

Maria Ligęza, Paweł Karaszewicz, Maria Rogóż

Badania fizykochemiczne malowidła ściennego z kościoła w Działoszycach

Ochrona Zabytków 45/3 (178), 236-239

1992

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.

THE CONSERVATION OF CRUCIFIX DAMAGED BY FIRE IN NIEDŹWIEDŹ

In 1982 a late gothic wooden crucifix situated on a tie beam damaged by a fire in the church in Niedźwiedź near Miechów. The polychromy of the sculpture was totally ruined, and the wood was partially charred. During the conservation of the object, conducted in the years 1985-1986, it was subjected to structural impregnation, whose purpose was to improve the resilience of the damaged wood to mechanical factors. The impregnation agent was a solution of Osolan K in xylene. Elements of the cross and the sculpture were impregnated by using a method of total immersion in the solution, while the most damaged parts were impregnated in vacuum chamber. This operation was repeated thrice, using solutions of increasingly greater strength (10, 15 and 20 per cent). The gaping layers of the charred wood were glued together, and the cracks and empty spaces which were produced by reological changes, were filled with suitably coloured sawdust putty. The adhesive and binder of the putty was Osolan KL.

The range of the replenishment was limited to a minimum constructive binding of the extant parts. After the completion of the conservation work, the sculpture of the Crucified Christ was restored to its formed place. Regrettably, changes in the form and colour of the object caused by the fire and irreversible, and attempts at a full reconstruction in a situation of greatly advanced destruction are unjustified. The fire, however, had not obliterated the artistic value of the sculpture, and the visible marks of damage intensify its dramatic message. At present, Chair of Technology and Techniques of Conservation of Artworks has embarked upon research concerning the examination of phenomena accompanying the damage of wooden historical relics under the impact of high temperature, and the optimization of the means and methods used for the conservation of such objects.

(translated by A. Rodzińska-Chojnowska)

MARIA LIGĘZA,
PAWEŁ KARASZKIEWICZ,
MARIA ROGÓŹ

BADANIA FIZYKOCHEMICZNE MALOWIDŁA ŚCIENNEGO Z KOŚCIOŁA W DZIAŁOSZYCACH

Zakład Fizyki i Chemii Stosowanej Wydziału Konserwacji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie przyjął w 1987 r. zlecenie od Wojewódzkiego Konserwatora Zabytków w Kielcach na wykonanie badań fizykochemicznych próbek pobranych z gotyckiego malowidła ściennego w prezbiterium kościoła parafialnego w Działoszycach. Malowidło zostało odkryte w 1980 r. przez krakowskich konserwatorów, mgr mgr Krystynę i Henryka Gujdów, a mgr Anna Piasecka – Wojewódzki Konserwator Zabytków w Kielcach dokonała analizy historycznej malowidła i wyniki te wraz z dokumentacją opublikowała w „Ochronie Zabytków” (nr 2, 1989).

Badania próbek pobranych z malowidła wykonano różnymi metodami fizykochemicznymi:

- pigmenty analizowano mikrochemicznie, mikroskopowo, spektralnie, stosując spektrofotometrię absorbcyjną w podczerwieni (1 próbka pigmentu błękitnego) oraz metodę dyfrakcji rentgenowskiej (1 próbka pigmentu żółtego),
- spoiwa zanalizowano metodą chromatografii cienkowarstwowej i kroplowej,
- zaprawy zanalizowano metodą chemiczną oraz dokonano mikroskopowej obserwacji zglądów.

W spektralnej analizie emisyjnej zastosowano mikroanalizator laserowy LMA 1 ze spektrografem kwarcowym Q-24. W metodzie spektrofotometrii absorbcyjnej w podczerwieni użyto spektrofotometru typu AccuLab 6 firmy Beckman i zarejestrowano widmo IR w zakresie $200-4000\text{ cm}^{-1}$ (pastylkę wykonano w KBr spektralnie czystym).

W analizie strukturalnej wykorzystano kamerę Debye'a Scherrera-Hulla (DHS), typu RKU-114MI z generatorem URS-20 (PUR-5/50) prod. ZSRR i lampą Mo i filtrem Zr. Do analizy składników organicznych spoiw w warstwie malarskiej i zaprawach zastosowano metodę chromatografii cienkowarstwowej.

