

Analiza cu spectrometru portabil de fluorescență de raze X a pigmentilor mobilierului pictat de secol XVII-XIX din zona Sighișoara și Rupea

Contribuții la compoziția verdelui auripigment-indigo

András Morgós – István Sajó – Takeshi Minami

Începând cu mijlocul secolului al XVII-lea pictorii-tâmplari din Transilvania nu executau mobilier doar la comanda bisericilor, cu utilitate ecleziastică, ci printre comanditari și cumpărători întâlnim și persoane mai înstărite din mediul urban sau rural. În zona Sighișoara și Rupea au fost realizate și s-au păstrat poate cele mai frumoase și mai elaborate piese de mobilier pictat destinate utilizării laice. Pigmenții utilizați pentru cromatica a cinci asemenea obiecte de excepție, unice, provenind din această zonă, care sunt în proprietate personală, au fost analizați cu ajutorul unui aparat portabil de fluorescență de raze X (portable X-Ray Fluorescence, în prescurtare pXRF). Piese studiate au fost realizate în perioada dintre sfârșitul secolului al XVII-lea și începutul secolului al XIX-lea. Acești aproximativ 150 de ani reprezintă perioada de apogeu a picturii de mobilier săsesc și unguresc din zonă. Pe patru din cele cinci obiecte sunt pictate reprezentări deosebite, caracteristice acestei zone, ale unor cetăți/bisericici. Acest motiv se regăsește pe mobilierul pictat al mai multor biserici din zona Sighișoara și Rupea. Pe fiecare obiect s-a găsit un amestec deosebit și rar de pigmenți, așa-numitul verde auripigment-indigo, care va fi tratat în detaliu în cele ce urmează.

Piesele de tâmplărie studiate au fost astfel alese încât să reprezinte evoluția mobilierului laic, destinat utilizării în casele de locuit, respectiv apariția, apogeul și declinul acestuia. Obiectele alese reprezintă mai multe tipuri de mobilier pictat, un panou frontal de ladă cu motive florale mari (circa 1680-1720) și patru piese de mobilier cu cetate/biserică pictată: o armăroaie mică tip panou (1769), o armăroaie mare tip panou 180(3?), un cuier (din anii 1820) și o laviță (1836).

Utilizând un aparat portabil de fluorescență de raze X, s-au făcut măsurători asupra pigmentilor de pe suprafețele colorate ale acestor obiecte, rezultatele au fost interpretate

și corelate cu stratigrafiile realizate în locurile de măsurare.¹

Articolul are trei părți principale:

1. Prezentarea aparatelor portabile de fluorescență de raze X, caracteristicile aparatului și ale metodei, avantaje, dezavantaje și limite.
2. Analizele realizate pe cele cinci piese de mobilier pictat selectate: descrierea locurilor unde s-au făcut determinările, prezentarea rezultatelor măsurătorilor, grupate pe obiecte și culori, respectiv interpretarea rezultatelor analizelor.
3. Prezentarea celor mai semnificative surse istorice privind tehnica picturii, care tratează proprietățile și caracteristicile componentelor amestecului verde auripigment-indigo (auripigment, indigo și aditivi), identificat pe fiecare dintre obiecte, prezentarea acestor materiale, respectiv a preparării și îmbătrânirii verdelui indigo.

1. Aparatele de mână sau portabile de fluorescență de raze X

Aparatele portabile de fluorescență de raze X, din ce în ce mai răspândite în ultima perioadă, permit măsurarea compoziției elementale de pe suprafața obiectelor de patrimoniu în mod neinvaziv (fără prelevare de probe), nedistructiv, in situ, într-un timp de 1-3 minute. Tehnica pXRF se pretează pentru determinarea calitativă, în unele cazuri chiar cantitativă, a aproape tuturor elementelor chimice de la magneziu la uraniu. Excepție fac deci elementele H, Li, Na, Be, B, C, N, O, gazele nobile și elementele transuraneice. Metoda are o aplicabilitate limitată în determinarea elementelor Mg, Al, Si, P, S și Cl. Unele elemente pot

¹ Măsurătorile pXRF pe obiecte au fost realizate în anul 2011. Prezentul articol este versiunea redactată a prezentării făcute de autori la cea de-a XIX-a ediție a Conferinței de Perfecționare a Restauratorilor Transilvăneni (Odorheiu Secuiesc, 1 octombrie 2018).

fi determinate și la concentrații foarte mici (în urmă), în jur de 1 ppm (0,0001%) (fig. 1).

