

# Ewa Wisła, Teresa Żurkowska-Mastalerz

---

## Fiolet "śląski" : identyfikacja nie znanego pigmentu w gotyckim malarstwie ściennym na podstawie materiału uzyskanego w czasie prac konserwatorskich w latach 1978-1985

---

Ochrona Zabytków 40/4 (159), 312-318

---

1987

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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

## THE CONSERVATION OF A STONE ARCHITECTONIC DETAILS IN THE CASTLE AT THE WAWEL HILL – THE WORK DONE IN 1984–1986

The article presents conservation work done on a stone architectonic detail in the Castle at the Wawel Hill carried out in 1984–1986 by the team headed by the author and operating within the Management for the Renewal of the Royal Castle at the Wawel Hill (at present a branch office of the PP PKZ). The work was preceded with a detail examination of the laboratory studies made by the Centre for the Studies on the History of Engineering at the Higher Mining School (A.G.H.) in Cracow.

The destruction of a stone architectonic detail of the Castle, made from poorly weather-proof sandstone and limestone, is caused mainly by chemical corrosion (sulphur compounds and other gas pollution of the atmosphere) combined with atmospheric humidity. At the same time a high dust fall brings about strong soiling and results in blocking stone pores. The basic conservation treatment includes: removal of the "shell" of layers, consolidation of impaired material and protection against hydrophobization.

The work done in the Wawel Castle in the discussed period compromised the preservation of stone elements in the Senatorial Stairs, part of the portals and window framings in the Arcade Courtyard as well as the west elevation of a gate wing. Organic silicone preparations both imported (Steinfestiger OH and Steinfestiger H made by Wacker-Chemie) and Polish ones (Ahydrosil Z elaborated by the Institute of Industrial Chemistry in Warsaw) were used for the consolidation and hydrophobization. A very poor condition of the preserved parts called for a special treatment consisting, i.a., in preparatory strengthening of the stone prior to cleansing, injections, protection of stratifications with strips of putty, addition of acrylic resin to consolidating preparations (because of stratifications and crackings). Solutions of ammonium, carbonate and alcalic pastes that act mildly but effectively were amongst the products used for cleansing. The missing parts were mostly made up with lime stone putty and only in some exceptional cases with putty made from stone dust based on acrylic resin.

EWA WISŁA  
TERESA ŻURKOWSKA-MASTALERZ

## FIOLET „ŚLĄSKI”. IDENTYFIKACJA NIE ZNANEGO PIGMENTU W GOTYCKIM MALARSTWIE ŚCIENNYM NA PODSTAWIE MATERIAŁU UZYSKANEGO W CZASIE PRAC KONSERWATORSKICH W LATACH 1978–1985

### Wprowadzenie

Odkrycie pigmentu fioletowego, nazwanego przez autorki fioletem „śląskim”, jest w znacznym stopniu rezultatem zbiegu okoliczności, który pozwolił odsłonić nie znane dotychczas historykom – zarówno polskim, jak i niemieckim – gotyckie malowidła ścienne, a także wynikiem przypadku, który sprawił, że kolor ten pojawił się w trzech kolejno konserwowanych obiektach.

Pierwszym obiektem, w którym stwierdzono występowanie koloru fioletowego, było prezbiterium kościoła w Grzybianach<sup>1</sup>, skąd nie pobrano próbek. W opisie inwentaryzacyjnym po konserwacji określono czapkę św. Krzysztofa jako fioletową<sup>2</sup>. Stwierdzenie to spotkało się z krytyką podczas sympozjum poświęconego malowidłom ściennym województw jeleniogórskiego i legnickiego<sup>3</sup>. Tak więc pierwszy sygnał istnienia tego koloru został zlekceważony, głównie w wyniku respektowania ustalonych i ogólnie uznanych stwierdzeń – brak pigmentu fioletowego w okresie średniowiecza w technikach wapiennych.

W roku 1981 w kaplicy Św. Krzyża w Lwówku Śląskim<sup>4</sup> podczas odświeżania dekoracji malarskiej na sklepieniu gotyckim (fot. nr 1 i 2) datowanym na zworniku rukiem 1498 nie było już wątpliwości, że jednym z głównych kolorów kompozycji roślinnej jest fiolet, choć kolorystyka tego sklepienia zachowała się w pełni.

Narysowane zdecydowanie czarną linią ostrokrzewowe liście, fantazyjne czy proste polne kwiaty, wyrastające z każdego skrzyżowania żeber, pierwotnie zestawione były w kolorach: chłodna zieleń – czerwone odwrocie i fiolet – ciepła żółć. Kwiaty niebieskie, białe, żółte, fioletowe. O ile czerwień zachowała się śladowo (we wgłębieniach zaprawy), zieleń uległa miejscami szernieniu lub utraciła swą intensywność, błękity ściemniały lub zszarzały, o tyle fiolet tam, gdzie nie uległ

mechanicznym zniszczeniom, w pełni zachował swą jasność. Jest gatunkowo najlepszym z użytych pigmentów, jednakowy we wszystkich miejscach, zarówno tych zawilgoconych, jak i tych nagrzewanych słońcem, bez plam, zaciemnień, całkowicie jednorodny. Zachował więc świeżość, której brak było innym barwom.

