

# Picturile murale din Mălâncrav. Investigații privind modificarea culorilor și procesele de degradare

Éva Galambos – Zsuzsánna Váli – Ákos Török – Erika Nemes

Biserica evanghelică din Mălâncrav a fost construită în stil romanic, iar în secolul al 14-lea a fost modificată în manieră gotică. Picturile murale din cor datează din anii 1390–1400 și sunt printre exemplele cele mai intacte ale picturii murale gotice din Transilvania; nu au suferit repictări (revopsiri), iar intervențiile de restaurare efectuate asupra lor au fost minime.

Cercetarea și investigarea în profunzime a zidăriei și a suportului de tencuială, precum și a stratului pictural, au fost efectuate în cadrul unui proces de pregătire a intervențiilor de restaurare planificate. Degradarea și modificarea cromaticii originale a picturilor a fost cauzată de umiditate și de săruri solubile. Scopul investigațiilor prezentate în acest studiu, a fost determinarea cauzelor de degradare și propunerea unor soluții pentru combaterea efectelor acestora, cât și obținerea datelor necesare privind planificarea procesului de restaurare.

La începutul anului 2015, am fost solicitați de către Centrul Forster (Forster Gyula Nemzeti Örökségvédelmi és Vagyongazdálkodási Központ) pentru cercetarea bisericii evanghelice. Cercetările au fost organizate de reprezentantul Centrului Forster, Gábor Kovács Gaylhoffer, ajutând munca noastră cu documentație fotografică pregătită în prealabil, iar la fața locului, împreună cu colegii restauratori din Transilvania<sup>1</sup>, au pregătit schela pentru accesarea suprafețelor pictate.

Analizele la fața locului au fost efectuate de către dr. Ákos Török și dr. Éva Galambos. La prelevarea probelor a contribuit Erika Nemes. Analizele de laborator au fost realizate pe de-o parte în laboratorul de analiză, secția studiul rocilor, acreditat sub nr. 1-1258/2011, din cadrul Departamentului de Inginerie Geologică și Geotehnică, al Universității Tehnice din Budapesta, de către dr. Ákos Török, iar pe de altă parte în laboratorul de analiză a operei de artă din cadrul Departamentului de Restaurare al Universității de Arte Plastice, Budapesta. Analiza straturilor picturale a fost efectuată de către dr. Éva Galambos, cea a sărurilor de către doctorand Zsuzsánna Váli, iar analiza suportului de tencuială de către Erika Nemes.

Analizele elementale (SEM–EDX / microscop electronic de baleiaj –spectroscopia electronică de dispersie a razelor X) au fost efectuate de Zsolt Bendő la Universitatea ELTE TTK FFI, Departamentul de Petrologie și Geochimie, iar analizele prin metoda difracției de raze X au

fost executate la Institutul de Cercetări Chimice al Academiei Științifice Maghiare, de către István Sajó. Analiza lianților a fost realizată de către Tímea Varga și Katalin Judik, la Institutul de Cercetare Geochimică al Academiei Științifice Maghiare.

## Analize foto-tehnice

La fața locului am observat și am documentat suprafețele pictate prin metode foto-tehnice, în lumină razantă și în luminescență UV. S-a evidențiat luminescența mai accentuată a unor suprafețe în comparație cu mediul înconjurător (*foto 1-2*). Fenomenul se poate explica în două feluri: materialele prezintă luminescență, sau reflectă razele domeniului vizibil, de lungimi de undă scurte, care provin din sursa UV. Sub formă de suprafețe luminescente se prezintă eflorescențele de săruri sau tencuiala de var devenită vizibilă în urma desprinderii stratului de culoare (de exemplu petele luminoase albastre de la cheia de boltă din mijloc, la începutul nervurii; părțile luminescente de la nașterea boltii; dungile cu luminescență portocaliu-roz, vizibile pe pereții laterali). De obicei, în aceste locuri, umiditatea din pereți este mult mai concentrată.

## Determinarea conținutului de umiditate

Am măsurat și am determinat conținutul de umiditate a pereților pe suprafețele interioare tencuite și pictate din cor, cât și pe boltă, cu ajutorul instrumentului portabil GANN Hydromette UNI 1. Pe unele zone interioare am executat analize non-distructive cu duroskop, în scopul măsurării rezistenței tencuiei. În părțile examinate am prelevat probe din tencuială și din stratul de pictură pentru determinarea compoziției tencuiei și a conținutului de săruri solubile, a stratigrafiei picturii și pentru identificarea pigmentilor folosiți de către artiști.

Pe baza măsurărilor efectuate pe suprafața externă a zidăriei corului, conținutul de umiditate a rostuirilor originale s-a dovedit a fi, conform așteptărilor, mult mai ridicat, în comparație cu cel al pietrelor din jur. În cazul mortarelor folosite la renovare, conținutul de umiditate este mai redus decât în roci. Acest fapt poate sugera o concentrație mai ridicată de săruri în suprafețele originale mai poroase. În apropierea solului zidurile sunt umede în fiecare segment, iar partea de est și nord-est a zidurilor

<sup>1</sup> Grupul de restauratori care a executat decaparea și restaurarea zonei inferioare a pereților din cor, conduși de Lóránd Kiss.

exterioare este extrem de umedă; elementele de piatră și rosturile de îmbinare, până la nivelul superior al soclului, sunt saturate. În concluzie, putem afirma că partea inferioară a peretelui exterior al corului este umedă până la aproximativ un metru înălțime, iar acest lucru indică faptul că sursa de umiditate a picturilor murale din interior este solul.

Pe baza măsurătorilor efectuate în interiorul corului, este evident că pereții sunt complet umeziți în apropierea nivelului solului cât și de-a lungul șanțului de drenaj umplut cu piatră concasată, care nu își mai îndeplinește funcția. Deasupra acestei părți umede urmează o altă zonă, cu tencuială slab umezită, apoi o suprafață, înaltă de aproximativ 50–100 centimetri, la o altitudine variabilă, între 20-120 cm de sol<sup>2</sup>, unde umiditatea este relativ redusă. Deasupra acesteia urmează iarăși o zonă umedă. Conținutul de umiditate este mai semnificativ pe partea de nord și est.<sup>3</sup>

Am efectuat măsurători la picturile murale de pe bolta corului cât și în podul bisericii, deasupra corului. Podul bisericii este momentan uscat, umiditatea nu poate pătrunde din această direcție, deci urmele de scurgeri vizibile pe boltă se datorează unor infiltrații anterioare.

## Investigații privind stratul suport

Rezultatele analizelor de laborator au confirmat două straturi de tencuială, servind ca suport pentru picturile murale din corul bisericii. Raportul de liant–umplutură al stratului superior de *intonaco* este aproximativ 1:1. În mostrele analizate, au fost identificați bulgări de var, fenomen specific tencuielilor din evul mediu, a căror prezență indică tehnica de preparare a varului, prin metoda clasică de stingere uscată. Fragmentele de tencuială s-au descompus cu ușurință în acid clorhidric de 10%, acest fapt înseamnă că nici liantul, nici materialul de umplutură nu conțin dolomită sau compuși hidraulici. Probele conțin fărâməturi de cărămidă, însă nu într-o cantitate suficientă pentru a contribui semnificativ la rezistența mortarului. Privind granulozitatea particulelor de nisip, se pot defini două intervale de mărimemi specifice: unul cu granulație fină și unul cu granulație mai dură, dar granulele nu depășesc mărimea de 1,8 mm. Prezența fracțiunii argiloase, cu granulație fină, indică folosirea nisipului fără o spălare prealabilă. Acest fapt poate fi asociat cu o constatare, dezbătută mai târziu pe larg în studiul de față, conform căreia

<sup>2</sup> Înălțimea zonei uscate este variabilă. În segmentul de perete nr. I. (peretele de nord), este de 20-60 cm, în segmentul de perete nr. II. (peretele de nord) se află puțin mai sus, la 100 de centimetri. La segmentul de perete nr. III. (peretele de nord-est) este de înălțime variabilă (20-100 cm). În segmentul de perete nr. IV. (peretele de est) zona mai uscată măsoară între 20-120 cm. Pe segmentul de perete nr. V. (peretele de sud-est) înălțimea zonei uscate este în jur de 60 cm, cu 50-100 cm deasupra podelei. La segmentul nr. VI. (peretele de sud) umiditatea variază în cadrul acestei zone mai uscate.

<sup>3</sup> Evaluarea dispersării umidității în pereții laterali s-a făcut până la o altitudine de 220 cm deasupra pardoselii.

materialele de construcții conțineau săruri solubile încă din momentul utilizării lor. Componentul principal al nisipului analizat este cuarțul; muchiile granulelor fiind rotunjite, s-a folosit probabil nisip de râu. Culoarea gălbuie a tencuielii se datorează agregatelor feruginoase galbene. Printre componentele mortarului găsim și mică, mai ales muscovit.

