

Identyfikacja pigmentów polichromii we wnętrzach kamienicy nr 43 na Starym Rynku w Poznaniu

Magdalena Filipiak

Instytut Geologii
Zakład Geologii Dynamicznej i Regionalnej
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Słowa kluczowe: kamienice, malowidła ściennie, Poznań, pigmenty, OM, SEM-EDS, FTIR-ATR, mikrospektroskopia Ramana
Key words: tenement house, wall paintings, Poznan, pigments, OM, SEM-EDS, FTIR-ATR, Raman microspectroscopy

Wstęp

Założenia urbanistyczne miasta Poznania powstały w połowie XIII wieku; wtedy też wytyczono i rozpoczęto budowę czworobocznego rynku. Najstarsze domy na rynku poznańskim zaczęto wznosić pod koniec XIV wieku, a już w XV wieku ponad połowa budynków była murowana. Wzniesione w tym okresie kamienice nie były nigdy wyburzane (ewentualnie przebudowywane)¹.

Niestety, niewiele jest kamienic, które przetrwały nienaruszone do czasów współczesnych. Większość z nich spłonęła podczas walk w 1945 roku i została zrekonstruowana w latach 50. XX wieku. Do nielicznych zachowanych z pożogi wojennej budynków należy kamienica nr 43 (il. 1.), będąca częścią pierzei wschodniej. Nie tylko uniknęła ona większych zniszczeń, ale dodatkowo w jej wnętrzach zachowały się pozostałości polichromii ściennych datowanych na XVI wiek².

W kamienicy nr 43 zachowały się gotyckie mury oraz pierwotny układ pomieszczeń. W sieni znajduje się gotycki łuk, zaś na I piętrze w jednej z izb traktu przedniego występuje późnogotyckie sklepienie żebrowe. Klasycystyczna fasada budynku powstała w XIX wieku. Zachował się także unikatowy kasetonowy strop zdobiony płaskorzeźbami³. Dekoracja malarska występująca na ścianach i stropach pomieszczeń najprawdopodobniej pochodzi z połowy XVI wieku.



1. Kamienica Stary Rynek nr 43. Wszystkie fot. M. Filipiak
1. Tenement house Old Market Square no. 43. All photographs by M. Filipiak



Górna część ściany tylnej izby na pierwszym piętrze udekorowana jest antycznymi i biblijnymi scenami figuralnymi (il. 8b). W izbach na drugim piętrze odkryto relikty malowideł ściennych – najprawdopodobniej scen myśliwskich z inskrypcjami łacińskimi (il. 2)⁴.

W 1982 roku przeprowadzono wstępne badania konserwatorskie kamienicy Stary Rynek nr 42 i 43, po których podjęto decyzję utworzenia w nich Muzeum Wnętrz Mieszczańskich (budynki znajdują się pod jurysdykcją Muzeum Narodowego w Poznaniu). Niestety, ze względu na brak odpowiednich środków finansowych, pomysł do dziś pozostał niezrealizowany⁵ i malowidła, zabezpieczone tymczasowo ponad 30 lat temu, wciąż ulegają powolnym procesom degradacji, a kamienice pozostają nieużywane (poza pomieszczeniami na parterze).

Cel pracy

Podstawowym celem podjętych badań była identyfikacja pigmentów zastosowanych do wykonania malowideł, a także poznanie struktury malowideł oraz ich składu chemicznego i mineralnego.

Nie zachowały się żadne źródła pisane dotyczące technologii wykonania lub autorstwa malowideł

w kamienicach na Starym Rynku w Poznaniu. Nie wiele jest również podobnych badań w Polsce, dotyczących malowideł znajdujących się w obiektach mieszkalnych – interdyscyplinarne badania malowideł ściennych, znajdujących się w obiektach świeckich, dotyczą głównie zamków⁶ lub innych obiektów, w których mieściły się ośrodki władzy (ratusze miejskie⁷, domy bractw kupieckich⁸, etc.).

W latach 80. XX wieku, w celu sformułowania podstawowego projektu konserwacji, zostały przeprowadzone wstępne analizy chemiczne⁹ pigmentów użytych do wykonania polichromii w kamienicy nr 43¹⁰. Badania te objęły tylko 12 próbek. Wyniki analiz wykazały prawdopodobną obecność kredy, żółtej ochry, czerwonej ochry (zawierającej hematyt), brązowej ochry, malachitu, zieleni, cynobru, azurytu oraz czerni żelazowej. Badania te jednak, ze względu na małą precyzję, stanowiły jedynie punkt odniesienia dla przeprowadzonych badań.

Metodyka badań

Z kamienicy Stary Rynek 43 pobrano próbki w postaci przekrojów przez warstwy polichromii z trzech pomieszczeń na I piętrze kamienicy i z trzech pomieszczeń na II piętrze kamienicy; razem 58 próbek (il. 4).

2. Fragment dekoracji z inskrypcjami łacińskimi, II piętro, pomieszczenie w trakcie tylnym (nr 204), ściana S, malowidło na wysokości ok. 1 m od ziemi, pod zabezpieczeniem z bibułek japońskich

2. Fragment of decoration with inscriptions in Latin, second floor, back room (no. 204), S wall, painting at the height of approx. 1 m from the ground, covered with protection made of Japanese tissue papers

3. Fragment dekoracji malarskiej znajdującej się na II piętrze, pomieszczenie w trakcie przednim (nr 201), ściana N, w dolnej części ściany przy oknie, motyw tkaniny zawieszony sznurem na drążku

3. Fragment of decoration, located on the second floor, in the front room (no. 201), N wall, in the lower part of the wall, near the window, motif of a fabric hanging on a rod with a rope

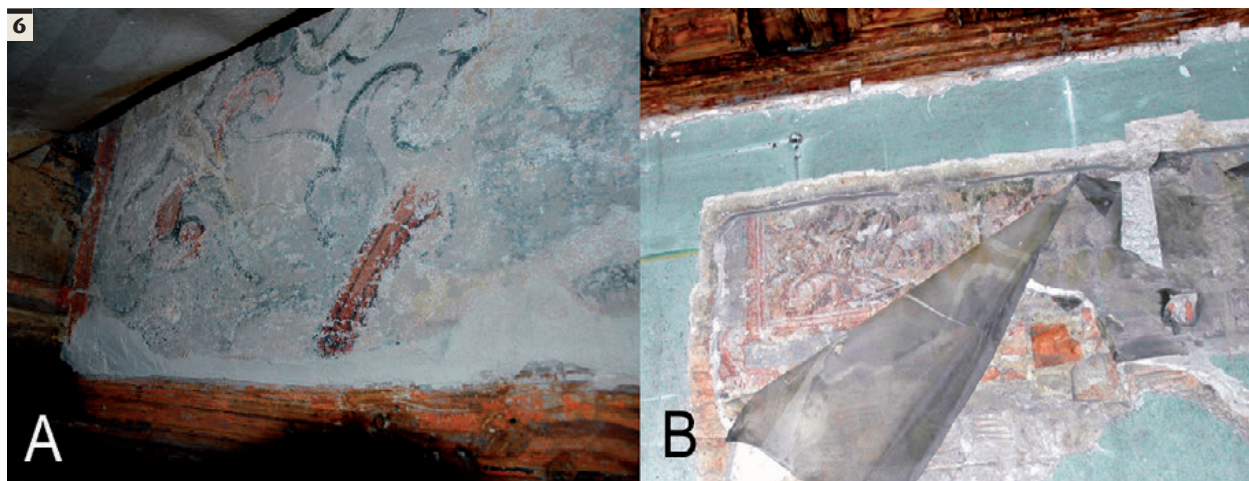
4. Miejsca pobrania próbek z kamienicy Stary Rynek 43 – oprac. M. Filipiak, na podstawie planu zamieszczonego w dokumentacji konserwatorskiej z 1982 roku. Pomieszczenia ponumerowano jak w dokumentacjach konserwatorskich, z uwzględnieniem ostatnich zmian w rozkładzie pomieszczeń. Pomieszczenia 101, 102 i 201, 202 znajdują się w trakcie przednim kamienicy, pomieszczenia 104 i 204 w trakcie tylnym