Kolejnym konserwowanym obiektem była gotycka kaplica przy kościele parafialnym w Lipie (koło Jawora)<sup>5</sup>, roboczo określona jako kaplica grobowa rodziny Cetliczów – von Zedlitz (ok. 1500 r.?). Kaplica przylega od południa do korpusu wieży i od zachodu do nawy głównej kościoła. Obiekt ten nie występuje w żadnym spisie zabytków architektury<sup>6</sup>, a także – pomimo czytelności jeszcze przed konserwacją malarstwa na całym sklepieniu<sup>7</sup> (fot. nr 3 i 4) – nie figuruje

<sup>1</sup> Grzybiany, woj. legnickie, kościół filialny pod wezwaniem Św. Zofii.

<sup>2</sup> *Dokumentacja konserwatorska. Wojewódzki Konserwator Zabytków, Legnica; Dysputy Konserwatorskie 1. Problemy konserwacji malowideł ściennych w woj. jeleniogórskim i legnickim.* Kraków 1976.

<sup>3</sup> 23 IX 1979 – Cieplice.

<sup>4</sup> *Dokumentacja konserwatorska. Wojewódzki Konserwator Zabytków.* Jelenia Góra.

<sup>5</sup> Lipa Jaworska, woj. jeleniogórskie, kościół parafialny pod wezwaniem Św. Piotra i Pawła.

<sup>6</sup> J. Piłch, *Zabytki architektury Dolnego Śląska.* Ossolineum 1978.

<sup>7</sup> Sklepienie w Lipie tylko raz zostało przemalowane słabą, różową farbą klejową (zapewne w XX w.), która rozłożyła się i sama odpadła, pozostając jedynie w miejscach silnie zawilgoconych jako stwardniała przesycona solami warstwa. Natomiast sklepienie w Lwówku było zakryte szczelnie cienkim narzutem oraz wieloma warstwami pobiał.

w żadnym opracowaniu<sup>8</sup>. Ale właśnie dlatego, że na jego sklepieniu wyraźnie widoczne były kształty fioletowych roślin i fioletowej szaty, Wojewódzki Konserwator Zabytków w Jeleniej Górze, zainteresowany przebiegiem prac nad identyfikacją fioletowego barwnika z Lwówka, włączył ten obiekt do swego planu. Występujący w obiekcie fiolet jest identyczny w barwie i fakturze ze znalezionym w Lwówku, był również zastosowany w zbliżonej kompozycyjnie dekoracji<sup>9</sup>.

Kolor ten występuje tutaj także na sklepieniu, w tym wypadku, podzielonym malowanymi żebrami ze wspornikami na cztery główne pola i sześć mniejszych. Pierwotnie centrum każdego pola zajmowała postać pół-proroka w orientalizującym nakryciu głowy ze zwojem rękopisów w ręku. Pozostałe mniejsze pola, naróża i puste miejsca wokół proroków wypełniał ornament roślinny. Rośliny narysowane lekką ciemną linią są zielone, białe z modelunkiem, żółte i fioletowe. Fiolet, podobnie jak i w Lwówku, łączony jest w rysunku liści z ciepłą żółcią. Dodatkowo w tym obiekcie jeden z proroków ubrany jest w fioletową szatę, a jego turban modelowany tym kolorem.

Również w wypadku tego malowidła zaskakuje stan zachowania fioletu; tak jak w malowidłach z Lwówka góruje on gatunkowo nad innymi barwnikami.

Mając więc do porównania dwa malowidła, w których występujący kolor jest tej samej jakości pomimo różnych losów obiektów, można stwierdzić, że oglądany obecnie fiolet nie jest wynikiem zmian w zabarwieniu jednego z innych pigmentów z powodu utlenienia lub na skutek kontaktu ze środkami chemicznymi (np. przy myciu czy zamalowywaniu), lub z innych przyczyn. Należy więc uznać go za jednoznacznie fioletowy. W takiej postaci został ujawniony i zidentyfikowany w Polsce po raz pierwszy.

Pozostało tylko odpowiedzieć na pytanie, jak został on sporządzony: czy otrzymano go poprzez mieszanie lub nakładanie pigmentów błękitnego i czerwonego, czy też użyto jednej z odmian hematytu, samej lub w mieszaninie z bielą, czy wreszcie znalazł tu zastosowanie dotychczas nie znany pigment.