Sub stratul de *intonaco* se află un strat de tencuială de var mai rugoasă (*arriccio*). Componentele calcaroase s-au descompus lent în acid clorhidric de 10%. Raportul dintre părțile solubile în acid și cele insolubile este de 2:1. Conținutului de tuf vulcanic (fază sticloasă) se datorează duritatea stratului de tencuială. Nisipul folosit conține și în acest strat granule de diferite dimensiuni (0,2-2,6 mm). În componența tencuielii s-au identificat și mică, agregate feruginoase galbene și roșii, precum și fărâməturi de cărămidă. Probele analizate, în general, nu conțin materiale vegetale fibroase sau bucăți de cărbune.

## Determinarea sărurilor

Analiza calitativă a probelor a fost executată prin intermediul mai multor metode și mijloace, rezultatele obținute se susțin și se completează reciproc. S-au efectuat analize elementale (SEM/EDX) și analiza structurii cristaline (XRD) la probele mai puțin higroscopice cât și la unele probe higroscopice, care au permis acest lucru. Am investigat proprietățile optice ale sărurilor cristalizate din soluții, prin metoda microscopiei în lumină polarizată (PLM); am folosit și metode microchimice de analiză (măsurări pH, benzi de testare și analiza în picătură). Cu ajutorul celor patru metode de analiză și prin compararea rezultatelor, am putut construi o imagine completă a probelor și a distribuției sărurilor în pereți. Nu am efectuat analize cantitative, deci rezultatele referitoare la concentrația de săruri se consideră doar informative.

Fotografiile în luminescență au fost de ajutor în localizarea eflorescențelor și a desprinderilor de culoare, prin luminescența intensivă, clar vizibilă.<sup>4</sup> Desprinderea stratului de culoare pe pereții corului a fost cauzată în parte de activitatea negativă a sărurilor<sup>5</sup>.

Efectul dăunător al sărurilor este mai evident în părțile cu o umiditate permanentă: în zonele inferioare ale pereților, la sprijinul bolții și în zonele de infiltrații (*foto*

<sup>4</sup> Sărurile pure nu prezintă luminescență. Elementele poluante organice sau anorganice, care apar în cristalele care cresc în mediu natural, funcționează ca activatori și cauzează luminescența sărurilor. Fenomenul de luminescență se poate produce și pe timpul creșterii cristalelor (cristalo-luminescență), iar dacă organismele utilizează umezeala ca și substrat pentru funcțiile vitale, aceste colonii organice cât și reziduurile produse pot emite luminescență. Fenomenul de dispersie a luminii pe cristale de dimensiuni mici poate crea efectul de luminescență falsă, cauzată de reflexia razelor albastre din domeniul vizibil, cu lungimi de undă scurte.

<sup>5</sup> Desprinderea stratului de culoare se datorează nu numai eflorescențelor, ci și unor factori ca umiditatea cu efect de umflare și solubilizare, degradarea liantului organic etc.

3-6). Sub efectul radiațiilor ultraviolete, o parte a sărurilor cristalizate din probele prelevate, prezenta o luminescență slabă (foto 7). Luminescența sesizabilă la microscop corespunde fenomenului observat și documentat prin metode foto-tehnice *in situ*.

Conform analizelor, majoritatea probelor conțin nitrați: probele provenite de pe pereții laterali conțin cantități mai mari și nitrați diferiți; în probele prelevate de pe boltă s-au stabilit cantități mult mai mici. Toate probele conțin sulfați și cloruri, cele din urmă regăsindu-se în unele probe în cantități considerabile.

Compoziția și cantitatea sărurilor diferă în probele analizate. Sărurile cele mai frecvente sunt:  $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  și  $\text{CaCl}$  (foto 8-9). Prezența acestora indică diferite surse: sărurile s-au format pe de-o parte datorită unor factori externi, pe de altă parte provin din materialele de construcție inițiale; acestea pot conține anumite substanțe care prin diferite reacții cu mediul înconjurător se transformă în săruri solubile. Pot apărea și ca reziduri în urma activității microorganismelor, desfășurată în zonele umede ale zidăriei. În zonele umede ale pereților, sărurile au intrat în soluție, mobilizându-se și migrând în structura poroasă. Cristalizarea lor internă, la nivelul stratului suport sau externă, la suprafața stratului pictural, a cauzat deteriorarea, desprinderea stratului de pictură sau modificarea culorii pigmentilor.

În unele probe am identificat săruri care nu apar în celelalte probe: în zona inferioară a pereților laterali două probe conțin termonatrit ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) și trona ( $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), respectiv nesquehonit ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Conținutul de magneziu provine probabil din mortarul folosit la reparare, iar carbonatul de sodiu poate proveni din materiale pe bază de ciment, din silicat de potasiu sau din produsele chimice utilizate pentru curățarea podelei.

Conținutul de  $\text{CaCl}$  a putut fi determinat indirect prin analiza chimică a ionilor aflați în soluție și prin higroscopicitatea extremă a anumitor probe. Prezența acestei sări a fost confirmată prin analiză SEM/EDX.

Sărurile provenite din probele prelevate din vecinătatea solului, au caracter higroscopic moderat în comparație cu sărurile care provin din zona de 100-185 de cm sau de la înălțimi mai mari. Sărurile higroscopice apar mai ales în pereții laterali, mai puțin la nivelul bolții. Putem afirma că formarea celei de-a doua zone de umiditate, numerotată de la sol în sus, se datorează prezenței sărurilor higroscopice.

Pe fotografiile realizate în luminescență UV de pe peretele de nord al corului, putem observa o pată continuă, cu luminescență de culoare roz, în formă de o linie dreaptă, care trasează și marchează îmbinarea turnului de scări și a acoperișului sacristiei (foto 10). Sub această linie luminescentă, în zona de mijloc situată deasupra ușii sacristiei, la înălțimea nașterii bolții, picturile murale s-au distrus aproape complet. Cauza majoră a distrugerii picturilor este umiditatea acumulată în pereți și prezența sărurilor dăunătoare. Luminescența de culoarea roz sugerează

prezența dăunătorilor biologici care se stabilesc în zonele umede, dar pentru identificarea acestora sunt necesare analize suplimentare.

Petele de un ton închis, vizibile cu ochiul liber pe pereți, sunt și ele în relație cu prezența sărurilor higroscopice și umiditatea cauzată de acestea. Această umiditate, cât și sărurile concentrate în porii superficiali ai pereților, pot împiedica procesul de restaurare, aplicarea materialelor de tratament. Din această cauză extragerea locală a sărurilor din structurile poroase ar fi justificată. Extragerea completă a sărurilor din pereți nu poate fi executată, dacă o parte a sărurilor provine din materialele de construcție folosite. Această presupunere poate fi confirmată de noi investigații privind conținutul materialelor de construcții inițiale. Folosirea materialelor de consolidare filmogene este contraindicată din cauza prezenței sărurilor în pereți. Materialul de tratament trebuie ales astfel încât să nu afecteze activitatea capilară a tencuielii sau evaporarea apei. Măsura intervenției de extragere a sărurilor trebuie redusă la minimumul necesar, deoarece aceste opere de artă au fost executate predominant în tehnica al secco, și ca urmare sunt extrem de vulnerabile. Este recomandată, consolidarea, fixarea profilactică a stratului suport sau a stratului de pictură detașat sau pulverulent, precum și aplicarea unor comprese de probă, utilizând materiale cu porozitate și componentă, compatibile cu cele ale picturilor murale. O metodă nedistructivă de extragere a sărurilor ar fi îndepărtarea periodică, curentă a eflorescențelor de pe suprafața pereților, pe parcursul unei perioade de lungă durată.

Desprinderea tencuielii, exfolierea, detașarea stratului pictural și modificarea culorilor pe suprafețe întinse, toate acestea se află în legătură cu activitatea dăunătoare a sărurilor care nu pot fi extrase complet din sistemul poros; aceste procese de deteriorare vor evolua dacă se menține umiditatea în pereți. Prevenirea sau atenuarea activității lor este posibilă doar prin optimizarea condițiilor de mediu. Trebuie să luăm în considerare faptul că starea de echilibru al soluțiilor de săruri poate fi compromisă prin intervenții care afectează microclimatul instalat în biserică, precum și prin aplicarea compreselor care impun introducerea a unor cantități mari de apă. Aceste intervenții de restaurare, care se bazează pe procedee umede, necesită o pregătire extrem de prudentă, deoarece ele pot cauza daune neprevăzute, accelerând procesele de degradare.

