

## Identyfikacja pigmentów z zabytkowych polichromii we wnętrzach kamienicy nr 41 na Starym Rynku w Poznaniu

Magdalena Filipiak<sup>1</sup>



**Identification of the pigments of the historic polychromes in the interiors of tenement house No. 41 in the Old Market Square in Poznań.** Prz. Geol., 63: 418–425.

*Abstract.* The subject of this study are polychromes in a tenement house in the Old Market Square, Poznań. The main aim of this research was to identify a palette of pigments used in the interior wall paintings. Cross-sections of polychromes, which are dated to the fifteenth century and later, were analysed. Petrographic analysis, especially in reflected light, electron microscopy (SEM-EDS) method, infrared imaging technique (FTIR-ATR) and Raman microspectroscopy were used. The following pigments were identified: minium, red ochre, litharge, massicot, orpiment, yellow ochre, malachite, chalk, lead white, lamp black and vine black.

**Keywords:** wall paintings, pigments, OM, SEM-EDS, FTIR-ATR, Raman spectroscopy

Współczesna zabudowa Starego Rynku w Poznaniu tylko w niewielkiej części jest oryginalna. Większość z kamienic spłonęła w trakcie II wojny światowej, podczas walk w 1945 r. i została zrekonstruowana w latach 50. XX w. Do nielicznych zachowanych z pożogi wojennej budowli należy kamienica nr 41, będąca częścią pierzei wschodniej. Nie tylko uniknęła ona większych zniszczeń, ale dodatkowo w jej wnętrzach zachowały się pozostałości polichromii ściennych, datowanych na XV w. i okres późniejszy (Kondziela, 1971). Zmiany konstrukcyjne oraz wystrój tej kamienicy stanowią świadectwo ciągłego rozwoju technologicznego i artystycznego dawnego Poznania.

W 2004 r. współwłaściciele kamienicy Stary Rynek nr 41 poinformowali miejskie służby konserwatorskie o odkryciu we frontowym pomieszczeniu na I piętrze budynku, pod wtórnym sufitem, fragmentu oryginalnego stropu. Rozpoczęto prace badawcze, które doprowadziły do odsłonięcia jednych z najlepiej zachowanych polichromii na terenie Poznania. Odkryto także pierwotne, oryginalne wyprawy wapienne na ścianach wraz z dekoracją malarską. Zdaniem konserwatorów malowidła te stanowią świadectwo wystroju poszczególnych epok: od gotyku przez renesans po barok (Borowiński & Tomczak, 2005). Pod koniec 2013 r. odkryto kolejne polichromie w tylnym pomieszczeniu na I piętrze kamienicy, datowane na XVI lub XVII w. (Tomczak, 2013).

Podstawowym celem prezentowanych badań była identyfikacja i udokumentowanie zastosowanych pigmentów za pomocą analiz petrograficznych oraz chemicznych, a także analiza stratygrafii malowideł. Rozpoznanie danego pigmentu – jego struktury oraz miejsca pochodzenia – umożliwia m.in. potwierdzenie autentyczności dzieła, określenie jego wieku oraz zrozumienie natury zachodzących w malowidle procesów degradacji (Clark, 2002). Tak szczegółową wiedzę na temat zastosowanych materiałów malarskich możemy pozyskać jedynie za pomocą metod stosowanych zazwyczaj w naukach geologicznych, chemicznych, biologicznych i materiałoznawczych (Vandenabeele, 2007).

W Polsce interdyscyplinarne badania malowideł ściennych, znajdujących się w obiektach świeckich dotyczą głównie zamków (Paprocka & Sil, 1999; Poksińska, 2006) lub innych obiektów, w których znajdowały się ośrodki władzy, takich jak ratusze miejskie (Poksińska & Pilecka, 2003) czy domy bractw kupieckich (Brochwicz i in., 1991).

Nie zachowały się żadne źródła pisane dotyczące technologii wykonania lub autorstwa malowideł w kamienicach mieszkalnych na Starym Rynku w Poznaniu. W dokumentacji konserwatorskiej dotyczącej polichromii w kamienicy, oszacowano ich wiek i technologię wykonania na podstawie oglądu konserwatorskiego oraz źródeł historycznych (Tomczak, 2005).

### OBIEKT BADAŃ I ZASTOSOWANA METODA

W pomieszczeniu znajdującym się w trakcie frontowym kamienicy (od strony Starego Rynku), na ścianie północnej znajduje się dekoracja w postaci fryzu z liści laurowych. Na przeciwległej ścianie, w przestrzeniach między belkami stropowymi, odkryto kompozycje figuralne z inskrypcjami łacińskimi, które symbolizują Osiem Błogosławieństw (ryc. 1). Na ścianie wschodniej, która łączy trakt przedni ze środkowym, odkryto arkadę (łuk) nad wejściem, pokrytą polichromią w postaci wazonów z kwiatami (Tomczak, 2005).

Dekoracje obecne w pomieszczeniu tylnym (od podwórza) zachowały się w formie szczątkowej, koło belek stropowych oraz jako fryz w postaci dekoracji roślinnej, na wysokości ok. 2 m od poziomu podłogi (Tomczak, 2013).

Do szczegółowych badań pobrano reprezentatywne próbki z poszczególnych malowideł, w postaci przekrojów przez warstwy malarskie. Prace te wykonano z zachowaniem zasady jak najmniejszej inwazyjności w materię zabytkową. Ostatecznie, z miejsc uprzednio oczyszczonych chemicznie i mechanicznie z wtórnych nawarstwień, pobrano 69 próbek.