Należało również potwierdzić lub wykluczyć hipotezę o zastosowaniu fioletowego szkliwa (były znane od starożytności)<sup>10</sup>, wysuniętą na podstawie badań przeprowadzonych w pracowniach ASP w Krakowie<sup>11</sup>. Zdając sobie sprawę z dyskusyjności występowania pigmentu fioletowego w technikach wapiennych malarstwa ściennego, każdą hipotezę roboczą i każdy wynik sprawdzano i dyskutowano, angażując w problem wielu specjalistów, którym autorki dziękują – w szczególności Wojewódzkiemu Konserwatorowi Zabytków w Jeleniej Górze – mgr J. Skibińskiej, dr. hab. M. Pawlikowskiemu, mgr. A. Janasowi, mgr. J. Siedleckiemu, mgr. J. Stępińskiemu i mgr M. Kędziorze.

### Przebieg badań fizykochemicznych

Przedmiotem badań były dwie próbki barwników fioletowych pobranych z Lwówka Śląskiego i z Lipy.

Z oczywistych powodów próbki te były minimalne (próbka z Lwówka Śląskiego była nie większa niż 10 mg, zaś z Lipy rzędu 20 mg). Oczywiście jest również, że pomimo starań były one pobrane z pobiałą (węglan wapnia i krzemionka) i być może zawierały resztki spoiwa (np. żółtko kurze, kazeina), a także inne zanieczyszczenia takie np. jak kurz.

Minimalne, z analitycznego punktu widzenia, ilości próbek były powodem, że wszystkie analizy wykonano bez rozdzielania tych składników<sup>12</sup> z obawy przed zmodyfikowaniem, rozcieńczeniem badanej substancji barwnej, czy jej zniszczeniem. Ograniczona ilość próbek determinowała także wybór, kolejność metod analitycznych, jak i ilość możliwych oznaczeń, a zwłaszcza ograniczała liczbę analiz niszczących.

Przedstawione w tym artykule badania obu próbek objęły:

- 1) analizę jakościową składu chemicznego metodami spektroskopii rentgenowskiej (aparaty ARL-SEMQ i KEVEX)<sup>13</sup> i spektroskopii emisyjnej (aparat PGS-2)<sup>14</sup>;
- 2) analizę ilościową wybranych pierwiastków metodami atomowej spektroskopii absorpcyjnej (aparat PERKIN-ELMER 503)<sup>15</sup> i spektroskopii rentgenowskiej (aparat ARL-SEMQ);
- 3) rentgenowską analizę fazową metodą proszkową (DSH) (aparat TuR M 60)<sup>16</sup>.

Badania składu pierwiastkowego próbek metodą mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą obydwu aparatów pozwoliły stwierdzić, że nie występują w nich metale ciężkie, takie jak np. Fe, Cu, Co, Mn, Pb ani inne, których obecność z reguły stanowi o barwie związków chemicznych. Nie stwierdzono również w obu próbkach obecności pierwiastków o liczbach atomowych Z większych od 20. Obydwie próbki zawierają pierwiastek wapń prawie w tych samych ilościach, praktycznie niezależnie od analizowanego miejsca, a w nielicznych tylko punktach pojawia się krzem i magnez.

Na rysunku 5 przedstawiono przebieg widma rentgenowskiego pochodzącego od pierwiastków obecnych w próbce z Lipy, otrzymanego za pomocą mikroanalizatora KEVEX.

Stwierdzony powyżej w obydwu próbkach stosunek wapnia do krzemu skłaniał do odrzucenia hipotezy o za-

<sup>8</sup> J. Domasłowski, A. Karłowska-Kamzowa, M. Kornecki i H. Małkiewiczówna, *Gotyckie malarstwo w Polsce*. Poznań 1984.

<sup>9</sup> *Dokumentacja konserwatorska*. Wojewódzki Konserwator Zabytków. Jelenia Góra.

<sup>10</sup> W. Nowotny, *Szklą barwne*. Warszawa 1969.

<sup>11</sup> Badania wykonane na próbce pochodzącej z Lwówka Śląskiego metodą mikroskopii optycznej sugerowały szklivo lub emalię fioletową, zaś wykonane metodą emisyjnej spektroskopii laserowej, za pomocą której stwierdzono obecność pierwiastków takich jak Si, Ca, Cu, N, Al, Na (?) Fe, sugerowały również szklivo lub fioletową ochrę.

<sup>12</sup> *Metody badań minerałów i skał*. Red. A. Bołewski i W. Żabiński. Warszawa 1979; K. Danzer, E. Than, D. Molch, *Ustalanie składu substancji*. Warszawa 1980.

<sup>13</sup> Mikroanalizator rentgenowski ARL-SEMQ pozwala na wykrywanie i ilościowe oznaczenie, jeden po drugim, pierwiastków o liczbach atomowych Z większych od 3. Mikroanalizator KEVEX wykrywa równocześnie obecność wszystkich pierwiastków o liczbach atomowych Z większych od 10.

<sup>14</sup> Spektrograf emisyjny PGS-2 umożliwia stwierdzenie obecności większości pierwiastków przy wykrywalności rzędu 0,0001%/Wag.

<sup>15</sup> Spektrofotometr absorpcyjny Perkin-Elmer 506 – analiza jakościowa pierwiastków przy wykrywalności od 0,001% do 0,0001%/Wag.