4. Places of taking samples from tenement Old Market Square 43 – ed. M. Filipiak, based on the plan in the documentation of conservation (1982). Rooms are numbered as in the documentation, including the recent changes in the layout. Rooms 101, 102 and 201, 202 are in the front of tenement, rooms 104 and 204 are in the back



nr próbek	miejsce pobrania próbek i opis dekoracji	prawdopodobny wiek malowidła ¹¹
1-11	II piętro, pomieszczenie w trakcie przednim nr 202, ściana N, fragmenty polichromii <i>en grisaille</i> z nielicznymi elementami barwnymi o motywach architektonicznych	połowa XVI w.
12-22	II piętro, pomieszczenie w trakcie przednim nr 202, ściana S, fragmenty polichromii <i>en grisaille</i> z nielicznymi elementami barwnymi o motywach architektonicznych	połowa XVI w.
23-29	II piętro, pomieszczenie w trakcie przednim nr 201, ściana S, fragmenty polichromii <i>en grisaille</i> z nielicznymi elementami barwnymi o motywach architektonicznych	połowa XVI w.
30-35	II piętro, pomieszczenie w trakcie przednim nr 201, ściana N, fragmenty polichromii <i>en grisaille</i> z nielicznymi elementami barwnymi o motywach architektonicznych, w dolnej części ściany przy oknie motyw tkaniny zawieszanej sznurem na drążku (il. 3)	połowa XVI w.
36-38	I piętro, pomieszczenie w trakcie przednim nr 102, ściana S, płaszczyzna pomiędzy belkami a deskowaniem stropu, dekoracja z motywem kwiatowym (il. 6b)	połowa XVI w.
39-42, 57	II piętro, pomieszczenie w trakcie tylnym nr 204, ściana S, polichromia z przedstawieniami scen myśliwskich i inskrypcjami łacińskimi ¹² (il. 2)	połowa XVI w.
43,44	I piętro, pomieszczenie w trakcie środkowym nr 103, ściana W, nad drzwiami, pozostałości dekoracji malarskiej	?
45-49	I piętro, pomieszczenie w trakcie tylnym nr 104, ściana N, dekoracyjny fryz z przedstawieniami figuralnymi (il. 6b), obiegający całe pomieszczenie, o szer. ok. 1 m, obcięty z góry, prawdopodobnie w celu podwieszenia wtórnego sufitu	połowa XVI w.
50-52	I piętro, pomieszczenie w trakcie tylnym nr 104, ściana S, dekoracyjny fryz z przedstawieniami figuralnymi, obiegający całe pomieszczenie, o szer. ok. 1 m, obcięty z góry, prawdopodobnie w celu podwieszenia wtórnego sufitu	połowa XVI w.
53	I piętro, pomieszczenie w trakcie przednim nr 101, ściana S, znacznie przetarta szara dekoracja, tuż przy narożniku SE, pod żebrzem sklepienia	w dokumentacji konserwatorskiej ¹⁵ określana jako neorenesansowa – XIX w. ¹⁴
54-56	I piętro, pomieszczenie w trakcie środkowym nr 103, ściana S, klatka schodowa (wg dokumentacji konserwatorskiej ¹⁵ miejsce, w którym być może znajdowała się postać św. Krzysztofa)	połowa XVI w.
58	II piętro, pomieszczenie w trakcie środkowym nr 203, ściana E, klatka schodowa	połowa XVI w.

5. Zestawienie oraz opisy miejsc, z których pobrano próbki w kamienicy Stary Rynek nr 43
5. Description of the places from which samples were taken in the tenement Old Market Square no. 43



Wykaz próbek warstw malarskich pobranych z kamienicy nr 43 przedstawiono w tabeli (il. 5).

Po wstępnym sfotografowaniu i opisanii próbek pod mikroskopem stereoskopowym do dalszych badań wybrano 33 próbki z kamienicy nr 43, w celu przygotowania szlifów petrograficznych w postaci przekrojów poprzecznych pobranych fragmentów polichromii. Uzyskane przekroje poprzeczne zostały zbadane i sfotografowane pod mikroskopem polaryzacyjnym OLYMPUS AX70 PROVS, wyposażonym w kamerę cyfrową DP50¹⁶. Następnie przebadano i sfotografowano próbki za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM – Scanning Electron Microscope) HITACHI 3700N, połączonego ze spektrometrem EDS (Energy X-ray Dispersive), z oprogramowaniem NORAN System SIX (SEM/EDS)¹⁷.

Z materiału badawczego starannie wyselekcjonowano 16 próbek, które zostały przebadane za pomocą techniki obrazowania w podczerwieni (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy), w skali mikro, w trybie ATR (ang. Attenuated Total Reflectance, spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni)¹⁸ i/lub metodą mikrospektroskopii ramanowskiej¹⁹, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego²⁰.

Dodatkowo, dla potrzeb analitycznych, zarejestrowano widma spektroskopowe 15 pigmentów firmy Kremer Pigmente GmbH & Co. KG²¹. Uzyskane widma absorpcji w podczerwieni oraz widma ramanowskie były materiałem wzorcowym (standardem) wykorzystanym przy interpretacji wyników analiz składu chemicznego warstw malarskich występujących w kamienicy nr 43.

Analizy mające na celu identyfikację spoiw organicznych, zastosowanych do wykonania polichromii, nie zostały przeprowadzone. Na podstawie obserwacji oraz kontekstu historyczno-geograficznego technika wykonania polichromii w pomieszczeniach kamienicy nr 43 została określona jako klejowo-temperowa²². W 1982 roku przeprowadzono badania spoiw metodą analizy mikrochemicznej jakościowej. Stwierdzono wówczas, że malowidła zostały wykonane „w technice tempery białkowej, na pobiale kazeinowo-wapiennej”²³.

Wyniki badań

Rezultaty analiz czerwonych i pomarańczowych warstw malarskich

Wyniki badań czerwonych i pomarańczowych warstw malarskich przedstawiono w tabeli (il. 8).