### Tehnica de execuție a picturilor murale

Investigațiile și observațiile la fața locului, cât și analiza probelor prin metode microscopice, au contribuit la cunoașterea tehnicii de execuție a picturilor murale și a materialelor folosite. Aceste informații ajută nu numai la cercetări de istoria artei, dar și la planificarea procesului de restaurare.

Artistul a început executarea lucrării prin trasarea unui desen pregător pe stratul de tencuială mai groasă, de culoare gri (*arriccio*), folosind cărbune. Acest desen pregă-

tor s-a păstrat doar fragmentar, dar pe pereții de nord și de sud, în zona centrală și cea inferioară, se pot distinge câteva detalii bine vizibile. De exemplu, la partea de jos a peretelui de sud, liniile de desen pregătitor coincid cu conturul închiderii arcuite a nișelor pictate ulterior (foto 13).

Stratul subțire de *intonaco* (în general 1-2 cm grosime), cu suprafață neuniformă, a fost aplicat pe tencuiala de egalizare (*arriccio*), respectiv pe desenul executat pe acest strat inferior (foto 14). În lumină razantă putem observa urmele uneltelor folosite la prelucrarea stratului de *intonaco*. Câmpul imaginii și chenarele au fost tencuite separat. Pe nervurile boltii găsim doar stratul de *intonaco*, care se desprinde ușor de pe substratul de piatră. Momentan aceste suprafețe sunt cele mai grav afectate de degradări (foto 15). Elementele compoziționale importante sunt incizate în stratul de *intonaco* (foto 16). Chenarele și detaliile arhitectonice au fost incizate utilizând rigla, iar gloriile cu ajutorul compasului; conturul personajelor și decorul aureolelor au fost trasate, ocazional, prin linii mai groase (foto 17). Pe-a locuri se pot vedea modificări compoziționale (foto 18) efectuate la fața locului, fapt sugerat și de nepotrivirea picturii finale cu desenul preliminar. Datorită unor schimbări compoziționale majore, anumite contururi incizate au fost neglijate și acoperite total de stratul de pictură. Desprinderea particulelor de tencuială în urma zgârierii, arată că inciziile au fost de multe ori realizate în tencuiala aproape întărită sau uscată (foto 17). La desprinderile stratului de *intonaco* de pe nervurile de piatră ale boltii, se poate vedea în unele locuri un substrat, reprezentând schița motivelor de șablon, folosite ulterior (foto 19).

Prin observarea apropiată a urmelor, am putut stabili că în prima fază compozițiile au fost schițate pe stratul de *intonaco*; desenul pregătitor, realizat cu o culoare ocru-portocalie, are un ton mai închis în unele părți, cum ar fi porumbelul de pe scena *Bunavestirii*, situată pe boltă. A urmat aplicarea unui fond întunecat de culoare negru-cenușie pentru zone, suprafețe mai întinse, pictate cu azurit. Desenul pregătitor și fondul preliminar au fost executate în tehnica *a fresco*, astfel au supraviețuit sub stratul de culoare desprins, mai ales în zona de mijloc a peretelui de sud (foto 21). Liniile desenului pregătitor schematic, au fost trasate cu elan, ca dovadă a unei mâini sigure de artist. Desenul cu însemne de caracter, specifice (ținuta personajelor, nasul puternic, trasarea continuă a liniilor care demarcă nasul și sprâncenele, marcarea gurii și a ochilor etc.), va servi ca reper pentru identificarea altor picturi executate de către același artist.

Straturile de culoare – precum culoarea carnației și cea a draperiilor, contururile ulterioare marcate cu negru și azuritul din fundal – au fost pictate în marea lor majoritate în tehnica *al secco*<sup>6</sup>, pe tencuiala deja uscată (foto 22). Acest fapt a contribuit semnificativ la degradarea avansată a acestor suprafețe; stratul de culoare s-a des-

prins sau a devenit pulverulent în mai multe locuri, procesul de degradare fiind agravat de efectul umidității și al eflorescențelor saline.

Formele sunt pictate într-o manieră simplă, de obicei prin aplicarea unei culori de fond, modelată cu ajutorul luminilor (foto 23). Transformarea culorii în aceste zone, produce efectul cel mai deranjant, părțile cu o culoare originală deschisă transformându-se în pete negricioase sau maronii. Pierderea calităților cromatice inițiale se află în legătură cu natura pigmentilor utilizați; culorile pe bază de plumb și cupru fiind cele mai vulnerabile din acest punct de vedere.

Etapa următoare a execuției a fost pictarea fondului cu albastru pe bază de azurit (foto 24), decorat cu folie de argint, tăiată pe formă cu grijă deosebită (foto 25). În afara aureolelor, numeroase suprafețe au fost decorate cu folie, tăiată în formă de pătrățele, aplicate pe veșmintele personajelor, stele etc. Elaborarea meticuloasă ne duce cu gândul la execuția atentă, întâlnită la picturile de șevalet. Chenarul compozițiilor figurative și unele draperii sunt decorate de asemenea cu șabloane (foto 27).

Acest spirit de decorare minuțioasă și bogată, este caracteristic tuturor suprafețelor pictate din cor.

## Modificarea culorilor și analiza pigmentilor

Analizele arată că la pictura murală din Mălâncrav au fost folosiți următorii pigmenți: pigmentul portocaliu, folosit la *desenul pregătitor*, pe bază de oxid de fier, conține, probabil, preponderent ocru natural (goethit) (foto 28-29). Au folosit și alți pigmenți cu conținut de oxid de fier în diverse culori și tonuri: roșu și brun, care nu și-au modificat culoarea.

Culoarea *carnației* este de obicei deschisă, fiind obținută din alb (var sau alb San Giovanni) și diferite nuanțe de ocru, conturată cu negru de cărbune de origine vegetală (foto 30-31). Prelucrarea portretelor nu este uniformă: unele sunt desenate mai simplu, altele sunt mai detaliate. Dintre imagini se distinge reprezentarea personajelor din scena *Învierii*, pe peretele de nord. Fețele sunt mult mai bogate în detalii și culoarea carnației este un roz mai închis, în comparație cu celelalte imagini (foto 32-33). Acesta conține mai mult oxid roșu de fier. Putem presupune că autorul acestei imagini este diferit de meșterul care a pictat celelalte imagini din cor.

*Fundalul* albastru al cerului a fost pictat pe un fond întunecat, compus din pigment negru vegetal și var. Acest fond preliminar a fost acoperit cu un strat gros de azurit. Veșmintele albastre au fost și ele pictate cu albastru azurit, dar în general, fără aplicarea fondului preliminar (foto 28). Pictorul a produs diferitele nuanțe de albastru prin folosirea ori modificarea fondului preliminar (foto 34-35), precum și prin adaos de negru vegetal la culoarea folosită.

Variațiile cromatice de *brun și ocru*, au fost obținute din pământuri (foto 36-37), dar o mare parte dintre suprafețele care astăzi sunt brune sau maronii, se dato-

<sup>6</sup> Analizele de lanți efectuate cu FTIR au atestat conținutul de proteină.



rează transformării unor pigmenți verzi sau roșii. Multe suprafețe erau verzi: unele draperii, frunzișul copacilor, plantele și florile. Pigmentul verde folosit este malachit cu structură sferulitică.

Alt exemplu de alterare a cromaticii poate fi surprins pe suprafețele care astăzi apar ca un verde mai viu sau în nuanță de turcoaz. Aceste culori, similare cu nuanța malachitului, sunt rezultatele transformării pigmenților azurit și malachit, în urma căreia se produc cloruri de cupru.

Nuanțele de roșu aprins au dispărut aproape complet de pe pictura murală din Mălâncrav, ori din cauza transformării cromatice a pigmenților, ori datorită formării unui strat modificat pe suprafața pictată, care ascunde culoarea originală (foto 38-46). În prezent doar oxidul roșu de fier de culoare roșu sau maro se poate vedea în stare nealterată, nuanțele inițial mai vii, în general, s-au întunecat.

La baza cauzelor transformării cromatice stă legătura dintre pigmenții folosiți și procesele lor de deteriorare ca și în cazul cinabruului și a miniului. În probele prelevate din aceste culori găsim în straturile inferioare câteva granule de pigmenți nealterați. Probele de cinabru conțin și plumb (miniu), cei doi pigmenți fiind folosiți în amestec.

De-a lungul secolelor coloritul picturilor s-a schimbat foarte mult, datorită transformării pigmenților, mai ales a celor cu conținut de plumb sau cupru. Determinarea exactă a materialelor originale și a produșilor de alterare necesită analize instrumentale, deoarece materialele formate, de culoare negru-marونی nu pot fi identificate în fiecare caz cu ajutorul microscopului optic.