Poniższe zestawienie przedstawia oznaczenia pobranych próbek z sześciu ścian, na które podzielone jest malowidło.

Nr 1 – zaprawa oryginalna z warstwą malarską – sklepienie

I scena „Narodził się z Maryi Panny”

nr 2 – żółty z dachu szopki



- nr 4 – błękit z nieba nad szopką
- nr 5 – czerwień z dachu szopki
- nr 6 – ugier z włosów postaci z szopki
- nr 7 – szary z szaty
- nr 8 – brąz z tła
- nr 12 – biel z kwiatka obok postaci w szopce

II scena „Ukrzyżowan, umarł i pogrzebion”

- nr 3 – żółty z aureoli postaci z mieczem
- nr 9 – czerń z pasa pod postacią z mieczem
- nr 10 – błękit z tła za postacią z mieczem
- nr 11 – zieleń szaty postaci z mieczem

III scena „Siedzi po prawicy Boga Ojca”

- nr 13 – fiolet z szaty św. Jana
- nr 14 – zieleń z tła za św. Janem

IV scena „Wierzę w Ducha Św.”

- nr 15 – błękit z tła za głową z czarnymi włosami
- nr 16 – zaprawa ze spoiny
- nr 17 – zaprawa poza spoiną
- nr 18 – błękit z sukni

Scena V „Grzechów odpuszczenie”

- nr 19 – biel ze wzoru tła
- nr 20 – „zszarzała zieleń” – pod bielą

Scena VI „Żywot wieczny, Amen”

- nr 21 – błękit z tła
- nr 22 – błękit z szaty Boga Ojca
- nr 23 – zielone tło za postacią koło filara
- nr 25 – zaprawa późniejsza
- nr 26 – zaprawa późniejsza

Omówienie wyników

1. Analiza pigmentów

Błękity

W omawianym dominującym kolorem są błękity. Wykryto dwa rodzaje błękitów: azuryt – $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ – zasadowy węgiel miedziowy oraz syntetyczny błękit miedziowy. Występują one w próbkach nr 4, 10, 15, 21 i 22. Przepisy na produkcję syntetycznego pigmentu miedziowego o niebieskiej barwie zawierającej jon CO_3^{2-} (węglanowy) pojawiają się w XIII w.¹, a pigmenty tego typu stosowano m.in. we włoskich malowidłach ściennych (Giotto i in.)². Azuryt natomiast był w wiekach średnich najbardziej rozpowszechnionym pigmentem niebieskim³. Analizując próbki zawierające azuryt metodą spektralnej analizy emisyjnej stwierdzono obecność arsenu, natomiast analiza mikroskopowa nie wykazała obecności od-

dzielnych kryształów żółtego aury pigmentu lub pomarańczowego realgaru (zawierających związki As_2S_3 lub As_2S_2). Prawdopodobnie występowanie arsenu należy wiązać z wydobywaniem azurytu ze złóż zawierających również związki arsenu.

Skład pierwiastkowy próbki nr 10 jest następujący (natężenie linii poszczególnych pierwiastków w widmie zaznaczono jedno lub dwukrotnym podkreśleniem, zależnym od ilości danego pierwiastka w próbce): Cu, Ca, Mg, Si, Fe, Al, As, Pb, Sn, ślad Ag, Mn, Zn.

W widmie IR próbki Cu, Ca, Mg, Si, nr 22 występują pasma przy następujących częstotliwościach: 460, 700, 760, 780, 800, 880, 1030, 1115, 1450 i 1510 cm^{-1} , wskazujących na obecność azurytu⁴.

Analiza mikroskopowa wykazała, że w próbkach nr 10 i 22 azuryt występuje razem z syntetycznym błękitem miedziowym, a we wszystkich próbkach azurytowi towarzyszą wtrącenia naturalnych pigmentów ziemnych (umbra, ochra) oraz czerni roślinnej. W próbkach nr 4, 15 i 22 śladowo wykryto żółtą cynowo-ołowiową.