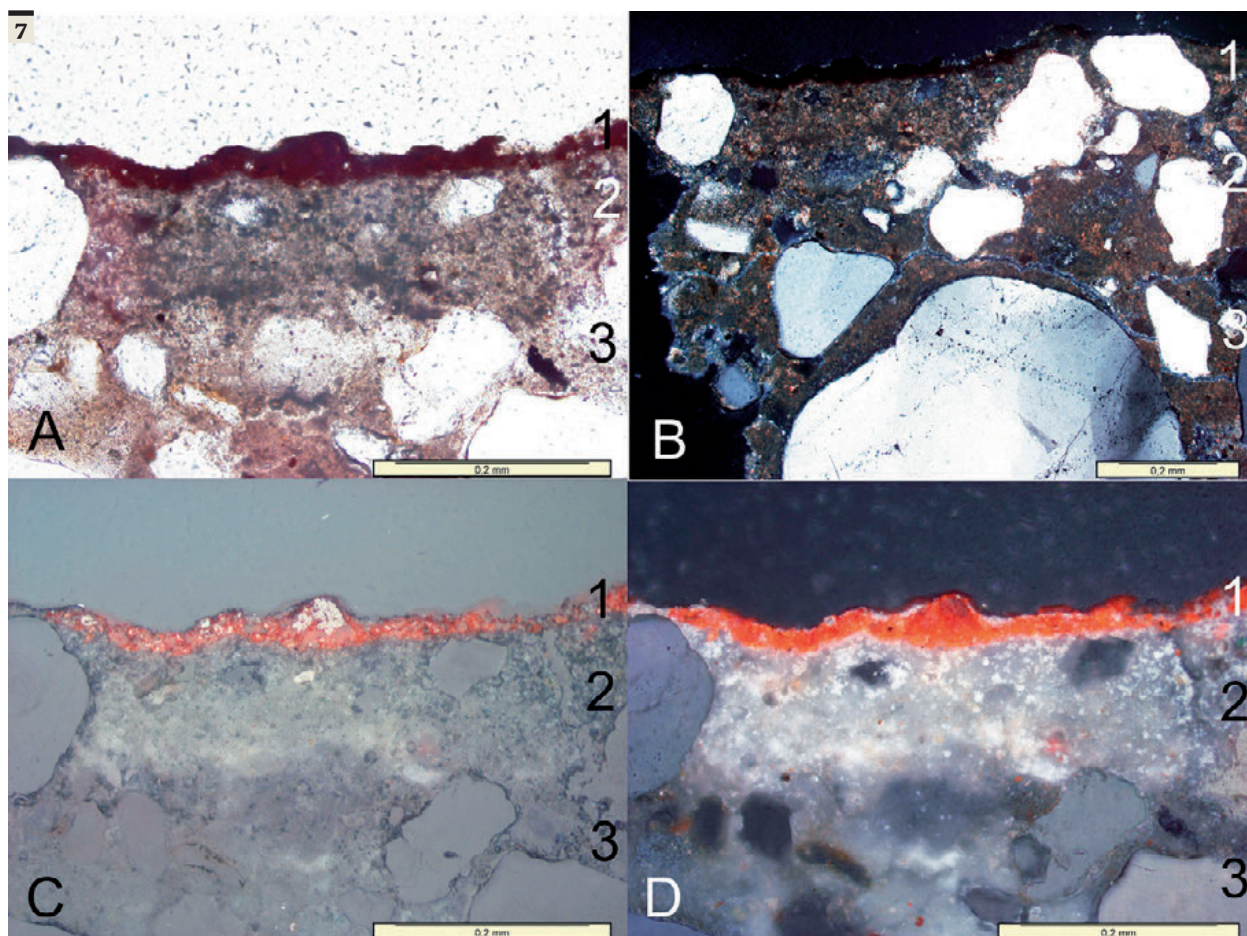
Pigmenty czerwone i pomarańczowe są obecne w polichromiach występujących we wszystkich

6a. Dekoracja z motywem kwiatowym, I piętro, pomieszczenie w trakcie przednim nr 102, ściana S, płaszczyzna pomiędzy belkami a deskowaniem stropu

6a. Decoration with a floral motif, first floor, in the front room no. 102, S wall, surface between the beams and the ceiling

6b. Fragment dekoracyjnego fryzu z przedstawieniami figuralnymi, obiegający całe pomieszczenie, o szer. ok. 1 m, „obcięty” z góry, prawdopodobnie w celu podwieszenia wtórnego sufitu, I piętro, pomieszczenie w trakcie tylnym nr 104, ściana N. Na zdjęciu widoczne są odchodzące od malowidła, zniszczone bibułki japońskie

6b. Fragment of a decorative frieze with figural imagery, circling the entire room, width approx. 1 m, „cut off” from the top, probably in order to suspend secondary ceiling, first floor, room in the back no. 104, N wall. The picture shows extending from the paintings, damaged protection, made of Japanese tissue



pomieszczeniach kamienicy. W dziesięciu próbkach zidentyfikowano minię (Pb_3O_4) oraz czerwone ochry zawierające krystaliczny hematyt (Fe_2O_3).

W wielu przypadkach oba pigmenty współwystępują ze sobą, zazwyczaj z przewagą minii nadającej odcień pomarańczowy lub z przewagą ochry w warstwach

malarskich o odcieniu fioletowym. W niektórych partiach malowideł opracowanych czerwoną farbą stwierdzono obecność masykotu (PbO).

Analizy EDS wykazały obecność niewielkich ilości As we wszystkich warstwach malarskich, w których obecne są pigmenty ołowiowe (minia, masykot).

7a. Przekrój poprzeczny próbki nr 33, powiększenie $\times 20$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle przechodzącym, przy równoległych nikolach. 1. – warstwa malarska: minia (Pb_3O_4) i masykot (PbO), domieszka kredy ($CaCO_3$); 2. – pobiała wapienna; 3. – zaprawa wapienno-piaskowa

7a. The cross-section of the sample no. 33, magnification $\times 20$, observation under a polarizing microscope in the transmitted light, with parallel nicols. 1. – layer of paint: minium (Pb_3O_4) and massicot (PbO), an admixture of chalk ($CaCO_3$); 2. – lime whitewash; 3. – lime and sand mortar

7b. Przekrój poprzeczny próbki nr 33, powiększenie $\times 20$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle przechodzącym, przy skrzyżowanych nikolach. 1. – warstwa malarska: minia (Pb_3O_4) i masykot (PbO), domieszka kredy ($CaCO_3$); 2. – pobiała wapienna; 3. – zaprawa wapienno-piaskowa

7b. The cross-section of the sample no. 33, magnification $\times 20$, observation under a polarizing microscope in the transmitted light, with crossed nicols. 1. – layer of paint: minium (Pb_3O_4) and massicot (PbO), an admixture of chalk ($CaCO_3$); 2. – lime whitewash; 3. – lime and sand mortar

7c. Przekrój poprzeczny próbki nr 33, powiększenie $\times 20$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle odbitym, przy równoległych nikolach. 1. – warstwa malarska: minia (Pb_3O_4) i masykot (PbO), domieszka kredy ($CaCO_3$); 2. – pobiała wapienna; 3. – zaprawa wapienno-piaskowa

7c. The cross-section of the sample no. 33, magnification $\times 20$, observation under a polarizing microscope in the reflected light, with parallel nicols. 1. – layer of paint: minium (Pb_3O_4) and massicot (PbO), an admixture of chalk ($CaCO_3$); 2. – lime whitewash; 3. – lime and sand mortar

7d. Przekrój poprzeczny próbki nr 33, powiększenie $\times 20$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach. 1. – warstwa malarska: minia (Pb_3O_4) i masykot (PbO), domieszka kredy ($CaCO_3$); 2. – pobiała wapienna; 3. – zaprawa wapienno-piaskowa

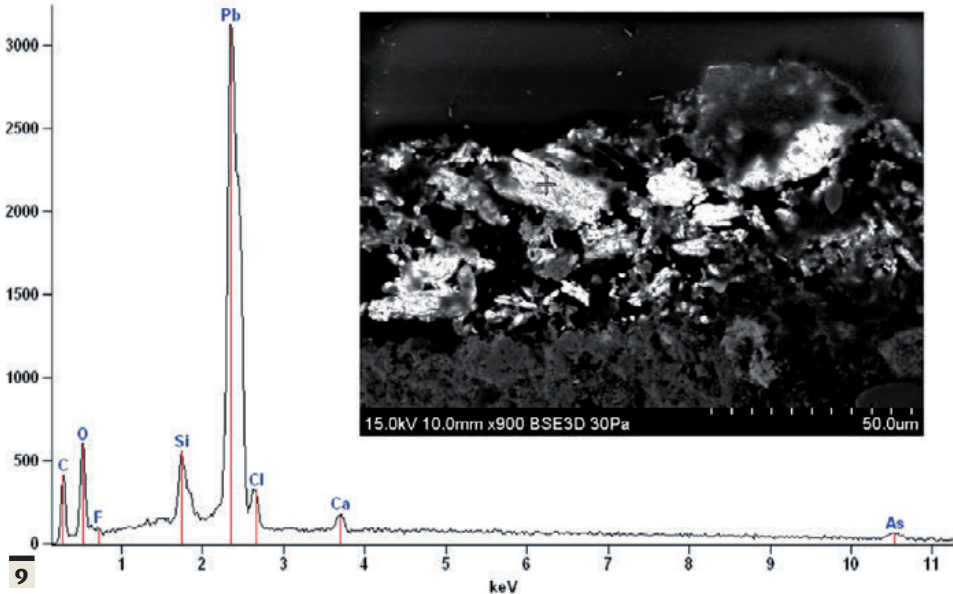
7d. The cross-section of the sample no. 33, magnification $\times 20$, observation under a polarizing microscope in the reflected light, with crossed nicols. 1. – layer of paint: minium (Pb_3O_4) and massicot (PbO), an admixture of chalk ($CaCO_3$); 2. – lime whitewash; 3. – lime and sand mortar