## Alterarea pigmenților pe bază de plumb

În evul mediu, cel mai des folosiți pigmenți pe bază de plumb erau roșul miniu (tetraoxid de plumb), galbenul masicot (monoxid de plumb) și albul de plumb (carbonat bazic de plumb). Cu ajutorul microanalizei elementale (SEM-EDX / microscop electronic de baleiaj cuplat cu spectroscopia electronică de dispersie a razelor X) a fost identificat cu certitudine conținutul de plumb în probele care provin din părți înnegrite, maronii sau portocalii ale picturii. Din păcate aparatul folosit la analiză nu poate distinge sulful în prezența plumbului, deci nu am aflat, dacă materialele rezultate sunt sulfuri sau oxizi<sup>7</sup>.

Cea mai evidentă modificare s-a produs la scena *Bu-  
navestirii*, unde porumbelul, simbolul Sfântului Duh, este negru (foto 47-52). Folosirea culorii închise este de neexplicată din punct de vedere iconografic, de aceea am presupus că în starea originală, artistul a folosit o culoare albă sau folie de metal. Rezultatele analizelor SEM-EDX au dovedit prezența plumbului în proba care provine din înfățișarea porumbelului. Dacă ne uităm atent la imaginea pictată putem observa schimbări făcute de către meșter în

comparație cu desenul pregătit, în care porumbelul este înfățișat din vedere laterală, iar în pictura finită îl vedem cu aripile deschise. Stratul de culoare al aripilor s-a distrus aproape complet, deoarece acesta a fost executat în tehnica *al secco*, peste azuritul cerului (foto 50-52).

Alături de culorile albe, celălalt grup de culori care a suferit alterări semnificative, este cel al pigmenților de culoare roșie. Roșul miniu este prezent în mai multe probe, dar ceea ce vedem azi din stratul de culoare inițial este de o nuanță gri-maronie, ceea ce indică transformarea diferențiată a stratului de culoare la suprafața picturii. Fenomenul poate avea mai multe cauze; de exemplu: pe suprafață s-au depus eflorescențele de săruri și particulele mici de sare împrăstie lumina, iar suprafața pare a fi gri. Întâlnim acest fenomen pe veșmintele lui Iuda, unde suprafața pictată este acoperită de o crustă de gips (foto 53-55). Am constatat la mai multe probe că pictorul a amestecat pigmentul cinabru cu miniul. Acest strat are culoare portocaliu, la analiza microscopică pe secțiune, apare portocaliu, dar suprafața exterioară a stratului s-a înnegrit. Atât granulele de cinabru cât și cele de miniu se pot înnegri, dar conform microanalizelor elementale, în părțile complet transformate ale probelor analizate, a fost identificat plumb, acești pigmenți fiind probabil mult mai instabili decât cei de cinabru (foto 56-58).

Am putut identifica, cu ajutorul analizelor elementale, prezența plumbului în mai multe probe care provin din suprafețe care astăzi sunt negri, gri sau portocalii-roșiatice. Este foarte greu de determinat, care a fost culoarea originală a acestor straturi: roșu, galben sau alb. Majoritatea probelor care conțin plumb provin din motive ornamentale, unde iconografia nu ne ajută la deducerea cromaticii originale, putem doar presupune că ornamentul era într-un fel distins la culoare față de fundal. Nu este probabilă de exemplu, folosirea motivelor brun-roșcate pe un fundal brun, diferențierea este necesară în culoare ori/și în ton. Chenarele imaginilor erau probabil pictate cu roșu, miniu de plumb, abordare caracteristică și picturilor murale din biserica evanghelică din Ighișul Nou, contemporane și înrudite din punct de vedere stilistic cu picturile din Mălâncrav. Nu știm dacă motivele de șablon erau original albe, galbene, roșu-portocalii sau negri, deoarece culoarea inițială a oxizilor și carbonaților de plumb coincide cu cea a produșilor de alterare. Transformarea poate fi urmărită la cromatica unui motiv de șablon de pe boltă, care în zonele mai joase este portocalie, dar în alte părți apare alb sau gri (foto 59-61). Aceste transformări de culoare, extreme, sunt caracteristice miniului, potrivit literaturii de specialitate.<sup>8</sup> Măsura modificării și culoarea obținută în urma alterării, pot fi legate de zonele de umiditate și conținutul de săruri solubile transportate de aceasta.

La o probă cu conținut de plumb (foto 50-54), am găsit culoare roșie și am putut confirma – pe baza analizelor cu microscop de polarizare și prin metoda XRD

<sup>7</sup> Analiza de SEM-EDX nu poate distinge cele două materiale (Pb, S), deoarece în spectrul înregistrat liniile caracteristice ale celor două materiale se suprapun.

<sup>8</sup> Kotulanová et al. 2009.

/ difracției de raze X – prezența masicotului și a litargei<sup>9</sup> din compoziția miniului. Granulele deschise (hidroceruză, litargă, masicot), sunt probabil reziduuri formate în decursul producției pigmentului miniu, datorită temperaturii inadecvate. Dimensiunile mari ale granulelor de pigmenți indică producția ”tip cuptor”, care rezultă pigmenți cu un conținut eterogen. Pe baza literaturii de specialitate miniu de o calitate mai slabă, este predispus proceselor de transformare, precum ilustrează și exemplul nostru.<sup>10</sup>

Fenomenul cel mai spectaculos observat pe parcursul analizelor, a fost acea linie, bandă, care apare în documentația fotografică cu o luminescență puternică, de culoare portocalie (*foto 62-63*). La probele care provin din această zonă am putut demonstra prezența plumbului și cea a clorului. Pe suprafața întunecată a secțiunii stratului pictural am observat prin microscop particule mici, cristaline, de culoare portocalie, aflate în poziție perpendiculară față de suprafața pictată. Caracterul acestui strat indică faptul că nu este vorba de un strat de culoare, ci de eflorescențe de săruri (*foto 73-77*). Cu ajutorul analizei prin difracție de raze X s-a stabilit compoziția stratului inferior întunecat: scrutinyit (PbO) 15%, plattnerit (PbO) 60%, cuarț 10%, calcit 15%; precum și compoziția stratului superior portocaliu: scrutinyit (PbO) 5%, plattnerit (PbO) 25%, lauronit (Pb(OH)Cl) 5%, cuarț 5%, calcit 15%, gips 5%, whewellit 15% și weddellit 5%. Înnegrirea a fost cauzată de oxizii de plumb, plattnerit și scrutinyt, iar cristalele portocalii conțin laurionit, un mineral pe bază de clorură de plumb. Acesta din urmă manifestă luminescență sub efectul radiațiilor UV<sup>11</sup>, ceea ce explică intensitatea acelei benzi amintite, de pe fotografiile în luminescență UV. Sărurile solubile din zidărie au jucat un rol important și în acest caz în transformarea chimică a pigmentilor și în schimbarea aparenței picturii; În prezent, pe suprafață se observă stratul portocaliu, format din cristale mici de clorură de plumb.

## Transformarea pigmentilor cu conținut de cupru

În cazul suprafețelor în prezent brune, este mai greu de determinat culoarea inițială a suprafeței fără prelevare de probă. Nu este întotdeauna evident, unde au folosit verde sau altă culoare pentru pictarea draperiilor sau a aripilor de îngeri. Frunzișul copacilor (*foto 69*) s-a modificat în pete gradate verzui-maronii, dar aici iconografia ajută determinarea coloritului original. În aceste locuri prezența pigmentului malachit, cu structură sferulică<sup>12</sup> a fost demonstrată prin microscop în lumină polarizată (PLM) și EDX. Putem vedea și procesul de transformare într-un strat brun, datorită probabil și în acest caz, unor procese

chimice induse de prezența sărurilor solubile (în mediu alcalin malachitul se transformă în hidroxid de cupru, iar apoi în oxid de cupru). Conform analizei prin difracție de raze X (XRD), materialul format este în mare parte tenorit, adică oxid de cupru, de culoare neagră spre brun. Acest tip de transformare apare cel mai accentuat la che-narul situat deasupra ferestrelor (*foto 70*), unde este vizibilă trecerea treptată a verdei în brun.