Po wstępnym sfotografowaniu i opisanie próbek z użyciem mikroskopu stereoskopowego, do dalszych analiz

<sup>1</sup> Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Maków Polnych 16, 61-606 Poznań; magdaf@amu.edu.pl



**Ryc. 1.** Malowidło znajdujące się pomiędzy belkami stropowymi, jedna z płytyn będąca częścią „Ósmiu Błogosławieństw”, pomieszczenie od strony Starego Rynku, ściana południowa

**Fig. 1.** Painting located between the ceiling beams, one of the panels which is part of the “Beatitudes”, a room from the Old Square Market site, south wall

wyselekcjonowano 32 przekroje. Wykonane z nich szlify zostały poddane analizie petrograficznej (mikroskop OLYMPUS AX70 PROVS, wyposażony w kamerę cyfrową DP50). Strukturę oraz skład pierwiastkowy poszczególnych warstw oznaczono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI 3700N, wyposażonego w spektrometr EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) (SEM-EDS). Analizy te przeprowadzono bez napyłania szlifów, w niskiej próżni, co pozwoliło na ich ponowne użycie podczas dalszych badań.

Do kolejnego etapu analiz, w którym wykorzystano techniki obrazowania w podczerwieni (FTIR) w skali mikro, w trybie ATR (ang. *Attenuated Total Reflectance* – spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni) i/lub metodę mikrospektroskopii ramanowskiej, wybrano 13 najbardziej reprezentatywnych próbek (tab. 1). Badania te przeprowadzono na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pomiaru mikroobrazowania wykonano na spektrometrze 670-IR sprzężonym z mikroskopem 620-IR firmy Agilent, działającym w trybie szybkiego skanowania. Wykorzystano technikę ATR przy użyciu obiektywu typu Cassegrain 15× oraz przystawki ATR – kryształu germanu. Widma zostały zarejestrowane w zakresie spektralnym 3800–900  $\text{cm}^{-1}$  z rozdzielczością spektralną 8  $\text{cm}^{-1}$ . Pomiaru widm ramanowskich wykonano przy użyciu spektrometru Witec alpha 300, wyposażonego w mikroskop konfokalny i detektor CCD do ultra szybkiego i czułego obrazowania. Wybrano wzbudzenie linią 532 nm (laser Nd-YAG). W celach porównawczych

przeanalizowano skład chemiczny substancji referencyjnych, czyli 15 pigmentów firmy Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, które są substancjami naturalnymi lub przygotowanymi wg tradycyjnych receptur. Uzyskano w ten sposób referencyjne widma m.in. malachitu (nr kat. 10300), czerni z winorośli (nr kat. 47000), brązowej ochry (nr kat. 40231), ochry czerwonej ciemnej (nr kat. 40020), naturalnego azurytu (nr kat. 10200), bieli ołowiowej (nr kat. 46000), sadzy płomieniowej (nr kat. 47250) oraz czystego hematytu (nr kat. 48600).

Na podstawie oglądu oraz kontekstu historyczno-geograficznego, technika wykonania badanych malowideł została określona przez konserwatorów jako klejowo-temperowa (Tomczak, 2005, 2013), co oznacza, że do wykonania polichromii zostały najprawdopodobniej użyte dodatkowe spoiwa organiczne. W ramach prezentowanych badań nie podjęto próby identyfikacji tych substancji.

## WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 przedstawiono zestawienie analiz 13 wyselekcjonowanych próbek.

### Pigmenty czerwone i pomarańczowe

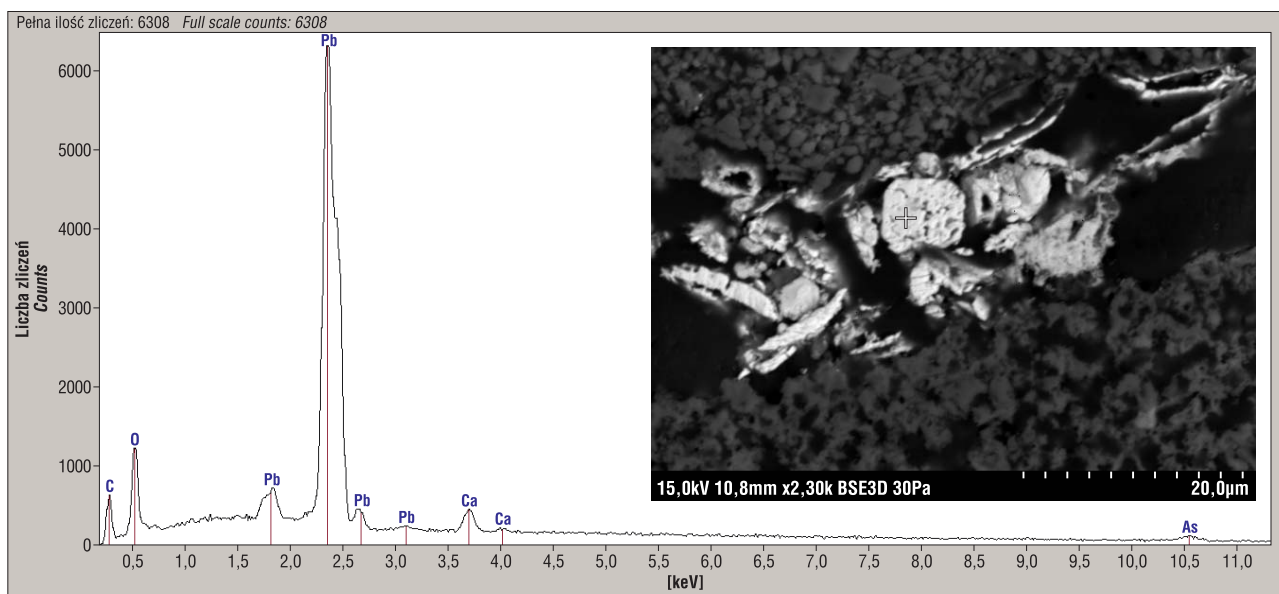
Czerwone i pomarańczowe warstwy malarskie są obecne we wszystkich polichromiach kamienicy. Przeprowadzone analizy wykazały występowanie dwóch pigmentów:

**Tab. 1.** Zestawienie wyników analiz 13 wyselekcjonowanych próbek pobranych z malowideł w kamienicy Stary Rynek 41  
**Table 1.** Summary of the results of analyses of 13 selected samples taken from wall paintings in the Old Square Market 41 tenement house