<sup>16</sup> Aparat TuR umożliwia otrzymanie rentgenogramów proszkowych techniką filmową.

stosowaniu szkliwa barwnego jako że z reguły w szklach<sup>17</sup> średnia zawartość tlenku wapnia jest dziesięciokrotnie mniejsza od zawartości tlenku krzemu. Wyniki te również sugerowały odrzucenie hipotezy o wytworzeniu barwy fioletowej przez mieszanie lub nakładanie typowych w technikach ściennych pigmentów błękitnego i czerwonego<sup>18</sup>, ponieważ barwniki takie (z wyjątkiem ultramaryny) zawierają metale ciężkie w ilościach od kilku do kilkunastu procent<sup>19</sup>.

Ponieważ jednak wiele substancji wykazuje barwę w wyniku obecności w nich metali ciężkich lub innych chromoforów w ilościach mniejszych, a nawet śladowych<sup>20</sup>, a wykrywalność obu poprzednich metod jest nie większa niż 0,01%, wykonano analizę jakościową próbek metodą spektroskopii emisyjnej za pomocą aparatu PGS-2.

Metodą tą nie stwierdzono, nawet w ilościach śladowych<sup>21</sup>, nie wykrytych uprzednio pierwiastków, z wyjątkiem miedzi i żelaza.

Dla wyznaczenia procentowego udziału tych metali wykonano ilościową analizę na zawartość miedzi i żelaza metodą spektroskopii absorpcyjnej. Analizę taką wykonano również dla pobiałych pobranej z obiektu w Lipie w celu określenia zawartości tych pierwiastków w materiale towarzyszącym badanym próbkom.

Uzyskane wyniki umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość żelaza i miedzi w badanych próbkach i pobiałach (w %)

Próbka	Fe	Cu
Lwówek	0,1	0,01
Lipa	0,1	0,02
Pobiała (Lipa)	0,1	0,02

Wyniki te przez porównanie pozwalają przypuszczać, że obecność miedzi i żelaza w obydwu badanych fioletach jest konsekwencją dużego rozpowszechnienia tych pierwiastków w przyrodzie, nie rozstrzygają jednak, czy ich zawartość w tych ilościach wpływa na zabarwienie. Sugerują również, że mamy do czynienia ze zjawiskiem występowania barwy niezależnie od ilości

<sup>17</sup> A. Bielański, *Chemia ogólna i nieorganiczna*. Warszawa 1970; W. Nowotny, *Szklka barwne*. Warszawa 1969.

<sup>18</sup> D. V. Thompson, *The Materials of Medieval Painting*. London 1956; M. Rzepińska, *Historia koloru w dziejach malarstwa europejskiego*. Kraków 1983.

<sup>19</sup> J. Hopliński, *Farby i spoiwa malarskie*. Kraków, Wrocław 1959.

<sup>20</sup> A. Niklus, *Centra barwne w kryształach rubinu*. Warszawa 1975.

<sup>21</sup> J. Minczewski, J. Chodakowska, R. Dybczy, *Analiza śladów*. Warszawa 1973.

typowych chromofonów (np. metali ciężkich) ani wręcz od ich obecności w barwnym materiale<sup>22</sup>, jak to ma miejsce w wypadku pewnych minerałów<sup>23</sup>.

Z tego powodu wykonano rentgenowską analizę składu fazowego badanych próbek metodą proszkową z zastosowaniem techniki filmowej. Analiza otrzymanych rentgenogramów wskazuje, że obydwie próbki są mieszaniną przynajmniej dwu substancji krystalicznych o różnej wielkości ziarna.

Identyfikacja tych substancji za pomocą tabel ASTM pozwala stwierdzić, że tak w jednej jak i w drugiej próbce występuje fluoryt i kalcyt (węglan wapnia). Ponieważ kalcyt jest głównym składnikiem pobiałych, w wypadku obu próbek barwę fioletową otrzymano więc przez zastosowanie fluorytu, a dokładnie jego fioletowej odmiany noszącej nazwę antozonit (fluoryt cuchnący)<sup>24</sup>.

W celu określenia rozmieszczenia fluorytu w badanych próbkach, jak i oceny jego zawartości wykonano ilościową analizę fluoru za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego ARL-SQM przy zastosowaniu w charakterze wzorców fluorku strontu i fluorytu pochodzącego ze starych wyrobisk kopalni w Kletnie<sup>25</sup>. Otrzymane wyniki zawartości fluoru w postaci intensywności promieniowania charakterystycznego dla tego pierwiastka z losowo wybranych obszarów umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość fluoru w poszczególnych obszarach dla badanych próbek i wzorców

Intensywność promieniowania charakterystycznego fluoru w badanym obszarze (liczba zliczeń/20 sek)	Wzorzec SrF <sub>2</sub>	Fluoryt z Kletna	Próbka z Lwówka	Próbka z Lipy
	10 664	12 884	7 688	9 588
	10 770	11 514	5 760	10 422
	10 600	12 490	8 114	8 606
			6 246	7 715

Przedstawione w tabeli wyniki potwierdzają obecność związku fluoru w badanych próbkach i pozwalają stwierdzić, że zawartość fluorytu w losowo wybranych miejscach jest prawie jednakowa. Badane próbki są więc fluorytem – pigmentem fioletowym zanieczyszczonym węglanem wapnia – pobiałą.