Zielenie

Zielenie występują w próbkach nr 11, 14, 20 i 23 i stanowią głównie mieszaninę syntetycznego błękitu miedziowego i naturalnych pigmentów ziemnych. Ponadto w niewielkich ilościach występuje żółta cynowo-ołowiowa (próbki nr 11, 20 i 23).

Spektralna analiza emisyjna próbki nr 11 wykazała następujący skład pierwiastkowy: Cu, Ca, Mg, Si, Fe, Al, Pb, Sn, ślad Ag, Mn, Zn.

We wszystkich próbkach analiza mikroskopowa wykazała obecność czerni roślinnej, a w próbce nr 20 („zszarzała zieleń”), stwierdzono występowanie kredy kopalnej CaCO_3 (zaobserwowano kokolity).

Żółte

Partie namalowane jasną, nasyconą żółto-cytrynową stanowią znaczną część powierzchni malowidła. Skład pierwiastkowy próbki nr 3, pobranej z aureoli postaci z mieczem, określony za pomocą spektralnej analizy emisyjnej był następujący: Pb, Sn, Si, Ca, Mg, Al, Fe, Ti, ślad Cu. Jest on typowy dla partii polichromii wykonanych czystą żółtą cynowo-ołowiową. Dla określenia, która z jej dwóch odmian została użyta^{5,6} próbkę tego pigmentu zbadano za pomocą X-dyfrakcji. W tabeli poniżej zestawiono linie i ich natężenie żółtej I (Pb_2SnO_4) zmierzone w Instytucie Doernera z danymi uzyskanymi dla próbki badanej.

Żółta cynowo-ołowiowa

(dane z pracy H. Kühna⁵)

$d(\text{Å})$	I
3.350	100
3.09	840
2.77	065

⁴ R. Newman, *Some Applications of Infrared Spectroscopy in the Examination of Painting Materials*, "Journal of the American Institute for Conservation", 19, 1980, s. 42-62.

⁵ H. Kühn, *Lead-tin yellow*, "Studies in Conservation", 13, 1968, s. 7-33.

⁶ R. L. Feller, *Artists Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, Washington 1986.

⁷ E. Martin A. R. Duval, *2nd International Conference on Nondestructive Testing*, Perugia, April 1988.

¹ M.V. Orns et al., *Synthetic Blue Pigments: Ninth to Sixteenth Centuries*, "Studies in Conservation" 25, 1980, s. 53-63.

² C. Cennini, *Rzecz o malarstwie*, Wrocław 1955.

³ R.J. Gettens, *Azurite and Blue Verditer*, "Studies in Conservation" 11, 1966, s. 54-61.

1.85	870
1.80	380
1.72	680
1.57	465

b.m. – refleks bardzo mocny
 m. – refleks mocny
 śr. – refleks średni
 sł. – refleks słaby
 b. sł. – refleks bardzo słaby
 dyf. – refleks poszerzony

Żółta cynowo-ołowiowa

(dane z próbki badanej)

d(A°)	I
4.273	sł**
3.307	b.m.dyf.**
3.037	m.
2.800	m.**
2.638	śr.
2.605	śr.**
2.294	śr.**
2.096	śr.
1.861	śr.
1.804	sł.
1.729	śr.**
1.582	śr.
1.373	sł.
1.334	b.sł.
1.282	sł.
1.147	sł.
1.079	b.sł.
1.039	b.sł.

Duża zgodność wyników wskazuje na użycie w malowidle w Działoszycach odmiany I. Wg E. Martina i A. R. Duvala⁷ przynajmniej na półwyspie Apenińskim w malarstwie tablicowym żółta I zastąpiła żółtą cynowo-ołowiową II w drugim ćwierćwieczu XV w. Ta ostatnia zawierała w swoim składzie oprócz cyny i ołowiu także krzem. Zbyt mała jeszcze liczba opublikowanych danych nie pozwala dokładniej określić, kiedy odmiana I zastąpiła odmianę II w innych częściach Europy.

Obok żółtej cynowo-ołowiowej I (próbki nr 2 i nr 3) jako żółty pigment występuje w malowidle ochra. Zasadniczo pojawia się jako składowa zieleni z azurytem, a częściej ze sztucznym pigmentem miedziowym.