Culoarea aripilor unor îngeri și a veșmintelor unor figuri s-a transformat într-o manieră similară, iar stratul de culoare, verde la origine, prezintă desprinderi lamelare. Deteriorarea se datorează în parte pierderii coeziunii liantului, dar pe de altă parte scurgerilor de apă și activității distructive a sărurilor. Componentele stratului de pictură transformat în maro, în cazul unei probe prelevate din veșmântul lui Sf. Iosif (*foto 71-75*), au fost identificate prin metoda XRD și sunt următoarele: malachit (5%), tenorit (10%), gips (25%), whewellit (3%) și weddellit (10%). Prezența gipsului și a oxalaților indică clar prezența sărurilor și efectul lor negativ asupra stării de conservare a stratului de pictură. Oxalații sugerează prezența microorganismelor. Gipsul poate cauza desprinderea stratului de culoare prin cristalizare la nivelul substraturilor, provocând decoeziunea acestora, sau prin cristalizare la suprafață, în urma căreia va fi compromis stratul de culoare cu o aderență slabă la suport.

Sărurile prezente în sistemul poros al stratului pictural, sunt responsabili nu numai pentru modificarea cromatică a pigmentului verde, dar și pentru fragmentarea, fragilizarea stratului de pictură și a stratului suport.

În zona de mijloc și cea inferioară a pereților verticali nu găsim părți transformate în nuanță de brun. Acest fapt poate avea legătură cu prezența nitratilor într-o cantitate mai mare, cu valorile de umiditate și cu evoluția sărurilor higroscopice. În aceste locuri culorile originale verzi nu s-au înnegrit și nu au devenit maro, dar sub efectul clorurilor se produc transformări de natură diferită, precum alterarea pigmentilor pe bază de cupru sub influența clorurilor, și apariția atacamitei și paratacamitei, produși pe bază de clorură de cupru. Acest proces afectează mai puțin aspectul estetic al picturilor, în sensul în care clorurile au o culoare asemănătoare, puțin mai deschisă, cu o tentă albastruie față de culoarea originală. Pe fotografiile de ansamblu (*foto 71-75*) observăm în partea de mijloc și cea inferioară a pereților laterali zone întinse de culoare verde. Pe latura de nord, în scena *Biciuirii lui Iisus Hristos*, vedem o figură care stă în fața unui fundal de albastru azurit; pantalonii lui erau inițial, probabil, tot verzi.

Compoziția stratului de culoare din această zonă, pe baza probelor prelevate și analizate prin XRD, este următoarea: paratacamit (15%), whewellit (20%), cuarț (20%) și calcit (40%). Rezultatele arată, că deși aparent culoarea nu s-a modificat în măsură semnificativă, structura cristalină a pigmentilor s-a schimbat complet.

Solubilitatea clorurii de cupru în apă reprezintă o problemă deosebită, deoarece în zonele unde umiditatea este mai abundentă, culorile verzi s-au șters, s-au spălat de pe

<sup>9</sup> Pe bazat analizei XRD: hidroceruză (5%), litargă (6%), masicot (8%), miniu (80%).

<sup>10</sup> Fitzhugh 1986., Eastaugh – Walsh – Chaplin – Siddall 2004., Saunders – Spring – Higgitt 2002.

<sup>11</sup> Robbins 1994.

<sup>12</sup> Heydenreich 2003., Galambos - Vihart 2013.

suprafață. Folosirea clorurilor de cupru ca pigmenți verzi, este cunoscută din literatura de specialitate<sup>13</sup>, dar la Mălâncrav credem că putem vorbi despre apariția clorurilor de cupru în urma unor transformări chimice; în zonele superioare, unde transformarea este mai lentă, și în unele probe provenite din zona inferioară, a fost confirmată folosirea malachitului sferulitic.

**În concluzie:** o parte din suprafețele care astăzi sunt verzi, au fost verzi și inițial, dar suprafețe semnificative au fost pictate la origine cu albastru azurit, care, prin urmare a unor transformări chimice, și-au modificat aspectul cromatic. Acest fenomen este evident la fundalul albastru al bolții, dar și pe veșmintele figurilor pictate în zona inferioară a pereților, unde culorile originale sunt necunoscute. Azuritul, un carbonat bazic de cupru, se transformă în zonele afectate de eflorescențe, în clorură de cupru verde, la fel ca și malachitul. Definirea paletelor cromatice în cazul pigmenților pe bază de cupru, este la fel de problematică, precum în cazul culorilor cu conținut de plumb, deoarece, produșii rezultați în urma proceselor de alterare a culorilor verzi și albastre la origine, sunt similari.

Conținutul de cloruri a fost identificat în toate probele, prelevate din zone diferite pentru analiza conținutului de săruri; în concluzie, clorurile provin din materialele de construcție, în special din nisipul de râu, nespălat, cu conținut de argilă. În zonele de umiditate ridicată (umiditatea de capilaritate la nivelul soclului, umiditatea de infiltrație, care pătrunde prin acoperiș și prin fisurile zidăriei), apa a antrenat sărurile solubile din materialele de construcții și acestea au condus la transformarea azuritelui în verde (*foto 80-84*). Acest fenomen este cel mai evident în secțiunea de nord a traveei din vest a bolții gotice, unde suprafața schimbată în verde s-a distrus și s-a desprins complet de suport (*foto 80*). Umiditatea s-a acumulat în zonele de naștere a bolții, producând degradarea cromatică avansată a picturilor. Pe cheile de boltă, găsim de asemenea suprafețe transformate în verde. În zona de mijloc a peretelui nordic, găsim suprafețe transformate în verde în registrul median, deasupra zonei de infiltrație, marcată de linia acoperișului sacristiei. Părți cu coloritul schimbat se identifică și în zona de naștere a bolții, de lângă fereastra de sud a corului, cât și pe perețele de sud, în zona inferioară și de mijloc, la limita zonei umede, cauzată de umiditatea de capilaritate. Zonele de azurit modificate, funcționează ca indicatori colorați și arată ariile în care umiditatea din pereți a antrenat clorurile, iar acestea, intrând în soluție au migrat pe suprafață (*foto 78-79*). Identificarea clară a clorurii de cupru (mai ales sub formă de paratacamit) a fost posibilă prin metoda difracției de raze X. S-a demonstrat de asemenea un conținut ridicat de oxalați (whewellit, weddelit) ca rezultat al activității microorganismelor care produc acid oxalic; sărurile higroscopice asigură un mediu umed, optim pentru dezvoltarea

acestor microorganisme. Prezența oxalaților, precum și umiditatea permanentă menținută de prezența sărurilor higroscopice sunt responsabile pentru accentuarea culorilor sub formă de pete umede (*foto 82*).

În proba care provine de pe suprafața modificată în verde a unui capitel de coloană, am identificat un mineral de ocurență rară (*foto 96-97*). Culoarea originală a stratului de culoare, era probabil verde sau albastru (pictat cu azurit sau malachit). Conținutul de cupru a fost identificat cu ajutorul analizei elementale, prin metoda EDX, precum și un conținut ridicat de clorură și plumb. Rezultatul analizei prin difracție de raze X (XRD) a stabilit prezența următoarelor componente: wedellit (15%), wewellit (12%), atacamit (8%), paratacamit (5%) și cumengeit ( $Pb_{21}Cu_{20}Cl_{42}(OH)_{40}$ ) (15%). Cumengeitul este un mineral rar, o clorură de plumb și cupru, care se regăsește și în natură. Formarea acestui mineral în biserica din Mălâncrav se datorează probabil prezenței simultane a pigmenților pe bază de cupru și a pigmenților pe bază de plumb. Petele umede sunt cauzate și în această zonă, de oxalați și săruri higroscopice.<sup>14</sup>

## Deteriorarea foliilor de metal

Pe lângă coloritul viu descris mai sus, tipic Evului Mediu, picturile murale din Mălâncrav sunt decorate bogat și cu folii de metal. Aureolele sfinților au supraviețuit doar fragmentar, precum și stelele de pe cerul albastru (*foto 87, 90-91*); veșmintele au fost decorate bogat cu bucăți mici de folii, decupate. Aceste folii sunt astăzi distruse sau complet transformate, înnegrite. Desprinderea foliilor are la bază mai multe cauze: adezivul folosit și-a pierdut în timp proprietățile, s-a contractat, iar sărurile cristalizate în substraturi au desprins folia aplicată.

Aceste folii sunt compuse din mai multe materiale: folia de staniu, a fost acoperită, învelită cu foiță de aur și argint (probabil zwishgold), cu un adeziv de natură organică, tratat cu sicativi de plumb (*foto 94*). Foliile de staniu au grosimea de 30-40 μm și au tendința de a se bruni; acest proces poate fi favorizat și de temperatura scăzută, care contribuie la schimbarea structurii cristaline a staniului (formă de degradare cunoscută sub denumirea de pesta sau ciurma staniului), dar în prezența sărurilor s-au format probabil și alte reziduuri<sup>15</sup>. Stratul subțire de aur-argint (2-4 μm) s-a închis la culoare din cauza formării sulfurii de argint.

<sup>13</sup> Švarcová 2009, Naumova – Pisareva – Nechiporenko 1990., Naumova – Pisareva 1994, Heydenreich 2003., Bidaud – Halwax – Pantos – Sipek 2008.