nr próbki	kolor warstwy malarskiej	prawdopodobny wiek malowidła, z którego pobrano próbkę	pierwiastki w warstwie pigmentu zidentyfikowane za pomocą EDS	identyfikacja Raman/FTIR-ATR	pigment
3	ciemnobrązowy	poł. XVI w.	Fe, Al, Si, Ca, dom. Cr, P, Zn, Ba, Cu	czerwień żelazowa*	ochra czerwona zawierająca krystaliczny hematyt (Fe_2O_3)
16	ceglasty	poł. XVI w.	Pb, Fe, dom. As, S	minia i masykot	minia (Pb_3O_4) i masykot (PbO)
33	ceglasto-pomarańczowy (il. 7)	poł. XVI w.	Pb, dom. As i S, Ca (il. 9)	minia ołowiowa, masykot, kreda (il. 10)	minia (Pb_3O_4) i masykot PbO , domieszka kredy (CaCO_3)
34	ceglasto-czerwony	poł. XVI w.	Fe i Al, Si, dom. Pb, As i S		czerwona ochra zawierająca hematyt (Fe_2O_3), najprawdopodobniej z domieszką minii (Pb_3O_4) lub masykotu (PbO)
36	czerwono-brązowy	poł. XVI w.	Pb, Fe, Al, Si, Mn, dom. As i S		minia (Pb_3O_4) i/lub masykot (PbO), być może z domieszką czerwonej ochry zawierającej hematyt (Fe_2O_3)
37	ceglasto-pomarańczowy	poł. XVI w.	Pb, As i S, dom. Fe i Al	minia i masykot	minia (Pb_3O_4) i masykot (PbO)
44	ciemnoczerwony	?	Fe, Al, Ca	czerwień żelazowa*	ochra czerwona zawierająca krystaliczny hematyt (Fe_2O_3)
45	ceglasta warstwa w podkładzie, na niej resztki zielonego pigmentu (il. 14)	poł. XVI w.	kilka jasnych ziaren zaw. Pb z dom. As i S, w warstwie podkładu Fe, Al, Ca		węglan wapnia CaCO_3 z dużą ilością tlenków i wodorotlenków Fe, z lewej strony preparatu widoczne cząstki masykotu (PbO)
46	ciemnoczerwony i ciemnofioletowy	poł. XVI w.	ciemnoczerwony pigment – Fe, Al, Si; pomarańczowy pigment Fe, Al, widoczne jaśniejsze ziarna zaw. Pb z dom. As i S	masykot, czerwień żelazowa*	głównie ochra czerwona zawierająca krystaliczny hematyt (Fe_2O_3), masykot (PbO)
58	czerwono-brązowy (il. 18)	poł. XVI w.	Fe, Si, Al	ochra ciemna czerwona*	ochra czerwona zawierająca hematyt (Fe_2O_3)

* jak dostarczony standard firmy Kremer Pigmente GmbH & Co.

8

Full scale counts: 3121



8. Wyniki analiz czerwonych i pomarańczowych warstw malarskich

8. The results of the analyses of red and orange paint layers

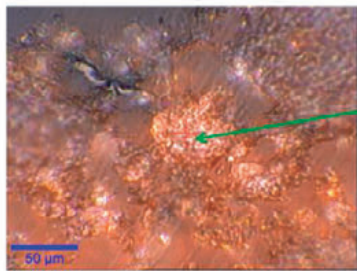
9. Kryształy minii w próbce nr 33, obraz SEM, pomiar EDS w punkcie

9. Crystals of minium in the sample no. 33, a SEM image, EDS measurement at the point

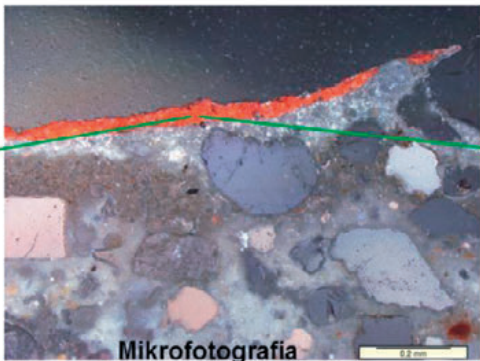
10. Widma otrzymane w wyniku analizy pomarańczowej warstwy malarskiej próbki nr 33 metodą ramanowską oraz FTIR – ATR

10. The spectra obtained by the analysis of the orange paint layer of sample no. 33, with Raman and FTIR – ATR methods

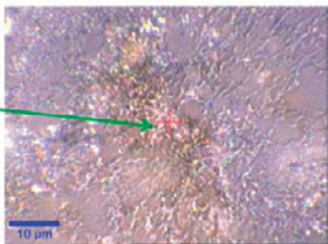
Próbka 202 N/4 (33)



Mikrofotografia pomiaru ramanowskiego

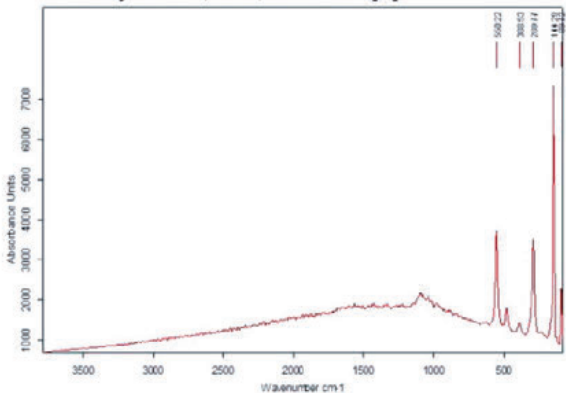


Mikrofotografia

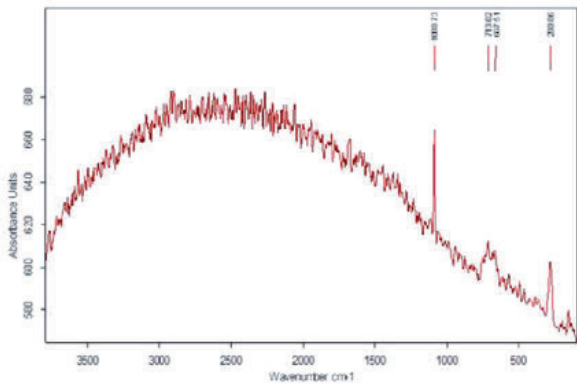


Mikrofotografia pomiaru ramanowskiego

Widmo ramanowskie próbki
Minia ołowiowa: 122, 388 i 550 cm^{-1} [1]
Masykot: 89, 144, 290 cm^{-1} [1]



Widmo ramanowskie próbki
Węglan wapnia: 281, 713, 1089 cm^{-1} [1]



Rezultaty analiz żółtych warstw malarskich

Wyniki badań żółtych warstw malarskich przedstawiono w tabeli (il. 11).