Nr próbki Sample No.	Miejsce pobrania próbki Sampling site	Prawdopodobny wiek malowidła, z którego pobrano próbkę Probable age (century) of sampled painting	Kolor warstwy malarskiej Colour of the paint layer	Barwa pigmentu/pierwiastki oznaczone metodą EDS Pigment colour/elements determined by EDS	Wyniki analiz Raman/FTIR-ATR Results of Raman/FTIR-ATR analyses	Zidentyfikowany pigment Identified pigment
6	pomieszczenie w trakcie przednim, ściana E, łuk nad drzwiami wejściowymi, ornament w postaci kwiatów w wazonie wall E, front door arch ornament in the form of flowers in a vase	XV/XVI	czarny i pomarańczowy black and orange	pomarańczowy/ orange: Pb, As czarny/black: C, Ca	pomarańczowy: minia (Raman) czarny: czerń z winorośli (Raman) orange: minium (Raman), black: vine black (Raman)	minia oraz czerń węglowa (z winorośli) minium and vine black
7	pomieszczenie w trakcie przednim, ściana E, dekoracyjny ornament front room, wall E, decorative ornament	XVI	zewnątrzna warstwa w kolorze ceglстым, poniżej warstwa ciemnoszara brick-red outer layer, dark grey under layer	ceglasty/brick-red: Pb, Fe, Al, czarny/black: C, Ca	ceglasty: minia (Raman), brązowa ochra jak standard (FTIR-ATR) brick-red: minium (Raman), brown ochre like standard (FTIR-ATR)	minia wymieszana z brązową ochrą, poniżej czerń węglowa minium mixed with brown ochre, carbon black underneath
10	pomieszczenie w trakcie przednim, ściana N, dekoracyjny ornament, motyw liści laurowych front room, wall N, decorative ornament, laurel leaves motif	XIX	warstwa jasnozielona, poniżej warstwa ciemnozielona light green outer layer, dark green under layer	jasnozielony/light green: Cu, Ti, Ca, ciemnozielony/dark green: Cu i Pb	ciemnozielony: malachit (FTIR-ATR), kreda (Raman) dark green: malachite (FTIR-ATR), chalk (Raman)	jasnozielony – malachit z dodatkiem kredy, ciemnozielony – malachit light green – malachite with the addition of chalk, dark green – malachite
11	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana S, nad wnęką I od okna, obok belek stropowych back room, wall S, above 1 <sup>st</sup> niche from the window, next to ceilings beams	XVI/XVII lub wcześniej/ or earlier	warstwa zewnętrzna barwy ceglastej, poniżej kilka warstw jasnoszarego podkładu, następnie warstwa ciemnoszara zawiera czarne ziarna brick-red outer layer, underneath several layers of light grey primer, then a dark grey layer containing black grains	ceglasty/brick-red: Fe, Al, Ca, Si, warstwa ciemnoszara z czarnymi ziarnami/ dark grey layer with black grains: Si, Mn, Al i miejscami (piryt?)pyrite?)	ceglasty: czerwona ochra jak standard, z hematytem o bud. krystalicznej (Raman), ciemnoszara warstwa z czarnymi ziarnami: sadza i krzemionka (Raman) brick-red: red ochre like standard, with crystalline hematite (Raman), dark grey layer with black grains: soot mixed with silica (Raman)	ceglasty – czerwona ochra (zaw. krystaliczny hematyt), ciemnoszary – sadza płomieniowa brick-red – red ochre (with crystalline hematite), dark grey – lamp black
18	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana S, dekoracyjny ornament, motyw roślinny (ryc. 4A) back room, wall S, decorative ornament, floral motif (Fig. 4A)	XVII	biała warstwa na czarnej warstwie white layer on black layer	biały/white: Ca, C czarny/black: C, Fe, Al, Mn	biały: kreda (Raman) czarny: czerń z winorośli jak standard (Raman) white: chalk (Raman), black: vine black like standard (Raman)	kreda oraz czerń węglowa (z winorośli), być może z domieszką ciemnej ochry zawierającej tlenki Fe i Mn? chalk and vine black, probably with the addition of dark ochre containing Fe and Mn oxides?
20	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana S, dekoracyjny ornament, motyw roślinny (ryc. 4A) back room, wall S, decorative ornament, floral motif (Fig. 4A)	XVII	warstwa niebieska poniżej warstwa czarna blue outer layer, underneath black layer	niebieski pigment amorficzny, brak charakterystycznych pierwiastków/ amorphous blue pigment, lack of characteristic elements, czarny/black: C, Fe, Al, Mn	niebieski: azuryt (?), brakuje najbardziej intensywnego pasma (Raman, FTIR-ATR), czarny: czerń z winorośli jak standard (Raman) blue: azurite (?), the most intense band (Raman, FTIR-ATR) missing, black: vine black like standard	niebieski pigment – azuryt?, poniżej czerń węglowa (z winorośli), być może z domieszką ciemnej ochry zawierającej tlenki Fe i Mn? blue pigment – azurite?, underneath vine black, probably with addition of dark ochre containing Fe and Mn oxides?

**Tab. 1.** Zestawienie wyników analiz 13 wyselekcjonowanych próbek pobranych z malowideł w kamienicy Stary Rynek 41 (cd.)  
**Table 1.** Summary of the results of analyses of 13 selected samples taken from wall paintings in the Old Square Market 41 tenement house (cont.)