<sup>14</sup> Švarcová 2009. Cumengeitul ar putea fi prezent și ca mineral însoțitor, dar în acest caz s-ar fi ivit în mai multe probe de azurit sau malachit. Aici întâlnim cumengeitul ca reziduu de transformare.

<sup>15</sup> Cardell 2005., MacLeod, I. 2005.

## Concluzie

Pe baza rezultatelor analizelor de pigmenți, este evidentă modificarea considerabilă a cromaticii picturilor murale din corul bisericii din Mălâncrav și în ciuda aparențelor, imaginea estetică a picturilor, vizibilă în zilele noastre, diferă foarte mult de splendoarea originală. Printre principalii factori de degradare putem aminti în primul rând efectele chimice ale soluțiilor de săruri care au afectat mai ales pigmentii cu conținut de plumb și de cupru. În al doilea rând, starea de conservare destul de rea a tencuiei și a straturilor picturale, se datorează umidității și fenomenului de eflorescență.

Suprafețele care original erau albaștri, precum cerul pictat cu azuritul, s-au transformat datorită formării clorurii de cupru, de culoare verde, ori au fost distruse complet de efectul umidității.

Malachitul cu structură sferulitică, s-a transformat la fel ca azuritul, dar această schimbare nu a cauzat alterarea majoră a coloritului, a aparenței estetice.

Pe alocuri, unde culoarea originală era cu certitudine albastră (cerul sau mantia Maicii Domnului) iconografia scenelor ușurează deducerea coloritului original, dar în zonele inferioare ale zidurilor culoarea originală, albastră sau verde, a veșmintelor sfinților nu poate fi stabilită.

O problemă similară de identificare a coloritului original se ivește și pe suprafețele înnegrite și maronii, vizibile pe bolta corului și pe registrele superioare ale zidurilor, care conțin oxizi de cupru, dar care au fost decorate original cu malachit verde. Părțile care apar în nuanțe variate de negru, maro, gri, sau chiar alb, pot fi rezultatele unor transformări ale pigmenților pe bază de plumb.

Chenarul scenelor era decorat cu miniu, transformarea treptată a pigmentului de plumb a rezultat diferite nuanțe cromatice de negru-gri-alb-portocaliu.

Motivele decorative pictate cu șabloane, prezintă și ele alterări ale stratului de culoare în formă de degradeuri. În cazul culorilor care conțin plumb, nuanța originală a pigmentului este discutabilă, deoarece roșul miniu, galbenul de plumb și albul de plumb se pot transforma în materiale identice: oxizi de plumb sau cloruri de plumb.

Transformările chimice ale pigmenților se datorează în primul rând efectului chimic al sărurilor solubilizate de umiditatea din pereți. Aceste procese sunt ireversibile, restaurarea poate avea ca scop doar încetinirea sau diminuarea efectelor. Ca un obiectiv important putem aminti stoparea infiltrațiilor, a diferitelor surse de apă și monitorizarea constantă a valorilor de umiditate. În cazul unor pigmenți – ca albul de plumb – în mediul alcalin al picturii murale, intervine cu timpul, aproape întotdeauna, transformarea culorii albe.

Pe lângă analizele de material și determinarea zonelor de umiditate, a fost elaborată o hartă, prezentând relevul degradărilor<sup>16</sup>; aceasta poate fi de folos în cazul unor intervenții de restaurare a picturilor murale. Concentrația

ridicată de săruri și prezența sărurilor higroscopice pot împiedica procesele de restaurare, mai ales în cazul în care ar fi necesară impregnarea suprafeței. Din această cauză aplicarea locală a unor comprese de solubilizare și eliminare a sărurilor poate fi necesară pe aceste suprafețe. Extragerea completă a sărurilor din pereții din cor este imposibilă, deoarece o parte a sărurilor provine din materialele de construcții inițiale. Scopul restaurării este conservarea, stabilizarea stării actuale, împiedicarea exfolierii și desprinderii stratului de pictură, localizarea căilor de acces a apei, limitarea surselor de umiditate și diminuarea activității sărurilor.

Pe baza rezultatelor analizelor poate fi executată o reconstrucție teoretică digitală a cromaticii originale (*foto 95-96*), care ne ajută să înțelegem modul de folosire a materialelor și tehnica de execuție; contribuie totodată cu informații importante la cunoașterea și cercetarea de istoria artei, precum și în procesul de atribuire a picturilor murale și conturarea activității unor școli de pictură.

Autorii fotografiilor: Gábor Kovács Gaylhoffer, Éva Galambos, Ákos Török, Erika Nemes, Zsuzsánna Váli.

## BIBLIOGRAFIE

- AZE, S. – VALLETT, J.M. – POMEY, M. – BARONNET, A. – GRAUBY, O.: Red lead darkening in wallpaintings: natural ageing of experimental wallpaintings versus artificial ageing tests. In: Eur. J. Mineral. Fast Track Article, Fast Track DOI: 10.1127/0935-1221/2007/0019-1771
- BAUER J. – NOVÁK A.: Artificial copper pigments in wallpaintings. In: *Technologia Artis* 3. 1993, pp.153–158.
- BIDAUD, E. – HALWAX, E. – PANTOS, E. – SIPEK, B. (2008): Analyses of a Green Copper Pigment Used in a Thirteenth-Century Wall Painting. *Studies in Conservation* 53. pp. 81–92.
- CARDELL, C. – GUERRA, I. – YEBRA-RODRIGUEZ, A.: Tin Deterioration on Polychrome Stone Sculptures of the San Jerónimo Church (Granada, Spain) Jun 2012 [http://www.ehu.es/sem/macla\\_pdf/macla16/Macla16\\_054.pdf](http://www.ehu.es/sem/macla_pdf/macla16/Macla16_054.pdf)
- EASTAUGH, N. – WALSH, V. – CHAPLIN, T. – SIDALL, R. (2004): *The Pigment Compendium*. CD-ROM, Elsevier.
- FITZHUGH, E.W. (1986): Red Lead and Minium. *Artists' Pigments* vol. 1. Cambridge, pp. 109-140.
- GALAMBOS Éva –VIHART Anna (2013): *Pigmentum, az első magyar nyelvű internetes pigment adatbázis (Pigmentum: prima bază de date de pigmenți în limba maghiară)* ([www.pigmentum.hu](http://www.pigmentum.hu))
- HEYDENREICH, G. (2003): "A note on Schifergrün". In: *Studies in Conservation*, 48(4). pp. 227–36.

<sup>16</sup> Lóránd Kiss și colegii.



- KEUNE, K. – BOON, J. J.: Analytical Imaging Studies Clarifying the Process of the Darkening of Vermilion. In: *Paintings Anal. Chem.* 2005. 77. pp. 4742-4750.
- KOTULANOVÁ, E. – BEZDIČKA, P. – HRADIL, D. – HRADILOVÁ, J. – SVARCOVÁ, S. – GRYGARA, T. (2009): Degradation of lead-based pigments by salt solutions. In: *Journal of Cultural Heritage* 10, pp. 367–378.
- KOTULANOVÁ, E. – SCHWEIGSTILLOVÁ, J. (2009): Wall painting Damage by Salts: Causes and mechanisms. *Acta Research Reports*, No. 18. pp. 27–31.
- MACLEOD, I. (2005): The decay and conservation of museum objects of tin. In: *Studies in Conservation*, Vol. 50. pp. 151-152.
- NAUMOVA, M. M. – PISAREVA, S. A. – NECHIPORENKO, G. O.: Green Copper Pigments of Old Russian Frescoes. In: *Studies in Conservation*, Vol. 35. No. 2 (May, 1990), pp. 81-88
- NAUMOVA, M. M. – PISAREVA, S. A.: A Note on the Use of Blue and Green Copper Compounds in Paintings. In: *Studies in Conservation*, Vol. 39. No. 4 (Nov., 1994), pp. 277-283
- ROBBINS M. (1994): *Gems and Minerals Under Ultraviolet Light*. Geoscience Press.
- SAUNDERS, D.- SPRING, M.- HIGGITT, C. (2002): Colour change in red lead-containing paint films. In: *ICOM Committee for Conservation preprints. 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro*. London: ICOM. pp. 455-463.
- SCOTT, D. A.: *Copper and bronze in art: Corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute. 2002. vol. 23. 50-61. <http://www.nationalgallery.org.uk/the-blackening-of-vermilion-an-analytical-study-of-the-process-in-paintings>
- ŠVARCOVÁ, S. – HRADIL, D. – HRADILOVÁ, J. – KOČÍ, E.-BEZDIČKA, P. (2009): Micro-analytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals. In: *Anal Bioanal Chem* 395. pp. 2037–2050.