Destul de multe, dar nu toate, dintre elementele chimice prezente în pigmenții anorganici de pe obiectele pictate pot fi identificate prin pXRF. Metoda nu se pretează deloc pentru determinarea carbonului prezent în pigmenții organici sau în lianți, de asemenea, nu poate fi utilizată pentru studiul legăturilor dintre elementele chimice.

Dezvoltarea aparaturii și tehnologiei pXRF are un trecut de circa 40 de ani. În anii 1980 un asemenea aparat cântărea peste 10 kg, acum greutatea sa a scăzut sub 1 kg. Prețul comercial al aparatelor de analiză elementală pXRF este de la 35 la 50 de mii de USD, în funcție de dotarea sa de bază și de modelul de calibrare. Considerând numărul de analize care se pot realiza pe durata medie de viață a aparatului, costul unei analize este de ordinul câtorva dolari. În concluzie, tehnologia pXRF permite achiziția unui număr mare de date, statistic credibile, la un preț eficient.²

S-a conturat o practică pozitivă și una negativă legată de analizele pXRF. Poate fi considerat pozitiv faptul că numeroase instituții, firme și persoane particulare au achiziționat aparatul din ce în ce mai accesibil ca preț. Ele sunt din ce în ce mai des folosite la analiza patrimoniului cultural. Majoritatea instituțiilor importante de cultură, academice, facultăți și institute de cercetare din țările mai dezvoltate dețin pXRF și efectuează analize. O practică negativă răspândită este însă faptul că măsurătorile și interpretarea rezultatelor sunt făcute de una și aceeași persoană. Interpretarea spectrelor rezultate, respectiv trasarea în baza acestora a unor concluzii corecte și pertinente presupune cunoștințe temeinice legate de chimia materialului studiat, respectiv legate de materialele și tehnologiile de realizare a obiectului și tehnicile tradiționale. În lipsa acestora se poate ajunge la concluzii eronate, interpretări greșite și neînțelegeri. Analizele și interpretarea rezultatelor sunt activități specifice care vizează mai multe domenii ale științei, din acest motiv nu trebuie niciodată făcute de una și aceeași persoană, ci trebuie să fie o activitate de echipă, specialiștii diferitelor domenii conexe – chimist, fizician, restaurator, istoric de artă, etnograf, arheolog, istoric etc. – trebuie să conlucreze. Doar prin această activitate comună se va ajunge la concluzii și rezultate de încredere.

1.1. Caracteristicile generale ale metodei pXRF

- **Domeniu de detecție:** aparatele portabile XRF accesibile comercial au un domeniu de detecție care se limitează la determinarea elementelor cuprinse între magneziu și uraniu. Nu se pretează pentru analiza elementelor chimice cu un număr atomic mai mic decât cel al magneziului pentru că razele X mai moi, care caracterizează aceste elemente, sunt absorbite de stratul de aer dintre probă și detector.

- **Limita de detecție (LOD = Limit of Detection):** depinde de tipul de aparat și de condițiile de măsurare (scade cu prelungirea timpului de analiză). Este influențată de numărul atomic al elementului în cauză: este mai redusă în cazul elementelor cu număr atomic mai mic, de exemplu pentru Mg este în jur de 2-4%, în cazul elementelor cu limită de detecție medie – Al, Si, P, S, Cl – este de ordinul câtorva zecimi de procente, la cele cu număr atomic mai mare – Au, Pb, Hg – este mai bună, poate fi chiar 0,01%. Timpul mai lung de analiză îmbunătățește, în general, limita de detecție. Este de dorit repetarea analizelor folosind un timp mai lung de măsurare, mai ales dacă nu se dispune de calibrarea cea mai potrivită pentru compoziția pigmentului analizat.
- **Acuratețea măsurării:** aparatele portabile XRF utilizează un așa-zis spectrometru cu dispersie de energie de raze X (EDX), ceea ce este mai ușor, dar are o rezoluție mai mică, este mai puțin precis decât spectrometrul cu dispersie în lungime de undă (WDS) utilizat la aparatele fixe din laborator. În general, metoda se pretează la analize semicantitative. Precizia atinsă depinde de modul de calibrare selectat și setat pe aparat premergător analizei. Sunt mai multe asemenea moduri programate din fabricație în aparat, dintre care trebuie ales cel mai potrivit pentru suprafața/materialul analizat. Geometria suprafeței influențează, de asemenea, acuratețea măsurătorilor.
- **Spectrul rezultat:** provine din stratul superior al suprafeței/probei măsurate, din materialele în care poate pătrunde raza X și din profunzimea până la care poate pătrunde. Aparatul măsoară compoziția a câtorva zecimi de milimetri – profunzimea de penetrare depinde considerabil de densitatea probei și de numărul atomic al elementelor prezente. Măsurătoarea nu oferă informații referitoare la adâncimea de penetrare a razei, din acest motiv, de exemplu, în cazul analizei unui obiect cu mai multe straturi de culoare, sunt evidențiate concomitent nu doar elementele din stratul superior, ci și cele din straturile care sunt sub acesta. Acest lucru trebuie neapărat luat în considerare la interpretarea rezultatelor; deseori, este greu de specificat care ar fi, de fapt, stratul din care provine semnalul caracteristic al unui element.
- **Probleme de identificare a elementelor:** aparatele XRF portabile folosesc detectoare cu dispersie de energie, care derutează. Rezoluția lor energetică nu este prea bună, din acest motiv nu pot diferenția liniile spectrale caracteristice apropiate ale anumitor elemente. Datorită suprapunerii liniilor spectrale caracteristice se poate întâmpla ca atât măsurătoarea, cât și identificarea elementului să fie eronate. Din acest motiv, interpretarea spectrelor impune multă pricepere și experiență din partea utilizatorului.
- **Problema sulf-plumb:** dacă în punctul de măsurare sunt prezente concomitent sulfurul și plumbul, semnalul slab K caracteristic sulfurului se suprapune (coincide)