Nr próbki Sample No.	Miejsce pobrania próbki Sampling site	Prawdopodobny wiek malowidła, z którego pobrano próbkę Probable age (century) of sampled painting	Kolor warstwy malarskiej Colour of the paint layer	Barwa pigmentu/pierwiastki oznaczone metodą EDS Pigment colour/elements determined by EDS	Wyniki analiz Raman/FTIR-ATR Results of Raman/FTIR-ATR analyses	Zidentyfikowany pigment Identified pigment
26	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana S, dekoracyjny ornament, motyw roślinny back room, wall S, decorative ornament, floral motif	XVII	szary i pomarańczowy grey and orange	pomarańczowy/ orange: Pb, As, szary/grey: Ca, C	pomarańczowy: minia (Raman) orange: minium (Raman)	minia oraz czerni węglowa z domieszką kredy minium and carbon black with the addition of chalk
41	pomieszczenie w trakcie przednim, ściana S, wnęka okienna, podstawa lewego filaru front room, wall S, window niche, base of the left pillar	XVI/XVII	warstwa żółtobeżowa yellow-beige layer	Fe, Al, Si, Ti	żółtobeżowa: ochra czerwona ciemna lub ochra żółta (FTIR-ATR) yellow-beige: dark red ochre or yellow ochre (FTIR-ATR)	żółta ochra? yellow ochre?
52	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana N, III wnęka od okna back room, wall N, 3 <sup>rd</sup> niche from window	XVI/XVII	warstwa pomarańczowa, pod nią warstwa z pigmentem zielonym i żółtym orange layer, underneath layer of green and yellow pigment	pomarańczowy/orange: Pb, As, zielony/green: Cu, Ca, żółty/yellow: As, S	pomarańczowy: minia (Raman), zielony: malachit (FTIR-ATR), żółty: aurypigment (Raman) orange: minium (Raman), green: malachite (FTIR-ATR), yellow: orpiment (Raman)	minia, malachit, aurypigment minium, malachite, orpiment
54	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana N, III wnęka od okna back room, wall N, 3 <sup>rd</sup> niche from the window	XVI/XVII	czerwonofioletowa red-violet	Fe, Al, Si	czerwonofioletowy: ochra ciemna czerwona jak standard (Raman) red-violet: dark red ochre like standard (Raman)	ochra czerwona ciemna dark red ochre
62	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana N, II i I wnęka od okna back room, wall N, 2 <sup>nd</sup> and 1 <sup>st</sup> niche from the window	XVI/XVII	warstwa biała na warstwie pomarańczowej white layer on orange layer	biały/white: Pb, As, pomarańczowy/orange: Pb, As	biały: biel ołowiowa z dodatkiem kredy (Raman), pomarańczowy: masykot i glejta ołowiowa (litargit) z domieszką minii (Raman) white: lead white with the addition of chalk (Raman), orange: massicot and litharge, with the addition of minium	biel ołowiowa z dodatkiem kredy oraz masykot i glejta ołowiowa (litargit) z domieszką minii lead white with the addition of chalk, massicot and litharge with admixture of minium
63	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana N, II i I wnęka od okna back room, wall N, 2 <sup>nd</sup> and 1 <sup>st</sup> niche from the window	XVI/XVII	pozostałości żółtej warstwy remains of yellow layer	As, S	żółta: aurypigment (Raman) yellow: orpiment (Raman)	aurypigment orpiment
67	pomieszczenie w trakcie tylnym, ściana N, obok belek stropowych, nad połączeniem II i I wnęki od okna back room, wall N, next to ceiling beams, above the connection between the 2 <sup>nd</sup> and the 1 <sup>st</sup> niche	XVI/XVII	zewnątrzna warstwa ceglasta, pod nią kilka warstw jasnoszarego podkładu, pod nim warstwa ciemnoszara/sina zaw. czarne ziarna brick-red outer layer, underneath several layers of light gray primer; then dark grey layer containing black grains	ceglasty/brick-red: Fe, Al, Ca, Si, warstwa ciemnoszara z czarnymi ziarnami/ dark grey layer with black grains: Si, Mn, Al i miejscami/and in places: Fe, S (piryt?/pyrite?)	ceglasty: czerwona ochra jak standard, z hematytom o bud. krystalicznej (FTIR-ATR), ciemnoszara warstwa zawiera czarne ziarna: krzemionka (FTIR-ATR), sadza (Raman) brick-red: red ochre like standard, with crystalline hematite (FTIR-ATR), dark grey layer with black grains: silica (FTIR-ATR), soot (Raman)	czerwona ochra (zaw. krystaliczny hematyt), ciemnoszara warstwa zawiera sadzę red ochre (with crystalline hematite), dark layer contains lamp black



**Ryc. 2.** Kryształy minii w próbce nr 6 z kamienicy nr 41, obraz BSE, pomiar EDS w punkcie  
**Fig. 2.** Minium crystals of in sample No. 6, BSE image, EDS point measurement

minii ( $Pb_3O_4$ ) oraz czerwonych ochr, zawierających w swym składzie przede wszystkim hematyt ( $Fe_2O_3$ ).

W świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach, warstwy malarskie mają różne odcienie czerwieni – od ciemnych fioletów do ceglastych pomarańczy.

W czerwonych i pomarańczowych pigmentach, znajdujących się w próbkach nr 6, 7, 26, 52 oraz 62, mapy rozkładu pierwiastków oraz analizy punktowe EDS wykazały obecność dużej ilości Pb, ze śladowymi ilościami As (ryc. 2). Badania metodą mikrospektroskopii ramanowskiej potwierdziły obecność minii – obecność pasm 121, 313, 388 i 546  $cm^{-1}$  charakterystycznych dla  $Pb_3O_4$  (Bell i in., 1997).

W próbce nr 62, w pomarańczowej warstwie malarskiej, analiza widm ramanowskich wykazała obecność żółtego masykotu ( $\beta-PbO$ ), czerwonej gleyty ołowiowej ( $\alpha-PbO$ ) oraz prawdopodobnie minii (Bell i in., 1997).