*Éva Galambos DLA*

Restaurator sculptură de lemn

Lector universitar

Universitatea Maghiară de Arte Plastice

1062 Budapesta, str. Andrásy nr. 69-71.

Tel.: +36-1-3421-738, E-mail: [galambose2@gmail.com](mailto:galambose2@gmail.com)

*Zsuzsánna Váli*

Restaurator de pictură

doctorand, DLA

Universitatea Maghiară de Arte Plastice

1062 Budapesta, str. Andrásy nr. 69-71.

Tel.: +36-1-3421-738

E-mail: [zsuzsavali@gmail.com](mailto:zsuzsavali@gmail.com)

*Dr. Ákos Török*

Şef de catedră, profesor universitar

Departamentul de Geotehnică și Inginerie Geologică

Universitatea de Tehnologie și Economie din Budapesta  
H-1111 Budapest Műegyetem rkp., clădire 3. K.

Fax: +36-1-463-2017

E-mail: [torokakos@mail.bme.hu](mailto:torokakos@mail.bme.hu)

Tel: +36-1-4632414

*Erika Nemes*

Restaurator de pictură

Doctorand, Universitatea Babeş-Bolyai

Facultatea de Istorie și Filozofie, Institutul Maghiar de Filosofie

400084 Cluj-Napoca, Str. Mihail Kogălniceanu nr. 1,

România

Tel.: +40-723- 007-106

E-mail: [erikafeketics@yahoo.com](mailto:erikafeketics@yahoo.com)

## LISTA FOTOGRAFIILOR

- Foto 1.* Traveea de est a bolții în lumină normală.
- Foto 2.* Fotografie în UV luminescență. Regiunile afectate de eflorescența sărurilor apar sub forma unor pete deschise la partea superioară a pereților și la cheia de boltă.
- Foto 3.* Partea inferioară a zidului nordic.
- Foto 4.* Partea inferioară a zidului nordic, fotografie în luminescență UV: eflorescențele de săruri de pe tencuiala de completare prezintă luminescență intensă sub efectul radiațiilor UV.
- Foto 5.* Peretele de sud, zona superioară.
- Foto 6.* Peretele de sud, zona superioară, fotografie în luminescență UV. Lângă crăpătura de dimensiuni mari, pictura murală emite luminescență intensă. Fenomenul se datorează probabil prezenței concentrate a sărurilor. Materialul folosit la reparații poate fi o altă sursă de săruri. Luminescența intensă a chenarului negru, de o nuanță portocalie, se datorează modificărilor de pigment.
- Foto 7.* Sare cristalizată provenind dintr-o probă; analiză la microscop în fluorescență, obiectiv cu mărire de 10x. Fotografie de: Zsuzsánna Váli.
- Foto 8.* Proba nr. 2A, prelevată de pe peretele de sud, de la o înălțime de un metru deasupra pardoselii. Imagine realizată la microscop electronic de baleiaj (SEM-EDX). Imagine de: Zsolt Bendő.
- Foto 9.* Cristale de NaNO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O și NaCl (PLM, placă violet, sensibilă, 40x). Fotografie de: Zsuzsánna Váli.
- Foto 10.* Amplasarea zonelor, pe secțiunea longitudinală a clădirii peretele de nord.
- Foto 11.* Imaginea desfășurată a corului. Hartă de săruri prezentând zidurile verticale. Semnul + de culoare roșie marchează locurile în care soluția de săruri este higroscopică. Pe hartă sunt marcate sărurile care s-au identificat în probele prelevate, astfel putem crea o imagine despre distribuția sărurilor

în structura poroasă. Pictura murală a fost distrusă total pe perețele de sud (partea dreaptă), în zona inferioară, pe perețele de est (în mijloc) în zonele inferioare, pe suprafețe mai mici; pe perețele de nord (partea stângă) se păstrează zone de pictură la partea inferioară, dar în zona de mijloc, la nașterea bolții sacristiei, la o altitudine de aproximativ 1-2,5 metri de la sol, s-a distrus în întregime, datorită umidității și activității sărurilor. Fotografie de: Gábor Kovács G.

- Foto 12.* Harta sărurilor de pe bolta corului.
- Foto 13.* Desen preliminar la partea de jos a peretelui de sud.
- Foto 14.* Probă din tencuială, Imagine la stereomicroscop: sub stratul de intonaco, mai subțire și mai deschis la culoare se află un strat de tencuială mai gri.
- Foto 15.* Tencuiala subțire se desprinde de pe nervura bolții.
- Foto 16.* Desenul a fost incizat cu o unealtă lată de aproximativ 1 mm, iar adâncimea inciziei este în jur de 300 micrometri (secțiunea microscopică a probei, lumină epi-polarizată)
- Foto 17.* Perețele de sud, Încoronarea Maicii Domnului. Se pot vedea urmele lăsate de unealta folosită la aplicarea tencuielii.
- Foto 18.* Perețele nordic, Scena Răstignirii: incizia modificată a sulitei cu burete.
- Foto 19.* Schița ornamentelor de patron pe nervurile bolții.
- Foto 20.* Perețele de sud: detaliu din scena Încoronării Maicii Domnului. Desenul pregătit s-a păstrat în stare bună, dar stratul de culoare s-a erodat complet.
- Foto 21.* Perețele de sud-est. Mâna schițată a unui personaj feminin, fondul închis a fost aplicat fără precizie
- Foto 22.* Portret de evanghelist de pe boltă, umbre pictate cu o culoare gălbuie și contururi accentuate.
- Foto 23.* Luminile s-au înnegrit în mai multe locuri.
- Foto 24.* Prima dată au fost pictate contururile figurilor, iar după aceea fundalul cu azurit.
- Foto 25.* Bardă decorată cu folie de metal.
- Foto 26.* Mantia Fecioarei a fost decorată cu bucăți de folie, decupate, de formă pătrată, care se văd numai în urme.
- Foto 27.* Strat de culoare întunecat pe veșmântul îngerului, pe care se observă ornamentele
- Foto 28.* Perețele de sud. Sub stratul albastru al hainei îngerului, se poate vedea desenul pregătit ocră.
- Foto 29.* Desenul pregătit a fost realizat cu o culoare obținută din pigment cu conținut de oxizi de fier, în strat foarte subțire, de aproximativ 20-30 de micrometri. Secțiune transversală microscopică.
- Foto 30.* Culoarea deschisă a carnației, detaliu de pe boltă.
- Foto 31.* Secțiune transversală, probă prelevată din culoarea carnației, care conține pigmenți roșii și galbeni doar în cantitate mică. Putem observa și stratul portocaliu al desenului pregătit.

- Foto 32.* Perețele nordic. Scena Învierii, probă din culoarea carnației, figura soldatului.
- Foto 33.* Proba provenită din culoarea carnației, secțiune transversală. Culoarea carnației conține mai mulți pigmenți și este mai colorată, decât culorile deschise și cele cu tentă gălbuie.
- Foto 34.* Boltă, fundal: azuritul s-a desprins și se vede stratul de culoare preliminar, gri.
- Foto 35.* Secțiune transversală observată la microscop: stratul de culoare preliminar de sub azurit este un amestec de var și cărbune de origine vegetală.
- Foto 36.* Ornament maro realizat cu șablon, pe fundal verde.
- Foto 37.* Secțiune transversală observată la microscop. Stratul de culoare din ornamentul maro conține oxizi de fier, iar sub acesta vedem un strat verde care conține granule de malachit sferulitic în stare nealterată.
- Foto 38.* Gura cheii de boltă a fost roșie, conform urmelor de culoare.
- Foto 39.* – 40. Analiză în lumină polarizată transmisă. Se observă granulele prismatice de cinabru. La polarizatori perpendiculari se manifestă birefrința puternică a cinabrului și culoarea proprie portocalie.
- Foto 40.* – 42. Probă prelevată din gura cheii de boltă, secțiunea transversală indică prezența pigmentilor
- de miniu și cinabru de culoare roșie aprinsă. Fotografie în luminescență, radiații UV, cu filtru BV, aceeași probă.*
- Foto 43.* Imagine realizată la SEM-EDX: alături de mercur (Hg) și sulf (S) – ce indică prezența cinabrului, vedem și plumb (Pb), element component al miniului.
- Foto 44.* Locul prelevării probei de pe nervura bolții.
- Foto 45.* Imagine la stereo-microscop: partea inferioară a probei este roșu-portocalie. Acesta este culoarea originală a miniului.
- Foto 46.* Preparat microscopic. Analiză prin PLM, în lumină transmisă, nicoli încrucișați: miniul se diferențiază după culoarea de interferență specifică, verde. În probă se găsesc oxizi de plumb galbeni.
- Foto 47.* Scena Bunavestirii: porumbelul aparent negru.
- Foto 48.* Secțiune transversală a probei prelevate din stratul de culoare al porumbelului: partea superioară a stratului pare brună, dedesubt se vede culoarea portocalie a desenului pregătit.
- Foto 49.* Pe imaginea SEM-EDX se disting bine în stratul superior granule mari de plumb, iar dedesubt stratul de desen pregătit cu conținut de oxid de fier.
- Foto 50.* Stratul de picură al aripilor porumbelului s-a desprins de suport pe suprafețe mari. Săgeata indică locul de prelevare a probei.
- Foto 51.* Stratigrafia stratului de culoare la proba prelevată din aripa porumbelului: în stratul inferior găsim