<sup>22</sup> M. Haissinsky, *Chemia jądrowa i jej zastosowanie*. Warszawa 1959.

<sup>23</sup> Tamże; J. Schulman, W. D. Compton, *Color Centers in Solids*. London 1963.

<sup>24</sup> J. D. Dana, E. S. Dana, *The System of Mineralogy*. London 1951; O. Leeder, *Fluorit*. Lipsk 1979.

<sup>25</sup> Próbkę fioletowego fluorytu otrzymano dzięki uprzejmości dr hab. M. Pawlikowskiego.

1. Lwówek Śląski, sklepienie kaplicy Św. Krzyża od strony południowo-wschodniej po konserwacji (fot. J. Kotlarski)

1. Lwówek Śląski. The vaulting of Holy Cross' chapel of the south-east side after conservation



2. Lwówek Śląski, kaplica Św. Krzyża, fragment dekoracji sklepienia od strony zachodniej (fot. J. Kotlarski)

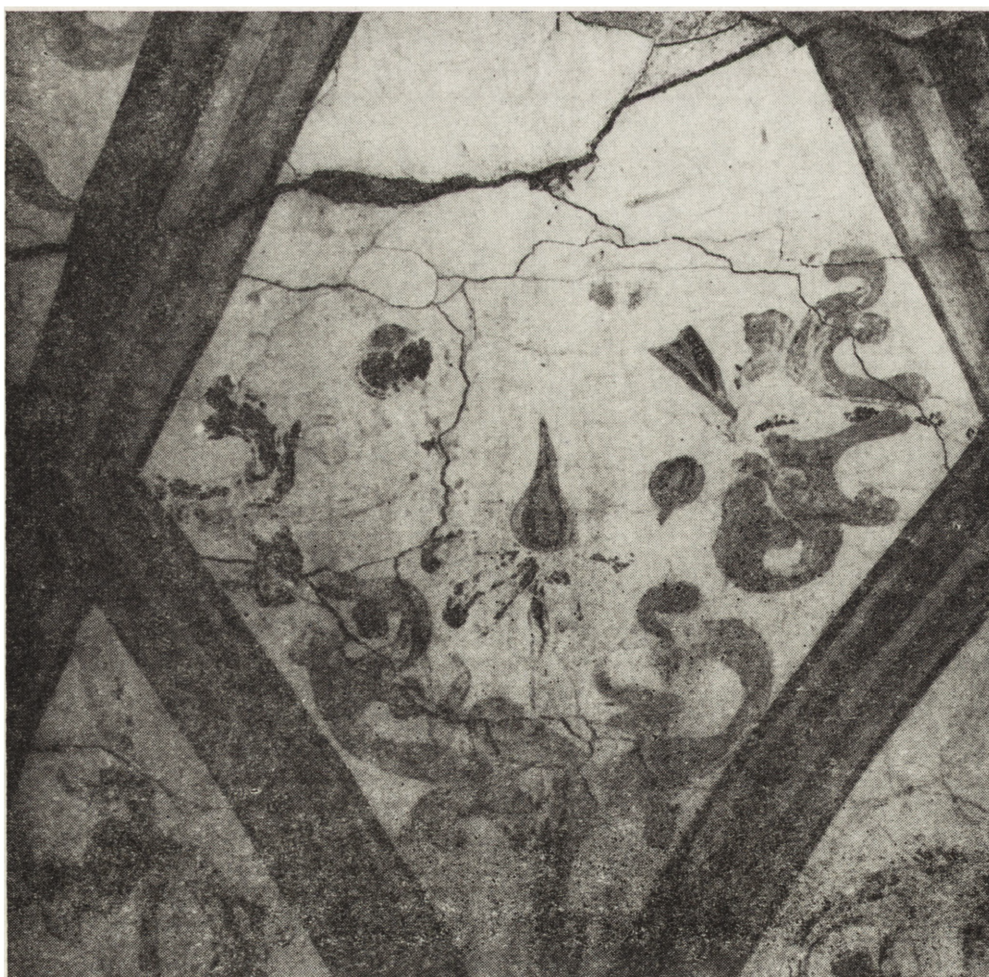
2. Lwówek Śląski, Holy Cross' chapel. Part of the decoration of the vaulting from the west side





3. Lipa, kościół Św. Św. Piotra i Pawła, fragment sklepienia kaplicy grobowej od strony południowo-zachodniej (fot. J. Czyżniewska)