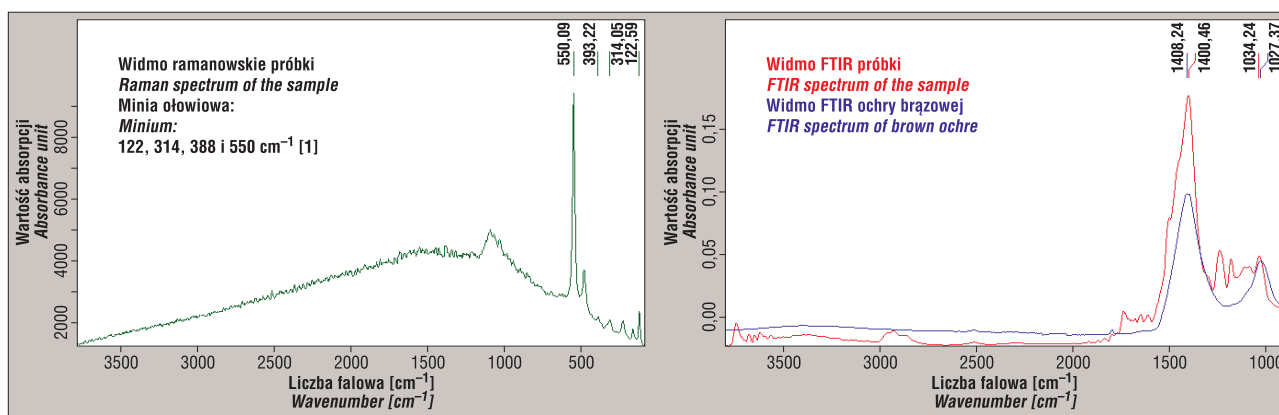
Warstwy, w których zidentyfikowano obecność czerwonych ochr, na obrazach BSE (*Back-Scattered Electrons*) nie różnią się znacząco wyglądem od warstw podkładu. W badaniach składu chemicznego w mikroobszarze (EDS)

pigmenty te charakteryzuje duża ilość Fe i Al, co wskazuje na obecność hematytu ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). Metodą FTIR-ATR potwierdzono obecność ochr, przez zestawienie widm z dostarczonymi standardami (ryc. 3). W próbkach nr 11 i 67 była widoczna również wysoka intensywność pasm 224 i 294  $cm^{-1}$  (w stosunku do widm standardów), wskazująca na obecność hematytu o budowie krystalicznej ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) (Froment i in., 2008).

W wielu przypadkach oba czerwone pigmenty współwystępują ze sobą, zazwyczaj z przewagą minii w warstwach malarskich w odcieniu pomarańczowym lub z przewagą ochry w warstwach w odcieniu fioletowym.

### Pigmenty żółte

Żółty barwnik stanowi oddzielną warstwę malarską w próbkach nr 52 i 63. W świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach, pigment ten ma intensywny żółtozłocisty kolor. Mapy rozkładu pierwiastków oraz pomiary EDS w punktach wykazują dużą ilość kryształów bogatych w As i S, co wskazuje na aurypigment ( $As_2S_3$ ) (Eastaugh i in.,



**Ryc. 3.** Wyniki analizy próbki nr 7 z kamienicy nr 41 uzyskane metodą ramanowską oraz FTIR-ATR. W próbce zidentyfikowano minie wymieszaną z czerwono-brązową ochrą zawierającą krystaliczny hematyt

**Fig. 3.** The results of Raman and FTIR-ATR analysis of sample No. 7. Minium mixed with red-brown ochre, containing crystalline hematite, was identified in the sample

2004). Interpretację tę potwierdzają widma ramanowskie – obecność pasm: 204, 357 i 384  $\text{cm}^{-1}$  charakterystycznych dla aury pigmentu (Bell i in., 1997).

W próbce nr 41, podczas obserwacji w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach, jest widoczna warstwa malarska o żółtym zabarwieniu. W obrazach BSE prawie nie różni się ona wyglądem od warstw podkładu, a analizy składu chemicznego w mikroobszarze (EDS) wykazują dużą ilość Al, Fe i Si z domieszką Ti. Widmo FTIR sugeruje obecność jednej z wymienionych ochr: ochry ciemnej czerwonej, ochry ciemnej, ochry włoskiej ciemnej lub ochry żółtej kopalnianej. Podane ochry posiadają pasma przy ok. 1032 i 1008  $\text{cm}^{-1}$ , o pewnym stosunku pasm jak próbka nr 41. Badany pigment to najprawdopodobniej żółta ochra zawierająca uwodnione tlenki żelaza (getyt  $\alpha\text{-FeOOH}$  i/lub lepidokrokit  $\gamma\text{-FeOOH}$ ).