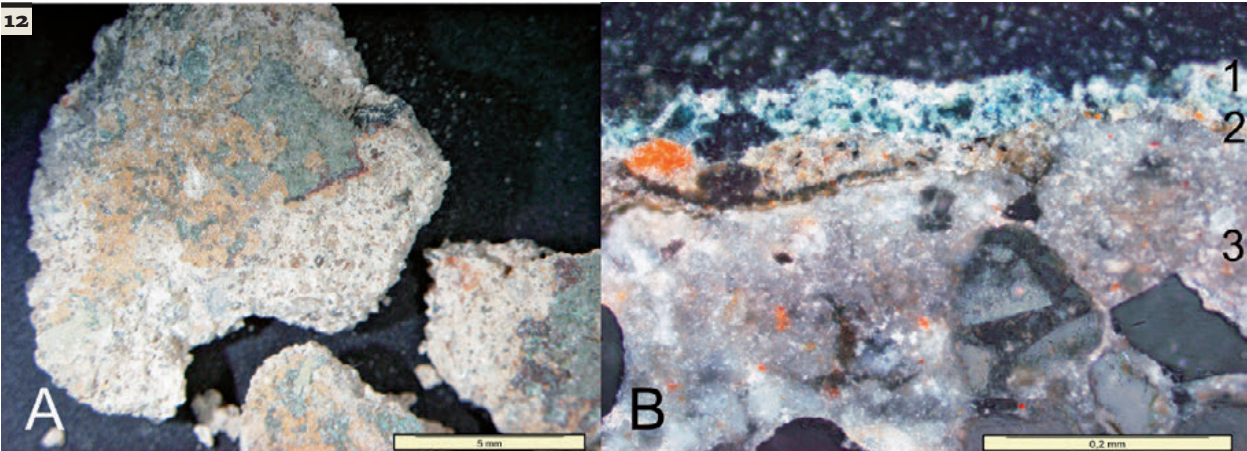
W dwóch próbkach widoczne są żółte warstwy malarskie. W próbce nr 43, podczas obserwacji mikroskopem w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach, widoczna jest warstwa brunatno-żółtego pigmentu. Za pomocą spektrometru EDS zidentyfikowano w niej takie pierwiastki, jak Fe, Ca i Al.

Najprawdopodobniej jest to żółta ochra, zawierająca uwodnione tlenki żelaza, takie jak getyt ($\alpha\text{-FeOOH}$) lub lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$).

Z kolei w próbce nr 52 warstwa malarska ma kolor brązowo-żółty (ugier). Analizy SEM – EDS wykazały obecność Fe, Ca, Si i Al oraz Pb w pojedynczych ziarnach. Warstwa ta to najprawdopodobniej pobiała wapienna barwiona czerwoną ochrą, z domieszką minii (Pb_3O_4) lub masykotu (PbO).

nr próbki	kolor warstw malarskich	prawdopodobny wiek malowidła, z którego pobrano próbkę	pierwiastki w warstwie pigmentu zidentyfikowane za pomocą EDS	pigment
43	brunatno-żółty	?	Fe, Ca, Al, dom. Co	żółta ochra
52	brązowo-żółty (ugier) (il. 12)	poł. XVI	Fe, Ca, Si i Al oraz Pb	czerwona ochra z domieszką minii (Pb_3O_4) lub masykotu (PbO)

11. Wyniki analiz żółtych warstw malarskich
11. The results of the analyses of yellow paint layers

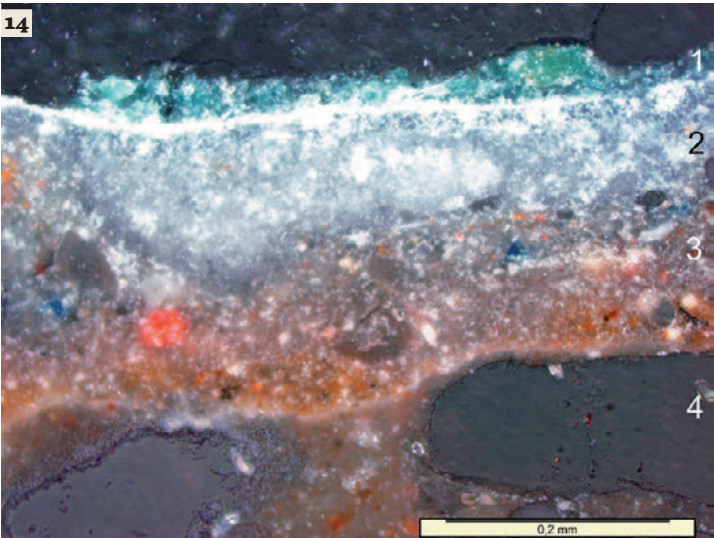


nr próbki	kolor pigmentu	prawdopodobny wiek malowidła, z którego pobrano próbkę	pierwiastki w warstwie pigmentu zidentyfikowane za pomocą EDS	identyfikacja Raman/FTIR-ATR	pigment
34	jasnozielony	poł. XVI	Cu i Ca, dom. Co, Zn, Si	malachit	malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)
39	szaro-zielonkawy	poł. XVI	Cu, Ca, C, Co	kreda, malachit	malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) rozjaśniony kredą (CaCO_3), być może dodatek azurytu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)
45	jasnozielony (il. 14)	poł. XVI	Cu, Ca, Si, Al	malachit	malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)
47	jasnoniebieski (il. 15.)	poł. XVI	Cu, Ca, Fe, Mg	azuryt* (il. 16)	azuryt ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)
50	niebieski (il. 20)	poł. XVI	Cu, Ca		azuryt ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)
52	zielony (il. 12)	poł. XVI	Cu, Ca, Cl		malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)

* jak dostarczony standard firmy Kremer Pigmente GmbH & Co.

Rezultaty analiz zielonych i niebieskich warstw malarskich

Wyniki analiz zielonych i niebieskich warstw malar- skich zostały przedstawione w tabeli (il. 13).



12a. Próbkę nr 52 w stanie surowym
12a. Sample no. 52 in a raw state
12b. Przekrój próbki nr 52, powiększenie $\times 20$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym: w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach. 1 – zewnętrzna warstwa malarska: malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$); 2. – wewnętrzna warstwa malarska: czerwona ochra z domieszką minii (Pb_3O_4) lub masykotu (PbO); 3. – zaprawa wapienno-piaskowa
12b. Cross-section of the sample no. 52, magnification $\times 20$, observation under polarizing microscope: in the reflected light, with crossed nicols. 1. – the outer layer of paint: malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$); 2. – the inner layer of paint: red ochre with an admixture of minium (Pb_3O_4) or massicot (PbO); 3. – lime and sand mortar
13. Wyniki analiz zielonych i niebieskich warstw malarskich
13. The results of analyses of green and blue paint layers
14. Przekrój próbki nr 45, powiększenie $\times 20$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach. 1. – warstwa malarska: malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$); 2. – pobiała wapienna; 3. – warstwa podkładu, najprawdopodobniej pobiała wapienna barwiona czerwoną ochrą oraz masykotem (PbO); 4. – zaprawa wapienno-piaskowa
14. The cross-section of the sample no. 45, magnification $\times 20$, observation under polarizing microscope, in the reflected light, with crossed nicols; 1. – layer of paint: malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$); 2. – lime whitewash; 3. – primer layer: most likely lime whitewash coloured with red ochre and massicot (PbO); 4. – lime and sand mortar

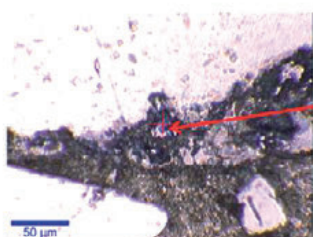
W przekrojach czterech próbek pobranych z zielonych oraz błękitnych partii malowideł, głównym zidentyfikowanym pierwiastkiem jest miedź. Wyniki analiz metodami FTIR – ATR oraz mikrospektroskopią ramanowską wskazują na obecność malachitu ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) oraz azurytu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$).