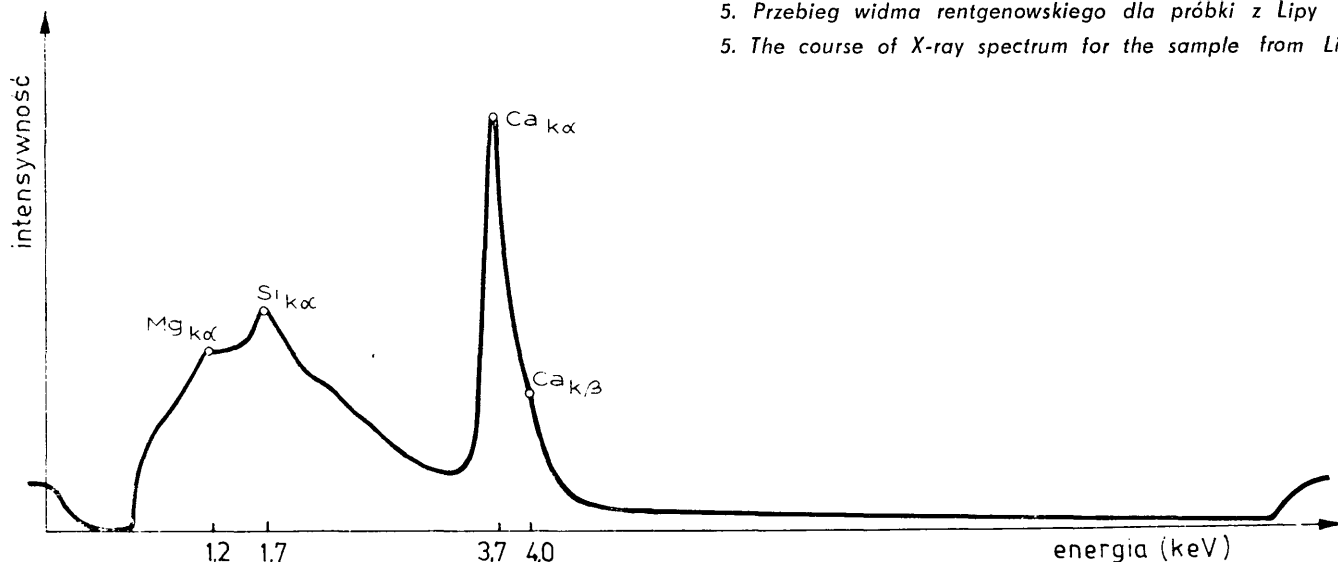
3. Lipa, part of the vaulting in the tomb chapel from the south-west side in a parish church devoted to St St Peter and Paul



4. Lipa, kościół Św. Św. Piotra i Pawła, fragment sklepienia kaplicy grobowej, zbliżenie od strony południowej (fot. J. Czyżniewska)

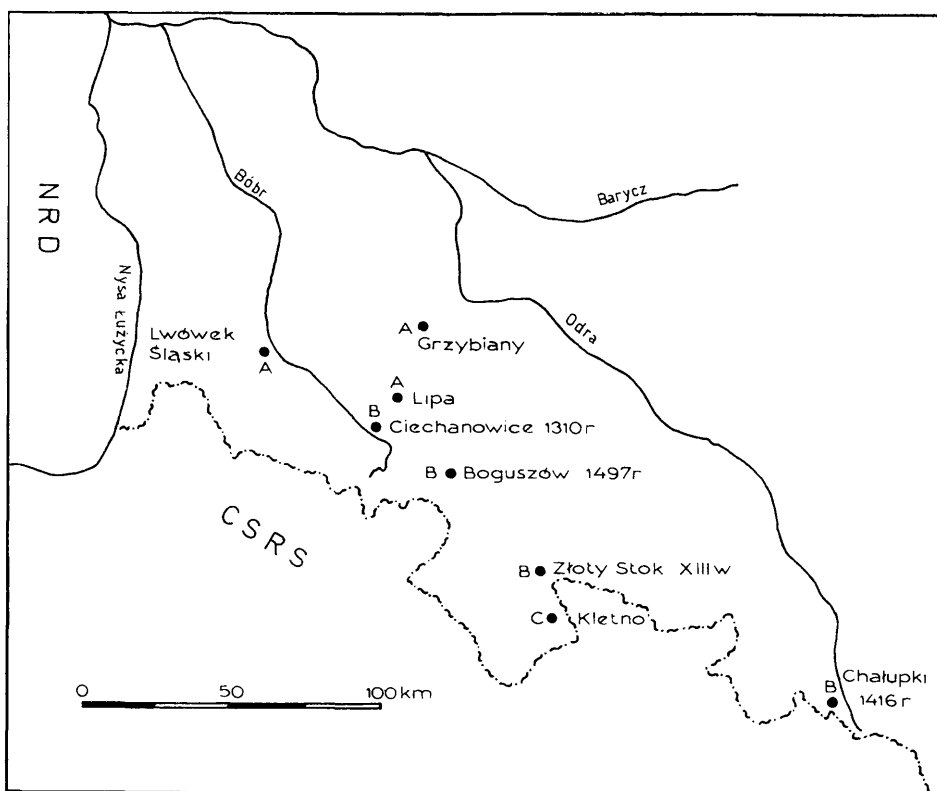
4. Lipa, a parish church dedicated to St St Peter and Paul. Part of the vaulting in the tomb chapel, close-up from the south side