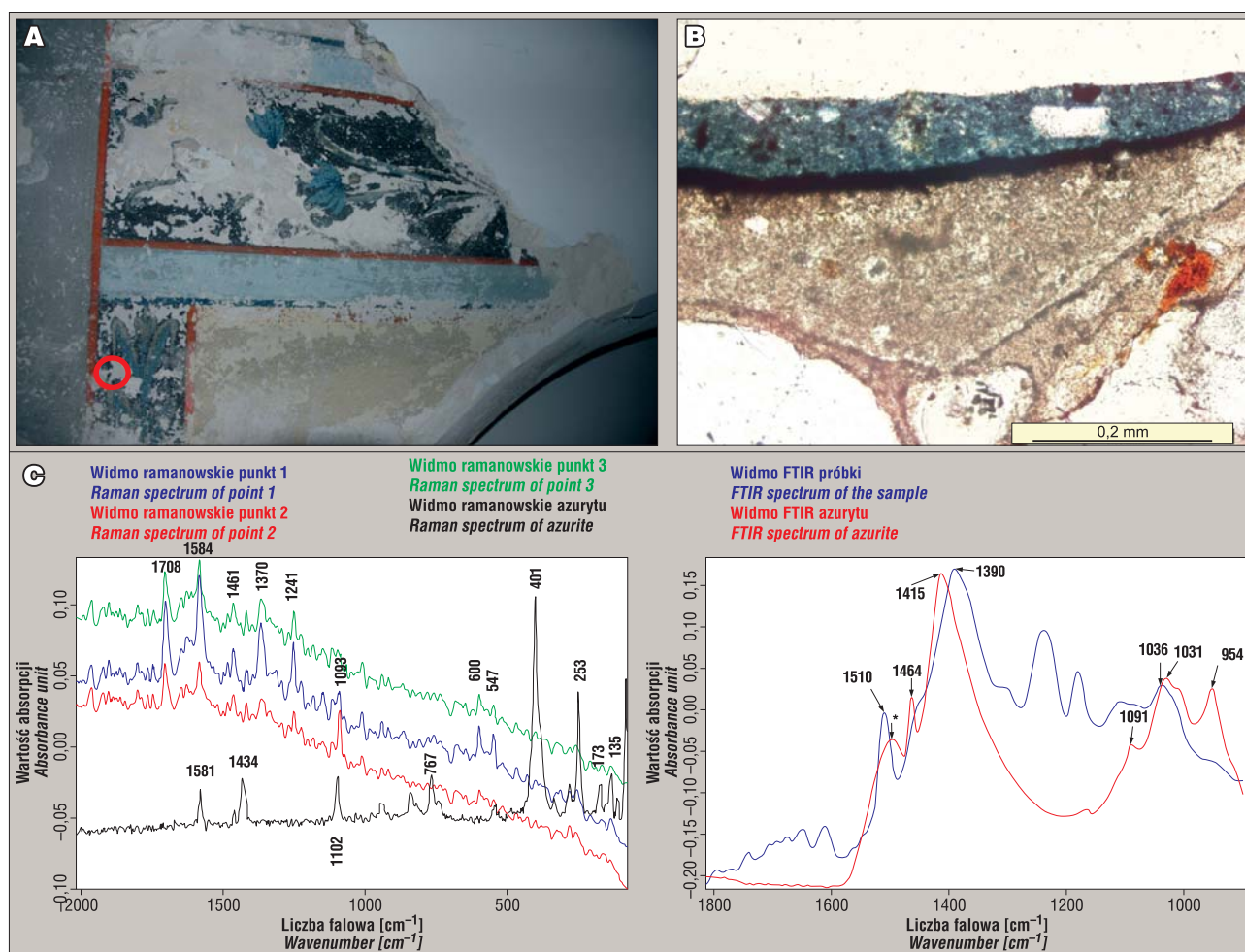
### Pigmenty zielone i niebieskie

W próbkach nr 10 i 52, podczas obserwacji w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach, są widoczne warstwy malarskie o barwie zielonej, a w przekroju nr 20 – niebieski pigment.

W próbce nr 10 wewnętrzna warstwa malarska ma ciemnozielony kolor, w którym analiza składu chemicznego w mikroobszarze (EDS) wykazała obecność głównie Cu i Ca (z domieszkami Pb oraz Ti), co wskazuje na malachit  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ . Zewnętrzna warstwa malarska to najprawdopodobniej ten sam pigment rozjaśniony tzw. kredą, czyli węglanem wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ). Wyniki analizy FTIR-ATR ciemnozielonej warstwy potwierdzają obecność malachitu, przez zestawienie uzyskanych widm z widmami dostarczonego standardu. Jednocześnie widmo ramanowskie wskazuje na obecność w badanej warstwie kredy (1088, 815, 280  $\text{cm}^{-1}$ ) (Bell i in., 1997).

Analiza składu chemicznego w mikroobszarze (EDS) zielonego pigmentu w przekroju nr 52 wykazuje zawartość głównie Cu i Ca z domieszkami Pb, a pomiar metodą FTIR-ATR potwierdził obecność malachitu.

W próbce nr 20, podczas obserwacji w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach, jest widoczna warstwa malarska w niebieskim kolorze, która w świetle przechodzącym, przy równoległych nikolach, jest amorficzna (ryc. 4B). Pomiar metodą EDS nie wykazuje obecności Cu, ani innych typowych pierwiastków, charakterystycznych dla standardowych błękitnych pigmentów, stosowanych



**Ryc. 4.** Analiza próbki nr 20. **A** – miejsce pobrania próbki, pomieszczenie w trakcie tylnym kamienicy, ściana północna, zachowany fragment fryzu z motywem roślinnym; **B** – przekrój, obserwacja w świetle przechodzącym; **C** – widma otrzymane w wyniku analizy niebieskiej warstwy malarskiej metodą ramanowską oraz FTIR-ATR

**Fig. 4.** Analysis of sample No. 20. **A** – place of taking the sample, back room of the tenement, northern wall, preserved fragment of the frieze with a floral motif; **B** – cross-section, observation of the sample in transmitted light; **C** – spectra obtained by the analysis of the blue paint layer using the Raman and FTIR-ATR method

w malowidłach ściennych (Ślesiński, 1983). Z kolei pasma widma ramanowskiego przy 1097, 1459, 1579  $\text{cm}^{-1}$  wskazują na możliwość występowania azurytu, brakuje jednak najbardziej intensywnego markerowego pasma przy 403  $\text{cm}^{-1}$ . Podobny wniosek można wysunąć na podstawie widma FTIR, tzn. ogólny profil spektralny widma FTIR odpowiada azurytowi, aczkolwiek nie można z całą pewnością stwierdzić, że to ten pigment (ryc. 4C). Analiza widma FTIR wykluca występowanie następujących niebieskich pigmentów: indyga, ultramarynu, błękitu kobaltowego, ultramarynu ciemnej, ceruleum kobaltowego, smalty, błękitu pruskiego, błękitu egipskiego, błękitu paryskiego, bremerblau, octanu miedzi i plossblau. W celu zidentyfikowania błękitnego pigmentu występującego w próbce nr 20 konieczne są dalsze badania – być może jest to pigment organiczny.

### Pigmenty białe

Podczas obserwacji w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach, w przekroju nr 18 jest widoczna biała warstwa malarska. Biały pigment na zdjęciach BSE strukturą przypomina warstwy podkładu. Analiza składu chemicznego w mikroobszarze (EDS) wykazuje dużą zawartość Ca i C, co wskazuje na obecność węgla wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), potocznie nazywanego kredą. Pomiary widm ramanowskich potwierdzają występowanie kredy, o czym świadczy obecność w widmie pasm 1089 i 272  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznych dla węgla wapnia (Bell i in., 1997).

W próbce nr 62, pobranej z kamienicy nr 41 biały pigment został zidentyfikowany jako biel ołowiowa  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  z domieszką kredy. Mapy rozkładu pierwiastków uzyskane metodą SEM-EDS wykazały obecność w warstwie dużej ilości Pb z domieszką As i Ca. Interpretację wyniku potwierdza badanie metodą ramanowską – widmo białego pigmentu ma intensywne pasmo 1054  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla bieli ołowiowej oraz pasma 272, 716, 1089  $\text{cm}^{-1}$ , wskazujące na niewielką domieszkę kredy (Bell i in., 1997).