Rezultaty analiz białych warstw malarskich

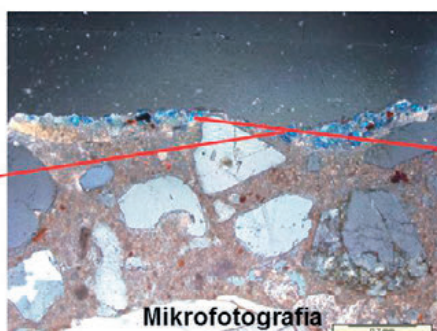
Wyniki analiz białych warstw malarskich zostały przedstawione w tabeli (il. 17).



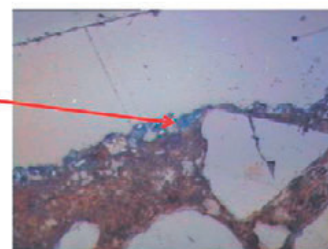
Próbka 105 N/3 (47)



Mikrofotografia
pomiaru ramanowskiego

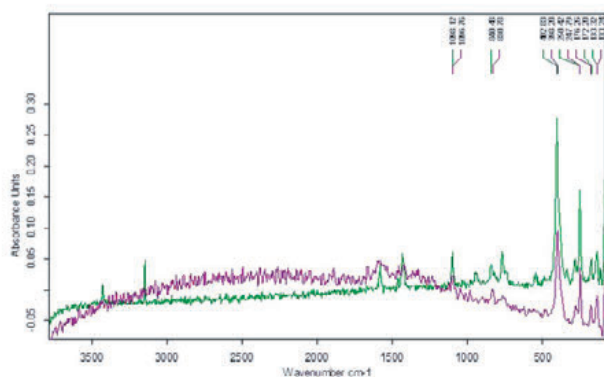


Mikrofotografia

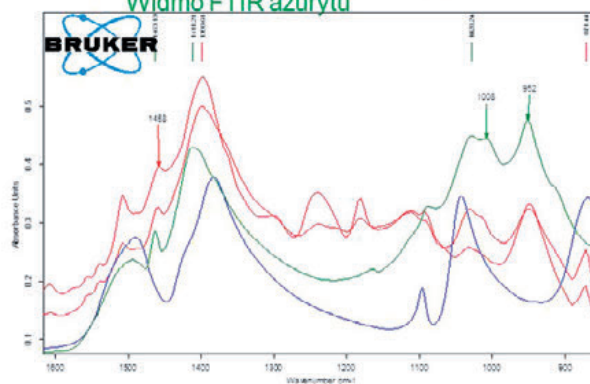


Mikrofotografia pomiaru FTIR

Widmo ramanowskie próbki
Widmo ramanowskie azurytu



Widmo FTIR próbki
Widmo FTIR malachitu naturalnego
Widmo FTIR azurytu



15. Przekrój próbki nr 47, powiększenie $\times 10$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach. 1. – warstwa malarska: azuryt ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) (widoczne pojedyncze czerwone kryształki składające się głównie z Fe); 2. – pobiała wapienna, gdzieśniedzie z domieszką żółtej ochry (tlenki i wodorotlenki Fe); 3. – zaprawa wapienno-piaskowa

15. The cross-section of sample no. 47, magnification $\times 10$, observation under polarizing microscope, in the reflected light, with crossed nicols. 1. – layer of paint: azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) (visible single red crystals, consisting mainly of Fe); 2. – lime whitewash, in some places with an admixture of yellow ocher (oxides and hydroxides Fe); 3. – lime and sand mortar

16. Widma otrzymane w wyniku analizy niebieskiej warstwy malarskiej próbki nr 47 metodą ramanowską oraz FTIR – ATR

16. The spectra obtained by the analysis of the blue paint layer of sample no. 47 with Raman and FTIR – ATR methods

nr próbki	kolor warstw malarskich	prawdopodobny wiek malowidła, z którego pobrano próbkę	pierwiastki w warstwie pigmentu zidentyfikowane za pomocą EDS	pigment
58	biały (il. 18)	poł. XVI	Ca i C	kreda (CaCO_3)

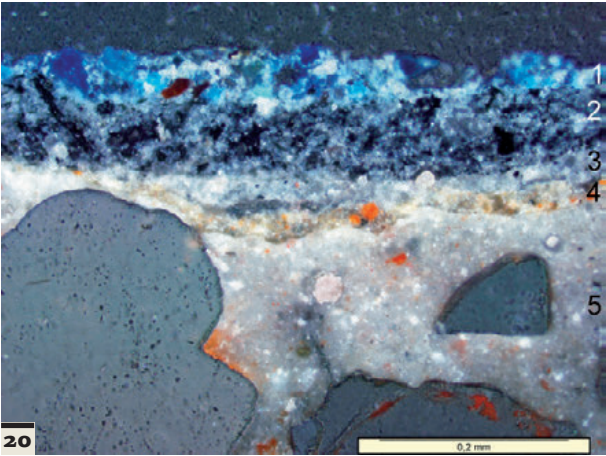
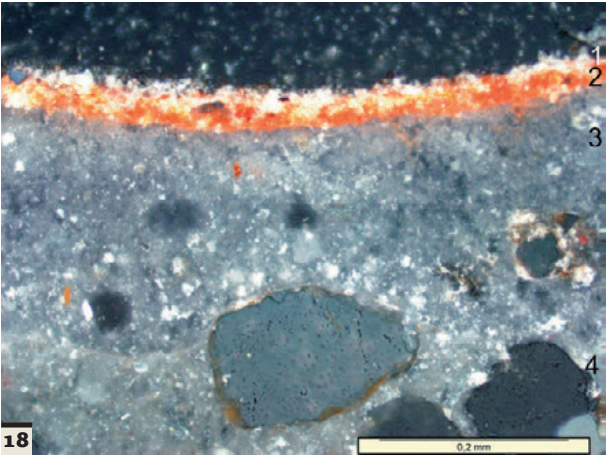
17. Wyniki analiz białych warstw malarskich
17. The results of analyses of white paint layers

Biały pigment występuje w próbce nr 58²⁴. Podczas obserwacji mikroskopem polaryzacyjnym oraz SEM warstwa białego pigmentu jest krystaliczna, strukturą przypomina warstwę pobiału wapiennej. Analiza spektrometrem EDS wykazała obecność głównie Ca i C, wskazując jednoznacznie, że badana warstwa zawiera kredę (CaCO_3).

Rezultaty analiz szarych i czarnych warstw malarskich

Wyniki analiz czarnych i szarych warstw malarskich zostały przedstawione w tabeli (il. 19).

Na przekrojach 10 próbek warstw malarskich, pobranych z szarych i czarnych partii malowideł, widoczny jest czarny pigment.



Na podstawie analiz widm ramanowskich, w wyniku porównania z widmami standardów pigmentów, stwierdzono obecność kilku rodzajów czarnych pigmentów węglowych: węgla drzewnego (mączki bukowej), czerni z winorośli i – być może – sadzy.

Podłoże malowideł

Kamienica zbudowana jest z czerwonej cegły palonej. Zaprawy pokrywające ściany mają charakter wapienno-piaskowy i wykazują duże podobieństwo składu chemicznego i struktury. Spoiwo zapraw przy obserwacji mikroskopem polaryzacyjnym wykazuje wysokie barwy interferencyjne, typowe dla węglanów. Nie stwierdzono faz syntetycznych, innych niż węglany, poza dużą ilością utlenionych związków żelaza, w postaci nieregularnych, drobnych przebarwień.

