zapunktować scalając pigmentami analogicznymi do występujących ze spoiwem — emulsja woskowopapienna — i po wyschnięciu przetrzecie szmatką. Należałoby także usunąć punktowanie pochodzące z wcześniejszej konserwacji i uzupełnić nowym; odnosi się to również do obiektu nr inw. 19.

Przy podjęciu prac konserwatorskich związanych z tego typu obiektami ze względu na złożoność problemu wymagana jest współpraca specjalistów wielu dziedzin.

mgr Grażyna Korpala
Wydział Konserwacji DS ASP
Kraków

TECHNOLOGICAL INVESTIGATIONS OF THE SIX ITALIC MURAL PAINTINGS NOW IN COLLECTION OF NATIONAL MUSEUM, CRACOW — PART II

The above is the second part of an article discussing the results of technological investigations carried out on six fragments of Italic mural paintings (viz. "Ochrona Zabytków", vol. XXV, 1972, iss. 3, pp. 160—169).

Results are reported with a detailed discussion of numerous chemical and physical analyses. In view of quite specific value of objects under investigations every effort has been made to carry them out by the

use of methods requiring only minute quantities of samples taken or those assuring the full protection against any damage whatsoever to objects investigated. The investigations of mortars, pigments and binders were conducted with application of such methods as the petrographic microscopic observations, emission spectrography, non-dispersive X-ray fluorescence, spectrophotometry in infra-red light, reagent dyeing analyses, microcrystallography and chromatography.

The above set of analyses allowed to describe the composition of mortars and pigments used by an ancient painter. Unfortunately, no fully satisfactory answer could be arrived at with respect to problem of binder since a considerable difficulty arised owing to the lack of adequate quantity of material for investigat-

ion. However, as a result of investigations conducted it has proved possible to state a considerable quantity of CaCO_3 and that quite negligible of wax which the facts could point to applying of a sui generis tempera paint. Also not excluded might be the presence of some additions of hardly identifiable organic matter.

In addition to the above investigations a series of mycological analyses was carried out that pointed to the presence of active microorganisms who may cause the decay of polychromies. Preventive disinfection of objects investigated was undertaken.

As complex investigations of mural paintings as those described here were made for the first time in this country.