### Pigmenty czarne i szare

W przekrojach siedmiu próbek, podczas obserwacji w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach są widocz-

ne czarne lub szare warstwy malarskie. Podobnie jak czerwone, czarne pigmenty występują niezależnie od okresu powstania polichromii.

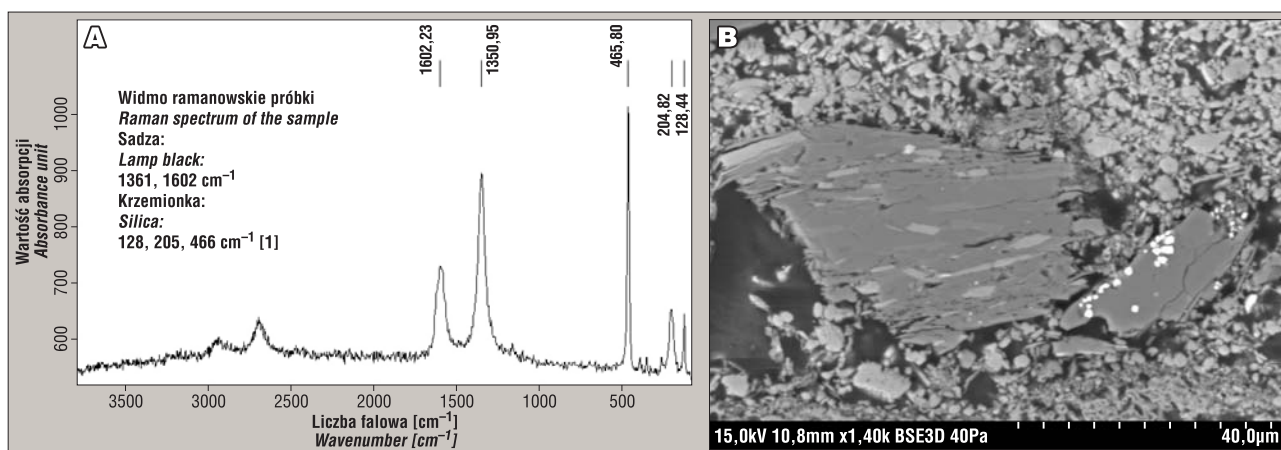
Na podstawie analizy widm ramanowskich stwierdzono obecność dwóch rodzajów czarnych pigmentów węglowych – sadzy płomieniowej (próbki nr 11 i 67) oraz czerni z winorośli (próbki nr 6, 18, 20). Dane te otrzymano, zestawiając uzyskane widma próbek z widmami dostarczonych standardów.

W dwóch próbkach pobranych z kamienicy (nr 11 i 67) charakterystyczna jest obecność szarej warstwy, znajdującej się pod kilkoma warstwami podkładu. Warstwa ta zawiera ciemne, podłużne, horyzontalnie ułożone ziarna, w których za pomocą analiz składu chemicznego w mikroobszarze (EDS) zidentyfikowano głównie Si i Al, a także gdzieś indziej Fe i S oraz Mn. Analiza metodą ramanowską wykazuje obecność sadzy (występowanie w widmie pasm 1361, 1602  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznych dla tego pigmentu) i krzemionki (pasma charakterystyczne dla  $\text{SiO}_2$ : 128, 205, 466  $\text{cm}^{-1}$ ), wykluczając jednocześnie obecność błękitu kobaltowego i smalty (ryc. 5). Najprawdopodobniej jest to warstwa pobiała, czyli wapna gaszonego –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , barwionej pigmentem węglowym.

W przekroju nr 18, podczas obserwacji czarnej warstwy malarskiej w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach, są widoczne drobne i liczne czerwone kryształki. Pomiar metodą EDS wykazuje, oprócz dużych ilości C, obecność głównie Fe z domieszką Mn. W widmie ramanowskim obserwuje się pasma charakterystyczne dla czerni z winorośli (1600 i 1351  $\text{cm}^{-1}$ ), które są zgodne z pasmami substancji referencyjnej. Nie zaobserwowano pasm pochodzących od czerni żelazowej lub manganowej. Być może czerń węglowa w tej warstwie jest wzbogacona ciemną ochrą zasobną w tlenki Fe i Mn.

### DYSKUSJA I WNIOSKI

W warstwach malarskich malowideł w kamienicy Stary Rynek nr 41 w Poznaniu zidentyfikowano następujące pigmenty: minię, ochrę czerwoną, glejte ołowiową, masykot, aury pigment, żółtą ochrę, malachit, kredę, biel ołowiową, sadzę płomieniową i czerń z winorośli.



**Ryc. 5.** Analiza czarnych ziaren obecnych w próbce nr 12; **A** – pomiar widm ramanowskich; **B** – obraz próbki za pomocą detektora BSE – jaśniejsze kryształki wykazują obecność dużej ilości żelaza i siarki ( $\text{FeS}_2$  – piryt lub markasyt)

**Fig. 5.** Analysis of black grains from sample No. 12; **A** – of Raman spectra measurement; **B** – sample image using BSE detector – brighter crystals contain high amounts of iron and sulphur ( $\text{FeS}_2$  – pyrite and marcasite)

Biorąc pod uwagę rozpowszechnioną od starożytności metodę otrzymywania minii, przez utlenianie bieli ołowiowej, gdzie pośrednim produktem jest masykot i glejta (Feller, 1986) oraz obecność As we wszystkich zidentyfikowanych pigmentach ołowiowych (patrz próbka nr 62), można zaryzykować stwierdzenie, że zidentyfikowane pigmenty ołowiowe były otrzymane syntetycznie, z zastosowaniem tego samego materiału wyjściowego.

W kamienicy Stary Rynek nr 41 są widoczne różnice pomiędzy paletą pigmentów wczesnych malowideł z końca XV i początku XVI w. a paletą późniejszych malowideł połowy XVI i XVII w., gdzie ilość i zróżnicowanie zastosowanych pigmentów jest zdecydowanie większa. We wcześniejszych malowidłach obecne są minia, ochry i czernie roślinne, podczas gdy w malowidłach z XVI i XVII w. pojawia się dodatkowo malachit, aurypigment, biel ołowiowa, masykot i glejta. Najprawdopodobniej świadczy to o większym bogactwie późniejszego wystroju malarskiego kamienicy.