Biele

W bieli z próbek nr 12 i 19 oraz szarości nr 7 stwierdzono występowanie kredy kopalnej CaCO₃.

We wszystkich pozostałych próbkach w dużej ilości występuje węglan wapniowy CaCO₃ pochodzący z podłoża. Czerwienie

W zasadzie nie stwierdzono występowania typowych pigmentów czerwonych. Jedynie w próbce nr 5 wykryto minię Pb₃O₄ o zabarwieniu pomarańczowo-czerwonym. Brązy

W próbkach nr 8 i 13 stwierdzono występowanie ziem-

nego pigmentu żelazowego o zabarwieniu brązowo-czerwonym. Skład pierwiastkowy próbki nr 8: Fe, Ca, Mg, Al, Si, Mn, Ti, Pb, Sn, Zn, ślad Cu. Na podstawie wyników spektralnej analizy emisyjnej, która wykazała obecność manganu, sugeruje się, że badanym pigmentem jest umbra lub umbra palona. Pigment ten występuje ponadto jako niewielka domieszka w innych próbkach. W porównaniu do innych, typowych pigmentów ziemnych w omawianych próbkach znajduje się znacząca ilość cynku.

Czernie

W próbce nr 9 stwierdzono obecność czystej czerni organicznej o małych okrągłych cząstkach. W próbkach nr 7 i 8 czerni występuje jako wtrącenia. W próbkach nr 4, 5, 6, 10, 11, 13, 14, 15, 18, 20, 21, 22 i 23 wykryto czerni o grubym ziarnie i cząsteczkach wydłużonych, charakteryzujących czerni powstałą z węgla drzewnego (pod mikroskopem widoczne ślady zachowanej tkanki roślinnej).

2. Analiza spoiw

Spoiwo warstwy malarskiej badano w próbce nr 1 metodą chromatografii cienkowarstwowej i w próbce nr 22 metodą spektrofotometrii absorbcyjnej w podczerwieni. Próbkę o masie 10 mg nr 1 pobrano z nieprzemalowanego fragmentu malowidła znajdującego się ponad barokowym sklepieniem. Próbkę o masie 10 mg hydrolizowano (6n HCL, 105°C, 24 godz.). Usuwano nadmiar kwasu i odsalano hydrolizaty żywicą Amberlit IR120. Otrzymany produkt rozpuszczono w 200 μl H₂O i naniesiono na płytki chromatograficzne (HPTLC Fertigplatten art. 5644, prod. E Merck, RFN). Chromatogramy rozwijano dwukierunkowo w układach: I – n-butanol, kwas octowy lodowaty, woda 4:1:1, II – fenol, woda 75:25. Wywoływano kolejno 0,2% roztworami izatyny w acetonie i 0,2% roztworami ninhydryny w acetonie.

Stwierdzono, że w widmie IR występują pasma przy częstościach: 1640 i 1530 cm⁻¹ pochodzące od drgań grup peptydowych -CO-NH-. Występowanie tych pasm świadczy o obecności w badanej próbce substancji białkowych. Analiza chromatograficzna dwukierunkowa uściśliła rodzaj białka.

Na podstawie porównania z chromatogramami substancji wzorcowych stwierdzono, że w próbce może występować kazeina, stosowana niekiedy już w średnio-wieczu jako spoiwo w malarstwie ściennym⁸.

3. Analiza zapraw

Wśród badanych próbek zapraw nr 1, 16, 17, 25 i 26 wyróżnić można trzy (nr 1, 17, 25) o zbliżonym składzie i budowie. Próbka nr 26 (zaprawa późniejsza) wyróżnia się wyższą jakością. Próbki nr 1, 17 i 25 poza pewnymi podobieństwami (wypełniacz o zróżnicowanej granulacji i składzie: piasek, grudki wapna częściowo wypalonego, okrychy wapienia, niedokładne wymieszanie zaprawy i wypełniaczy) wykazują znaczne różnice.