- pigmenți de azurit, deasupra un alb de plumb în stare încă nealterată, iar deasupra, plumbul înnegrit.
- Foto 52.* Prin analiza SEM-EDX s-a demonstrat conținutul de plumb și în stratul înnegrit.
- Foto 53.* Peretele nordic, veșmântul lui Iuda. Locul de prelevare a probei, din stratul gri (produs de alterare).
- Foto 54.* Secțiune transversală a probei prelevate din veșmântul lui Iuda: pe suprafață se vede crusta de săruri, care apare și în interiorul stratului, cauzând modificarea culorii și alterarea fizică.
- Foto 55.* Pe imaginea SEM-EDX materialele care conțin plumb apar mai deschise, iar sărurile mai închise. Sarea a fost identificată ca fiind sulfat de calciu, gips. Pe probă se observă efectele dăunătoare ale sărurilor.
- Foto 56.* Locul de prelevare a probei din mantia înnegrită de pe boltă.
- Foto 57.* Strat de culoare roșiatic, cu peliculă neagră superficială; grosimea stratului este de 30 μm. Analiza XRD arată că întregul strat se compune din: plattnerit (30%), calcit (35%), cuarț (20%), whewellit (5%). Înnegrirea este cauzată de oxidul de plumb, plattnerit.
- Foto 58.* Pe baza analizei EDX stratul inferior roșu conține oxid de fier, următorul strat cu conținut de plumb, preponderent, conține și granulele de mercur. Reflexia puternică a acestora atestă prezența cinabruului.
- Foto 59.* Ornament de șablon, cu alterare gradată, succesivă, în culori de negru-portocaliu-alb, pe fundal roșu.
- Foto 60.* Proba prelevată din partea înnegrită a ornamentului de șablon, secție transversală: peste stratul roșu, un strat brun, care cu ochiul liber pare înnegrit.
- Foto 61.* Rezultatul analizei SEM-EDX: stratul superior închis conține plumb, iar partea inferioară conține fier.
- Foto 62.* Fotografie în lumină naturală: banda decorativă are o culoare portocalie, palidă, gri spre negru.
- Foto 63.* Fotografie în luminescență UV: banda decorativă are o luminescență portocalie.
- Foto 64.* Grup de cristale aciculare, portocalii, mărimi între 10-20 μm, în lumină transmisă.
- Foto 65.* Grup de cristale aciculare, portocalii, mărimi între 10-20 μm, în lumină polarizată, nicoli încrucișați, prezintă birefringență.
- Foto 66.* Pe secțiunea transversală se pot observa cristale aciculare portocalii, pe stratul mai închis, brun.
- Foto 67.* Cristalele portocalii prezintă o luminescență ușoară.
- Foto 68.* Imagine SEM-EDX, structura stratului de cristale aciculare.
- Foto 69.* Frunzișul copacului, partea superioară transformată în brun.
- Foto 70.* Ornament verde situat deasupra ferestrei, transformată în maro.
- Foto 71.* Veșmântul lui Iosif, transformat în maro.
- Foto 72.* Secțiune transversală, proba prelevată din stratul de culoare desprins de suport; jos: desenul preliminar galben, deasupra: stratul verde transformat, în care încă se păstrează granule de malachit sferulitic.
- Foto 73.* Locul prelevării probei; strat pictural cu desprinderi sub formă de lamele de mari dimensiuni.
- Foto 74.* Imagine microscopică în lumină transmisă: granula de malachit sferulitic lângă granule transformate în brun.
- Foto 75.* Analiză în lumină polarizată cu nicoli încrucișați: granula de malachit sferulitic lângă granule transformate în brun.
- Foto 76.* Imagine de ansamblu a boltii: părțile transformate în brun sunt indicate cu săgeți.
- Foto 77.* Imagine de ansamblu a pereților: suprafețele transformate în brun, care original erau verzi, sunt caracteristice zonelor superioare; pe imagine sunt indicate cu săgeți. În zonele de mijloc observăm prezența unor nuanțe de verde remarcabile, care lipsesc din registrul inferior (sub 2 m).
- Foto 78.* Imagine de ansamblu, suprafețele de azurit, transformate în verde sunt indicate de săgeți.
- Foto 79.* Imagine de ansamblu, suprafețele de azurit, transformate în verde sunt indicate de săgeți.
- Foto 80.* Fundalul care original era albastru, s-a transformat în verde în jurul unei insulei de strat pictural distrus.
- Foto 81.* Culoarea azuritului s-a modificat în verde, datorită sărurilor solubilizate de umiditatea pătrunsă prin crăpături.
- Foto 82.* Sub efectul sărurilor, fundalul albastru s-a transformat în verde, iar veșmântul Fecioarei a devenit mai întunecat.
- Foto 83.* Pe boltă, azuritul s-a transformat în întregime.
- Foto 84.* Analiză la microscop a secțiunii transversale a probei, la care stratul original de albastru s-a transformat parțial în verde; procesul de alterare avansează din direcția suportului și a fondului întunecat, iar partea superioară a stratului conține încă pigmenți albaștri de azurit.
- Foto 85.* Peretele de nord-est, locul prelevării probei de pe suprafața pietrei.
- Foto 86.* Pe secțiune transversală, se observă particule albastre; câteva dintre acestea s-au transformat în cumengeit, clorură de cupru și plumb.
- Foto 87.* Folia de metal se desprinde lamelar de pe suprafața gloriei aurite.
- Foto 88.* Imagine realizată la stereomicroscop: partea inferioară a foliei de staniu are un luciu argintiu.
- Foto 89.* Secțiunea transversală a unui fragment de folie ondulată. În stratul inferior de staniu se văd pete maro.

<b>TABEL 1. SĂRURILE IDENTIFICATE ÎN PROBELE PRELEVATE DIN PICTURILE MURALE DIN MĂLÂNCRAV</b>							
Nr. probă	1.1.	1.2.	1.3.	1.A.	2.	2.A.	2.B.
Săruri	NaCO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O Na <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> ,SO <sub>4</sub> ) Ca(CO <sub>3</sub> )	NaCl Ca(CO <sub>3</sub> ) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCO <sub>3</sub> MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O Ca(CO <sub>3</sub> )	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub> NaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl KCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl KNO <sub>3</sub> KCl
Higroscopicitate	nu	nu	nu	ușoară	?	ușoară	nu
Nr. probă	3.	4.	5.	5.B.	6.	7.	8.
Săruri	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl CaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O Mg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> CaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl CaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl CaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> CaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> CaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl KCl
Higroscopicitate	da	ușoară	puternică	puternică	puternică	puternică	ușoară
Nr. probă	9.	10.	11.	12.	13.		
Săruri	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl CaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl CaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub> NaCl	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub>	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub>		
Higroscopicitate	puternică	da	ușoară	ușoară	nu		

Table 1. Salts identified in samples taken from the murals in Mălâncrav.

- Foto 90.* Secțiune transversală, imagine microscopică în luminescență UV. Se observă stratul inferior gros, de un ton închis, peste care un strat de adeziv cu luminescență puternică, care fixează folia subțire de aur și argint.
- Foto 91.* Marginea brună a unei stele desprinse de pe suprafață.
- Foto 92.* Secțiune transversală. Stratul inferior de staniu s-a transformat complet, căpătând o nuanță brună. La mijloc se identifică adezivul cu conținut de plumb, apoi foia subțire de aur

- Foto 93.* Urma, amprenta unei stele desprinse de pe suprafața bolții.
- Foto 94.* Analiză SEM-EDX: stratul inferior brun de pe secțiunea transversală conține staniu, stratul de adeziv conține plumb, iar folia subțire de pe suprafață conține aur și argint.
- Foto 95.* Starea de conservare a picturilor murale din Mălâncrav în aprilie, 2015.
- Foto 96.* Detaliu din reconstrucția digitală a cromaticii originale.

Traducere: Erzsébet Szász