5. Przebieg widma rentgenowskiego dla próbki z Lipy  
5. The course of X-ray spectrum for the sample from Lipa



6. Udokumentowane ośrodki, w których wydobywano w XIII–XV w. różne kopaliny, w tym również fioletowy fluoryt: A – ośrodki, w których odnaleziono fiolet „śląski”; B – kopalnie, o których wiadomo, że były czynne w średniowieczu i w których znajduje się także fluoryt fioletowy; C – wyrobisko, z którego pochodził fluoryt użyty do badań porównawczych

6. Documentated centres from which various minerals were excavated in the 13th–15th centuries (including fluorite): A – centres in which „the Silesian violet” was found; B – mines which are known to be operating in the Middle Ages and in which one can also find violet fluorite; C – a drift from which the examined fluorite was taken for a comparative study



### Uwagi końcowe

Fluoryt –  $\text{CaF}_2$  – jest najbardziej rozpowszechnionym minerałem fluoru. Występuje w postaci bezbarwnej, bądź w różnych odcieniach kolorów żółtego, zielonego, niebieskiego, fioletowego<sup>26</sup>. Jego ciemnofioletowa odmiana – antozonit (fluoryt cuchnący) jest jedną z najczęściej spotykanych w przyrodzie. W Polsce występuje w wielu miejscowościach, głównie na Dolnym Śląsku<sup>27</sup>, bywa znajdowany w wyrobiskach i sztolniach starych kopalń różnych kruszców<sup>28</sup>. Położenie niektórych z nich ilustruje rysunek 6. Fluoryt był wydobywany w okolicach Kletna od XVIII w.

<sup>26</sup> O. Leeder, *Fluorit*, op. cit.

<sup>27</sup> A. Bolewski, *Mineralogia szczegółowa*. Warszawa 1982; J. Lis, H. Sylwestrzak, *Minerały Dolnego Śląska*. Warszawa 1986.

<sup>28</sup> T. Dziekoński, *Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do połowy XX w.* Wrocław 1972; D. Molenda, *Zarys dziejów górnictwa na ziemiach Polskiej*. Red. J. Pazdur. T. 1. Katowice 1960; M. Weber-Kozińska, tamże.

<sup>29</sup> A. Bolewski, *Rozpoznawanie minerałów*. Warszawa 1972.

<sup>30</sup> Rysa – barwa sproszkowanego minerału; barwa ta jest różna od barwy w stanie niesproszkowanym. Rysa biała lub szara oznacza, że w czasie rozdrabniania minerału traci on barwę. Zjawisko znane przy wytwarzaniu pigmentów (22), powodowało, że pewne pigmenty naturalne rozdrabniano do określonego wymiaru ziarna, kosztem jakości farby. Stopień rozdrobnienia fioletu „śląskiego” oszacowano na podstawie rentgenogramów. Linie pochodzące od kalcytu są ostre, linie od fluorytu są „ziarniste”, co pozwala wnosić, że ziarna tego pigmentu w obydwu próbkach są rzędu od 0,05 – 0,01 mm.

<sup>31</sup> O. Leeder, *Fluorit*, op. cit.

<sup>32</sup> Dr hab. M. Pawlikowski – informacja prywatna.

<sup>33</sup> G. Agricola, *Bermanus*, 1529, W: J. D. Dana, E. S. Dana, op. cit. *Fluores lapides gemmarum similis sed minus durt... colores varii, jucundi, Rubai, purpure; (vulgo amethyst:)* etc.

<sup>34</sup> G. Agricola, *Bermanus*, op. cit.; G. Agricola, *De Natura fossilium*. Tłumaczenie angielskie z pierwszego wydania łacińskiego (1546 r.); *The Geological society of America, special paper* 63. Menaswa. Wis 1955.

<sup>35</sup> M. Rzepińska, *Historia koloru*, op. cit.; C. Cennini, *Rzecz o malarstwie*. Katowice 1956.

<sup>36</sup> A. P. Laurie, *The Technique of The Great Painters*, London 1959; W. Constable, *The Painter's Workshop*. 1956.

<sup>37</sup> M. Rzepińska, *Historia koloru...*, op. cit.; J. Domański, A. Karłowska-Kamzowa, M. Kornecki, H. Małkiewiczówna, *Gotyckie malarstwo...*, op. cit.; A. Karłowska-Kamzowa, *Malarstwo Śląskie 1250–1450*. Wrocław 1979; M. Walicki, *Malowidła ścienne kościoła Św. Trójcy na Zamku w Lublinie*. Warszawa 1930; J. Pesina, *Gotlicka nastenna malba na ziemiach českich*. Praha 1958.

<sup>38</sup> D. V. Thompson, op. cit., A. P. Laurie, op. cit., W. Constable, op. cit.; E. Wiśła, *Analiza próbki farby fioletowej z Dziwiszowa*. Dane nie opublikowane.