Ziarna piaszczystego wypełniacza, w ilości ok. 70 proc. objętości wykazują stosunkowo dobre obtoczenie i wysortowanie, ich frakcja jest stosunkowo gruba, średnia średnica ziaren to ok. 0,25 mm. Dominuje kwarc monokrystaliczny, ziarna polikrystaliczne są mniej liczne. Obecne są również skalenie o różnym stopniu zwietrzenia, najczęściej polisyntetycznie zbliżone. Spotykane są pojedyncze ziarna glaukonitu

18. Przekrój próbki nr 58, powiększenie $\times 20$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach. 1. – zewnętrzna warstwa malarska: kreda (CaCO_3); 2. – wewnętrzna warstwa malarska: ochra czerwona zawierająca krystaliczny hematyt (Fe_2O_3); 3. – pobiała wapienna; 4. – zaprawa wapienno-piaskowa

18. The cross-section of sample no. 58, magnification $\times 20$, observation under polarizing microscope, in the reflected light, with crossed nicols. 1. – the outer layer of paint: chalk (CaCO_3); 2. – the inner layer of paint: red ocher containing crystalline hematite (Fe_2O_3); 3. – lime whitewash; 4. – lime and sand mortar

20. Przekrój próbki nr 50, powiększenie $\times 20$, obserwacja pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle odbitym, przy skrzyżowanych nikolach. 1. – zewnętrzna warstwa malarska: azuryt ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$); 2. – wewnętrzna warstwa malarska: czern z winorośli i kreda (CaCO_3); 3. – pobiała wapienna; 4. – warstwa podkładu, najprawdopodobniej pobiała wapienna barwiona ochrą; 5. – zaprawa wapienno-piaskowa

20. The cross-section of sample no. 50, magnification $\times 20$, observation under polarizing microscope, in reflected light, with crossed nicols. 1. – the outer layer of paint: azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$); 2. – the inner layer of paint: vine black and chalk (CaCO_3); 3. – lime whitewash; 4. – primer layer, most likely lime whitewash coloured with ocher; 5. – lime and sand mortar

nr próbki	kolor warstwy pigmentu	prawdopodobny wiek malowidła, z którego pobrano próbkę	pierwiastki w warstwie pigmentu zidentyfikowane za pomocą EDS	identyfikacja Raman/FTIR-ATR	pigment
7	szary	poł. XVI w.	C, Ca		czern roślinna i kreda (CaCO_3)
13	ciemnoszary	poł. XVI w.	C, Ca		czern roślinna i kreda (CaCO_3)
14	ciemnoszary	poł. XVI w.	C, Ca		czern roślinna i kreda (CaCO_3)
29	czarny	poł. XVI w.	C		czern roślinna
31	ciemnoszary	poł. XVI w.	C, Ca		czern roślinna
37	czarny	poł. XVI w.	C	węgiel drzewny – mączka bukowa	czern roślinna (mączka bukowa) i kreda (CaCO_3)
39	ciemnoszary	poł. XVI w.	C, Ca		czern roślinna i kreda (CaCO_3)
41	czarny	poł. XVI w.	C		czern roślinna
50	czarny (il. 20)	poł. XVI w.	C	czern z winorośli	czern z winorośli i kreda (CaCO_3)
53	szary	poł. XVI w.	C, Ca	czern z winorośli lub sadza, kreda	czern z winorośli lub sadza i kreda (CaCO_3)

19. Wyniki analiz czarnych i szarych warstw malarskich

19. The results of the analyses of black and gray paint layers

oraz łyszczyków (biotyt, muskowitz). Skład i struktura wypełniacza wskazują na pochodzenie z typowych osadów polodowcowych i wodnolodowcowych, zajmujących duże obszary Wielkopolski. Spoiwo ściśle przylega do ziaren wypełniacza, wolne przestrzenie pojawiają się raczej w obrębie spoiwa. Porowatość zapraw zazwyczaj nie przekracza 10 proc. powierzchni preparatu.

Na powierzchni wypraw wapienno-piaskowych występują pbiały wapienne zawierające węglan wapnia CaCO_3 oraz barwne warstwy malarskie.

Wnioski

W warstwach malarskich próbek pobranych z polichromii malowideł kamienicy Stary Rynek nr 43 w Poznaniu zidentyfikowano następujące pigmenty. W warstwach czerwonych polichromii stwierdzono obecność minii, czerwonej ochry oraz masykotu. W warstwach żółtych zidentyfikowano żółtą ochrę, czerwoną ochrę i minię. Warstwy zielone zawierają malachit. Azuryt nadaje zabarwienie warstwom błękitnym. Obecny we wszystkich warstwach węglan wapnia pełni również funkcję białego pigmentu. W warstwach malarskich szarych i czarnych zidentyfikowano

czern roślinną, w tym czern z mączki bukowej, czern z winorośli i sadzę.

Malowidła wykonano na zaprawie wapienno-piaskowej (1:2), a powierzchnię wypraw pokrywa warstwa pobiały wapiennej.

Dodatkowo, biorąc pod uwagę rozpowszechnioną od starożytności metodę otrzymywania minii poprzez utlenianie bieli ołowiowej, gdzie pośrednim produktem jest masykot²⁵ oraz obecność arsenu we wszystkich zidentyfikowanych pigmentach ołowiowych, można zaryzykować stwierdzenie, że zidentyfikowane pigmenty ołowiowe były otrzymane syntetycznie, z zastosowaniem tego samego materiału wyjściowego.

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

Magdalena Filipiak jest doktorantką w Instytucie Geologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 2009 roku obroniła pracę magisterską poświęconą badaniom pigmentów mineralnych użytych do wykonania malowideł ściennych w pałacu w Śmiełowie. Wcześniej studiowała również na Aarhus Universitet w Danii. Interesuje się archeometrią, pigmentami mineralnymi oraz badaniami metodą SEM-EDS.

Podziękowanie

Wykonanie powyższych badań nie byłoby możliwe, gdyby nie życzliwość i pomoc wielu osób. Dziękuję władzom Muzeum Narodowego w Poznaniu za możliwość prowadzenia badań w kamienicy Stary Rynek 43, dostęp do materiałów archiwalnych i niezbędne konsultacje. W szczególności dziękuję Głównemu Konserwatorowi MNP pani Agnieszce Lewandowskiej i Kierownik Pracowni Badań Technologiczno-Konserwatorskich pani Annie Michnikowskiej, a także Kierownik Muzeum Historii Miasta Poznania (oddział MNP) dr Magdalenie

Mrugalskiej-Banaszak. Za wszelką pomoc praktyczną podczas badań w kamienicy nr 43 dziękuję pracownikom Muzeum Historii Miasta Poznania, w szczególności Dyrektorowi Administracyjnemu, panu Henrykowi Siegowi.

Za liczne konsultacje, pomoc w sprawach technicznych i ogromną życzliwość dziękuję konserwatorowi, panu Krzysztofowi Tomczakowi.

I jak zawsze za pomoc, czas i cierpliwość dziękuję mojemu opiekunowi naukowemu, prof. UAM dr hab. Jackowi Michniewiczowi.