Próbka nr 1 o stosunku spoiwa do wypełniacza 1:2 charakteryzuje się obecnością spoiwa organicznego. Do niej zbliżone są próbki zaprawy nr 25 i 26 (stosunek spoiwa do wypełniacza 1:2 i 1:2,5), w próbkach tych jednak substancja organiczna nie występuje.

⁸ W. Ślesiński, *Techniki malarskie – spoiwa organiczne*, Warszawa 1984.

Zaprawa nr 17 zdecydowanie różni się od dwóch pozostałych. Głównym jej składnikiem jest CaCO_3 w różnych postaciach – spoiwa, wypełniacza z grudek „starego wapna” i okruszków wapienia. Wypełniacza piaskowego jest mało (stosunek spoiwa do wypełniacza 2,7:1). Natomiast w zaprawie nr 16 stosunek spoiwa do wypełniacza wynosi 3:1.

Do analizy próbek zaprawy zastosowano omawianą już metodę chromatografii cienkowarstwowej dwukierunkowej. Analiza ta wykazała obecność substancji białkowych nieznanego pochodzenia.

Podsumowując należy stwierdzić, że ani podobieństwa ani różnice nie pozwalają na określenie relacji czasowych między próbkami.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Paleta malowidła ściennego jest następująca:
błękity – azuryt i syntetyczny pigment miedziowy,
zielenie – mieszanina błękitów z naturalnymi pigmentami ziemnymi i żółtą cynowo-ołowiową,
żółte – żółta cynowo-ołowiowa oraz ochry,
biele – kreda kopalna,
czerwienie – minia,
brązy – umbry,
czernie – organiczna i roślinna.
2. Wykonana analiza pigmentów żółtych metodą dyfrak-

cji rentgenowskiej pozwoliła na określenie typu żółci cynowo-ołowiowej (odmiana I).

3. Ponadto naturalne pigmenty ziemne zanalizowane metodą spektralnej analizy emisyjnej zawierają, oprócz typowych pierwiastków, większą niż zazwyczaj śladową ilość cynku. Natomiast w azurycie na uwagę zasługuje obecność arsenu.

4. Analiza próbek spoiw wykonana metodami chromatografii cienkowarstwowej i spektrofotometrii absorbcyjnej w podczerwieni wykazuje, że jako spoiwo zastosowano kazeinę.

5. Metody chemiczne oraz mikroskopowa obserwacja zgładów zapraw pozwoliła na określenie ilościowe spoiwa, wypełniacza i dodatków hydraulicznych. Uzyskano także informację o składzie i granulacji wypełniacza i spoiwa.

Niestety, brak podobieństwa odnośnie ilościowego występowania różnych składników w zaprawach nie pozwalała na określenie czasowe tych próbek.

Autorzy dziękują Wojewódzkiemu Konserwatorowi Zabytków w Kielcach mgr A. Piaseckiej za zgodę na opublikowanie wyników, mgr mgr K. i H. Gujdom, odkrywcom malowidła, za pomoc w pobieraniu próbek, prof. dr hab. St. Hodorowiczowi za umożliwienie wykonania badań oraz mgr J. Śliwińskiemu z Zakładu Krystalochemii i Krystalofizyki Instytutu Chemii UJ za ich wykonanie.

*Maria Ligęza, Paweł Karaszkievicz
Maria Rogóż*

A PHYSICO-CHEMICAL EXAMINATION OF THE MURALS IN THE CHURCH OF DZIAŁOSZYCE

The examination of samples of paint material from the composition in question was conducted with the help of different physico-chemical methods. The pigments were analysed by means of microchemical, microscopic and spectral methods. The X-ray diffraction method made it possible to determine variant I of the zinc-lead yellow hue, and infra-red absorption spectrophotometry confirmed the presence of azurite. The spectral emission analysis was implemented for the whole range of colours in the Gothic mural, and it was discovered that arsenic is

present in the azurite, and zinc – in the natural Earth pigments.

An analysis of samples of binders was conducted with thin-layer chromatography and absorption spectrophotometry. It was found that binder used was casein.

Chemical methods and microscopic observation of the ground provide information about the quantitative composition of the binder, the filler and the hydraulic additives.

(translated by A. Rodzińska-Chojnowska)