<sup>39</sup> M. Rzepińska, *Historia koloru*, op. cit.; C. Cennini, *Rzecz o malarstwie...*, op. cit.

Poza Polską odmiany fioletowe występują głównie w Czechach, Bawarii, Turynii, na terenie Austrii, Włoch, Szwajcarii, Francji, Hiszpanii, Bułgarii. Fluoryt jest minerałem niezbyt twardym<sup>29</sup> (rysa biała lub szara)<sup>30</sup> i odpornym na alkalia.

Pochodzenie barwy nie zostało do końca wyjaśnione<sup>31</sup>. Przyjmuje się, że jest ona wynikiem obecności wolnego fluoru uwolnionego ze struktury fluorytu w wyniku oddziaływania pierwiastków promieniotwórczych<sup>32</sup>.

Jest to przykład minerału, gdzie barwa nie zależy od obecności i/lub stężenia typowych chromoforów, a jest wynikiem defektów sieciowych powstałych w czasie tworzenia się skorupy ziemskiej. Po raz pierwszy minerał ten i jego różnobarwne odmiany pod nazwą „fluores” opisał twórca mineralogii Agricola<sup>33</sup>. On też wymienia – pośród innych zastosowań – wykorzystywanie fioletowego fluorytu jako pigmentu przez malarzy<sup>34</sup>. Jednakże w zachowanych do dziś traktatach malarzkich<sup>35</sup>, jak i we współczesnych opracowaniach starszych malarzkich technik nie jest wymieniany, jak i żaden inny pigment fioletowy<sup>36</sup>.

Tym niemniej, rozróżniając pojęcia pigment i kolor, kolor fioletowy rzadko, ale występuje w opisach kolorystyki średniowiecznych malowideł ściennych<sup>37</sup>. Kolor ten na podstawie przeprowadzonych współcześnie badań<sup>38</sup>, jak i według dawnych receptur<sup>39</sup> – otrzymywano przez mieszanie lub nakładanie pigmentów czerwonego i niebieskiego lub czerwonego i białego.

Przedstawione w tym opracowaniu wyniki pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że istnieje naturalny pigment fioletowy – fluoryt i że pigment ten był stosowany świadomie w gotyckim malarstwie ściennym przynajmniej na terenie Dolnego Śląska.

dr Ewa Wiśła  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
Instytut Maszyn Hutniczych  
i Automatyki w Krakowie  
mgr Teresa Żurkowska-Mastalerz  
konserwator dzieł sztuki  
Kraków

## “SILESIAN” VIOLET. THE IDENTIFICATION OF AN UNKNOWN PIGMENT IN THE GOTHIC MURAL PAINTING ON THE BASIS THE MATERIAL OBTAINED DURING CONSERVATION WORK DONE IN 1978–1985

The observations and results of studies presented in this article have been compiled during the uncovering and conservation of Gothic mural paintings. Violet colour was found in three subsequent objects.

The samples on the basis of which a violet pigment has been identified come from the paintings on the vaulting of Holy Cross' Chapel in Lwówek Śląski and from the vaulting of the Getlicz's tomb chapel at Lipa (1498 and ca 1500).

It has been found out during the work that the pigment has not undergone changes due to some destructive factors, which is the usual case with other pigments such as green, blue and red. For obvious reasons only minimum samples have been taken, strongly soiled with whitewash (calcium carbonate and silica) and residues of adhesives and dust. All the analyses have been made without separating the components in order not to destroy the samples.

The first examinations have been done in the Academy of Fine Arts in Cracow (optical microscopy and emission laser spectroscopy); they suggested glaze and ochre. This did not however explain the origin of the colour.

Further identification studies have included:

1. Quality analysis of the chemical composition by means of X-ray microscopy and emission spectroscopy.
2. Quantity analysis of selected elements by means of atom absorption spectroscopy and emission spectroscopy.
3. X-ray phase analysis by means of a powder technique.

The examinations have excluded the presence of heavy metals and elements with the atom number higher than „20”. The proportion of calcium and silicon, as found in the studies, has shaken the hypothesis on the use of glaze. On the other hand, it has allowed us to say that we have here a phenomenon of colour irrespective of the presence of the number of typical chromophores and that the two samples are a combination of at least two crystalline substances with a different size of grains, in this case of fluorite and calcite (the main component of whitewash).

Thus, the element responsible for the colouring of the examined substance is fluorite, or to be precise its other form, namely antozonite. Fluorite from old excavations at Kletno was used as a comparative material. Deposits of this material are found in abundance in the Lower Silesia, Czechs, Germany, Bulgaria and Spain. The origin of the colouring has not been fully explained. It is assumed to be the result of the presence of free fluor, released from fluorite structures due to the effect of radioactive elements and is the outcome of net defects.

The results of the studies made have enabled us to state that there exists a natural violet pigment and that it was certainly used intentionally in mural Gothic paintings in the Silesia. The authors of this report have given it the name of “the Silesian violet”.