Przypisy

- 1 P. Wawrzyniak, *Najdawniejsze dzieje Starego Rynku. Próba podsumowania badań archeologicznych*, „Kronika Miasta Poznania” 2003, t. 2, s. 7-23.
- 2 H. Kondziela, *Stare Miasto w Poznaniu. Zniszczenia, odbudowa, program dalszych prac*, Poznań 1971.
- 3 J. Pazdera (red.), *Atlas architektury Poznania*, Poznań 2008.
- 4 T. Koziół (red.), *Poznań, kamienice mieszczańskie, Stary Rynek 42 i 43. Ekspertyza konserwatorska dotycząca stanu zachowania wystroju wnętrz kamienic*, 1982, mps w archiwum Urzędu Ochrony Zabytków w Poznaniu.
- 5 P. Korduba, *Najdawniejsze dzieje Starego Rynku. Próba podsumowania badań archeologicznych*, „Kronika Miasta Poznania” 2003, t. 2, s. 87-116.
- 6 B. Paprocka, J. Sil (red.), *Kaplica Trójcy Świętej na Zamku Lubelskim. Historia, teologia, sztuka, konserwacja. Materiały sesji zorganizowanej w Muzeum Lubelskim 24-26 kwietnia 1997*, Lublin 1999; M. Poksińska (red.), *Zamek wysoki w Malborku: interdyscyplinarne badania skrzydła północnego*, Malbork-Toruń 2008.
- 7 M. Poksińska, E. Pilecka, *Gotyckie dekoracje malarskie wieży Ratusza Staromiejskiego w Toruniu. Przyczynek do badań opracowań późnogotyckich elewacji w architekturze państwa zakonnego w Prusach*, „Rocznik Muzeum Okręgowego w Toruniu” XII, Toruń 2003.
- 8 Z. Brochwicz, J. Domasłowski, M. Górzyńska, E. Okusko, J. Wiklendt, *Materiały i techniki malarskie w średniowiecznych malowidłach ściennych w domu dawnego Bractwa Kupieckiego przy ulicy Żeglarskiej 5 w Toruniu*, Toruń 1991.
- 9 Badania metodą mikrokrytaloskopową.
- 10 G. Sikorska-Łojko, *Badania chemiczne. Stary Rynek – Kamienica 42/43*, [w:] T. Koziół (red.), *Poznań, kamienice mieszczańskie, Stary Rynek 42 i 43. Ekspertyza konserwatorska dotycząca stanu zachowania wystroju wnętrz kamienic*, 1982, mps w archiwum Urzędu Ochrony Zabytków w Poznaniu.
- 11 T. Koziół, jw.
- 12 Tamże.
- 13 Tamże.
- 14 K. Kubalska-Sulkiewicz (red.), *Słownik terminologiczny sztuk pięknych*, Warszawa 2003.
- 15 T. Koziół, jw.
- 16 Obserwacje wykonano w świetle przechodzącym i odbitym, zarówno przy równoległych, jak i skrzyżowanych nikolach.
- 17 Badania przeprowadzono bez napyłania preparatów grafitem, w tzw. niskiej próżni, co pozwoliło uniknąć ingerencji w preparaty, a tym samym umożliwiło ich ponowne wykorzystanie. Mikroskop wraz z całą aparaturą znajduje się w Dydaktycznej Pracowni Mikroskopii Skaningowej i Mikroanalizy Wydziału Nauk Geograficznych i Geologicznych Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.
- 18 Pomiary mikroobrazowania wykonano na spektrometrze 670-IR sprzężonym z mikroskopem 620-IR firmy Agilent działającym w trybie szybkiego skanowania. Użyto detektora MCT FPA składającego się z 4096 pikseli ułożonych w formacie 64×64. Wykorzystano technikę ATR przy użyciu obiektu typu Cassegrain 15× oraz przystawki ATR – kryształu germanu. Widma zostały zarejestrowane w zakresie spektralnym 3800-900 cm⁻¹ z rozdzielczością spektralną 8 cm⁻¹.
- 19 Pomiary widm ramanowskich wykonano przy użyciu spektrometru Witec alpha 300 wyposażonego w mikroskop konfokalny i detektor. Wybrano wzbudzenie linią 532 nm (laser Nd-YAG).
- 20 Pomiary wykonała mgr Emilia Staniszevska-Ślęzak, pod nadzorem dr Kamilli Małek.
- 21 Smalta (nr kat.) 10000, malachit 10300, czerń winorośli 47000, węgiel drzewny – mączka bukowa 47800, brązowa ochra 40231, umbra 40241, surowa umbra cypryjska 40610, żółcień ambergiańska 40280, zielona ziemia boheńska 40810, surowa umbra z Niemiec 40630, ochra czerwona ciemna 40020, azuryt naturalny 10200, biel ołowiowa 46000, sadza płomieniowa 47250, czerwień żelazowa – hematyt 48600, magnetyt 48800.
- 22 Konsultacje z konserwatorem mgr Krzysztofem Tomczakiem.
- 23 T. Koziół, jw.
- 24 Samodzielnie, a nie tylko jako rozjaśniacz koloru.
- 25 R.L. Feller (red.), *Artists' Pigments: Volume 1: A Handbook of their History and Characteristics*, Cambridge 1986.

Bibliografia

- Bojarski P., *Poznański wstyd*, „Gazeta Wyborcza Poznań” 2014, 15 maja, s. 1.
- Brochowicz Z., Domasłowski J., Górzyńska M., Okuszek E., Wiklendt J., *Materiały i techniki malarskie w średniowiecznych malowidłach ściennych w domu dawnego Bractwa Kupieckiego przy ulicy Żeglarskiej 5 w Toruniu*, Toruń 1991.
- Feller R.L. (red.), *Artists' Pigments: Volume 1: A Handbook of their History and Characteristics*, Cambridge 1986.
- Kondziela H., *Stare Miasto w Poznaniu. Zniszczenia, odbudowa, program dalszych prac*, Poznań 1971.
- Korduba P., *Najdawniejsze dzieje Starego Rynku. Próba podsumowania badań archeologicznych*, „Kronika Miasta Poznania” 2003, t. 2, s. 87-116.
- Kozioł T. (red.), *Poznań, kamienice mieszczańskie, Stary Rynek 42 i 43. Ekspertyza konserwatorska dotycząca stanu zachowania wystroju wnętrz kamienic*, 1982, mps w archiwum Urzędu Ochrony Zabytków w Poznaniu.
- Kubalska-Sulkiewicz K. (red.), *Słownik terminologiczny sztuk pięknych*, Warszawa 2003.
- Paprocka B., Sil J. (red.), *Kaplica Trójcy Świętej na Zamku Lubelskim. Historia, teologia, sztuka, konserwacja. Materiały sesji zorganizowanej w Muzeum Lubelskim 24-26 kwietnia 1997*, Lublin 1999.
- Pazdera J. (red.), *Atlas architektury Poznania*, Poznań 2008.
- Poksińska M. (red.), *Zamek wysoki w Malborku: interdyscyplinarne badania skrzydła północnego*, Malbork-Toruń 2008.
- Poksińska M., Pilecka E., *Gotyckie dekoracje malarskie wieży Ratusza Staromiejskiego w Toruniu. Przyczynek do badań opracowań późnogotyckich elewacji w architekturze państwa zakonnego w Prusach*, „Rocznik Muzeum Okręgowego w Toruniu” 2003, t. XII.
- Sikorska-Łojko G., *Badania chemiczne. Stary Rynek – Kamienica 42/43*, [w:] Kozioł T. (red.), *Poznań, kamienice mieszczańskie, Stary Rynek 42 i 43. Ekspertyza konserwatorska dotycząca stanu zachowania wystroju wnętrz kamienic*, 1982, mps w archiwum Urzędu Ochrony Zabytków w Poznaniu.
- Stawicki S., *Techniczne i technologiczne problemy ściennych malowideł bizantyńsko-ruskich w kościele zamkowym w Lublinie*, [w:] Paprocka B., Sil J. (red.), *Kaplica Trójcy Świętej na Zamku Lubelskim. Historia, teologia, sztuka, konserwacja. Materiały sesji zorganizowanej w Muzeum Lubelskim 24-26 kwietnia 1997*, Lublin 1999.
- Wawrzyniak P., *Najdawniejsze dzieje Starego Rynku. Próba podsumowania badań archeologicznych*, „Kronika Miasta Poznania” 2003, t. 2, s. 7-23.

Summary

Identification of the pigments of the polychromes in the interiors of tenement house no. 43 in the Old Market Square in Poznań

The article presents results of research of wall paintings located in a fifteenth-century tenement house in the Old

Market Square, in Poznań. Almost 60 small fragments of polychromes were analysed using methods of: optical microscopy, spectral analysis and observation in micro-area (SEM-EDS), infrared imaging technique (FTIR-ATR) and Raman microspectroscopy. Following pigments were identified: lead minium, red ochre, massicot, yellow ochre, malachite, azurite, chalk, charcoal (beech), vine black and lamp black.