Badania petrograficzne próbek pobranych z polichromii znajdującej się po obu stronach w pomieszczeniu od strony podwórza, pod belkami stropowymi (próbki nr 11 i 67) wykazały obecność ciemnej warstwy pobiałej, najprawdopodobniej barwionej sadzą. Może to być warstwa oryginalnej polichromii, co oznaczałoby, że zewnętrzne warstwy malarskie, datowane na XVI lub XVII w., są dekoracją wtórną. Ponieważ warstwy barwionej sadzą nie znaleziono pod dekoracjami znajdującymi się niżej na tej samej ścianie, może to również potwierdzać tezę konserwatorów (Tomczak, 2013), że polichromia ta jest starsza, od polichromii znajdującej się niżej na tej samej ścianie, datowanej na XVII w.

Przyjęta metoda badawcza, polegająca na zastosowaniu analiz petrograficznych, mikroskopii elektronowej oraz metody obrazowania w podczerwieni w skali mikro, w trybie ATR i/lub mikrospetrokopii ramanowskiej, pozwoliła na uzyskanie wyników komplementarnych i w wielu przypadkach jednoznacznych.

Państwu Mariuszowi i Annie Robaszkiewiczom dziękuję serdecznie za możliwość prowadzenia badań w kamienicy Stary Rynek 41. Za liczne konsultacje dziękuję kierującemu pracami konserwatorskimi Panu Krzysztofowi Tomczakowi. Dr Kamilli Małek oraz Emilii Staniszwskiej-Ślęzak z Zespołu Obrazowania Ramanowskiego Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego dziękuję za wykonanie pomiarów i pomoc merytoryczną. Dziękuję również mojemu opiekunowi naukowemu prof. UAM dr. hab. Jackowi Michniewiczowi oraz recenzentom niniejszego

artykułu – prof. Marii Poksińskiej oraz dr Magdalenie Pańczyk, a także Redaktorowi Naczelnemu za cenne uwagi.

## LITERATURA

- BELL I.M., CLARK R.J.H. & GIBBS P.J. 1997 – Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~1850 AD), *Spectrochimica Acta*, Part A, 53: 2159–2179.
- BOROWIŃSKI J. & TOMCZAK K. 2005 – Odkrycie i badania renesansowego stropu w kamienicy przy Starym Rynku 41 w Poznaniu. *Spotkania z zabytkami*, 8 (222): 32–33.
- BROCHWICZ Z., DOMASŁOWSKI J., GÓRZYŃSKA M., OKUSZKO E. & WIKLENDT J. 1991 – Materiały i techniki malarskie w średniowiecznych malowidłach ściennych w domu dawnego Bractwa Kupieckiego przy ulicy Żeglarskiej 5 w Toruniu. *Rozprawy. Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń*.
- CLARK R.J.H. 2002 – Pigments identification by spectroscopic means: an arts/science interface. *C.R. Chemie*, 5: 7–20.
- EASTAUGH N., WALSH V., CHAPLIN T. & SIDDALL R. 2004 – *Pigment compendium: A dictionary of historical pigments*. Elsevier Science, Oxford.
- FELLER R. L. (red.) 1986 – *Artists' Pigments. Vol. 1: A handbook of their history and characteristics*. Cambridge University Press, Cambridge.
- FROMENT F., TOURNIE A. & COLOMBAN P. 2008 – Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. *J. Raman Spectroscopy*, 39: 560–568.
- KONDIELA H. 1971 – *Stare Miasto w Poznaniu. Zniszczenia, odbudowa, program dalszych prac*. Wyd. Poznańskie. Poznań.
- PAPROCKA B. & SIL J. (red.) 1999 – *Kaplica Trójcy Świętej na Zamku Lubelskim. Historia, teologia, sztuka, konserwacja. Materiały sesji zorganizowanej w Muzeum Lubelskim 24–26 kwietnia 1997*. Muzeum Lubelskie w Lublinie.
- POKSIŃSKA M. (red.) 2006 – *Zamek wysoki w Malborku: interdyscyplinarne badania skrzydła północnego*. Muzeum Zamkowe w Malborku.
- POKSIŃSKA M. & PILECKA E. 2003 – Gotyckie dekoracje malarskie wieży Ratusza Staromiejskiego w Toruniu. *Przyczynek do badań opracowań późnogotyckich elewacji w architekturze państwa zakonnego w Prusach*. *Rocz. Muz. Okręg. w Toruniu*, XII.
- ŚLESIŃSKI W. 1983 – *Techniki malarskie, spoiwa mineralne*. Arkady, Warszawa.
- TOMCZAK K. 2005 – Poznań, Kamienica Stary Rynek 41, trakt frontowy, I piętro. Opis wykonanych prac konserwatorsko-restauratorskich odkrytego, historycznego wystroju ścian: południowej, wschodniej i zachodniej. Poznań (niepublikowana dokumentacja konserwatorska). Arch. Urzędu Ochrony Zabytków w Poznaniu.
- TOMCZAK K. 2013 – Poznań, Kamienica Stary Rynek 41, trakt tylny I piętra, ściany północna i południowa. Odkrycie, zabezpieczenie i wyeksponowanie historycznej dekoracji malarskiej różnych epok wytyczonych fragmentów w kraciach i pod murlatami. Luboń (niepublikowana dokumentacja konserwatorska, powykonawcza, wykonana na zlecenie właścicieli traktów I piętra Anny i Mariusza Robaszkiewiczów przy wsparciu Urzędu Miasta Poznania). Arch. Urzędu Ochrony Zabytków w Poznaniu.
- VANDENABEELE P. 2007 – *Archaeometry, an interdisciplinary approach*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387: 735.

Praca wpłynęła do redakcji 27.11.2014 r.  
Akceptowano do druku 13.05.2015 r.