² Shugar – Mass 2012.

cu linia intensă M a plumbului, din acest motiv cele două elemente se pot confunda ușor la interpretare, și unul nu este observat în prezența celuilalt. Acest lucru se poate întâmpla, de exemplu, în cazul prezenței concomitente a gipsului și a albului de plumb. Pentru înlăturarea acestuia măsurătoarea în punctul cu pricina trebuie reluată cu timp mai lung (dublu sau triplu) de măsurare (vezi *Tabelul 1*, măsurătorile 513. și 514.).

Din cauza celor menționate mai sus, pe lângă analizele pXRF trebuie, uneori, realizate și alte analize. Acestea – cum ar fi determinările stratigrafice microscopice, difracția de raze X etc. – presupun, în general, prelevarea unor probe. Analizele pXRF sunt foarte bine completate de microscopia Raman.

1.2. Avantajele metodei

- pXRF nu necesită prelevare de probe, ceea ce este un avantaj semnificativ în cazul obiectelor de patrimoniu, mai ales atunci când prelevarea nu este permisă: de exemplu, vestigiile arheologice mici și valoroase, picturi de valoare deosebită etc. Trebuie specificat că uneori poate fi nevoie de o minimă pregătire a suprafeței, cum ar fi îndepărtarea unor depuneri masive sau a unor produși de coroziune.
- Datorită portabilității aparatului sunt posibile măsurători și analize in situ (*foto 1*), de exemplu, în muzee sau la săpături arheologice. Timpul de analiză este redus (de ordinul minutelor), din acest motiv, comparativ cu alte metode de analiză, pXRF are un cost eficient.
- pXRF poate fi utilizat aproape indiferent de dimensiunea obiectului. Se pretează în mod deosebit pentru determinarea materialelor anorganice de pe suprafața obiectelor (pigmenți, produși de coroziune, compoziția superficială a aliajelor obiectelor metalice etc.).
- Permite determinări calitative, uneori chiar și cantitative.
- Evidențiază elementele în urmă, motiv pentru care poate fi folosit pentru stabilirea locului de origine.

1.3. Dezavantaje și limite

- pXRF se poate utiliza doar pentru determinarea elementelor dintr-o structură cristalină, nu și pentru determinarea structurii cristaline, ceea ce se poate face cu difracție de raze X (XRD).
- pXRF nu poate diferenția izotopii aceluiasi element.
- pXRF nu poate diferenția ionii cu stări de oxidare diferite ale aceluiasi element. De exemplu, nu distinge Fe^{2+} de Fe^{3+} .
- Analiza obiectelor cu o suprafață potențial eterogenă poate fi problematică, de exemplu, în cazul prezenței unor cristale mari pe suprafață.
- Materialele foarte eterogene nu se prea pot studia cu pXRF. Analiza pXRF a obiectelor din mai multe stra-

turi suprapuse este posibilă doar în secțiune transversală.

- În unele amestecuri suprapunerea elementelor, precum în cazul prezenței simultane Fe/Co, duce la rezultate eronate pentru Co. În aceste situații, o calibrare adaptată la matrice poate fi de ajutor.

2. Analizele și interpretările realizate pe mobilierul pictat din zona Sighișoara și Rupea

Pigmenții a cinci obiecte de mobilier pictat, realizate de pictori-tâmplari provenind din zona Sighișoara și Rupea, din perioada dintre sfârșitul secolului al XVII-lea și începutul secolului al XIX-lea, au fost analizați în 2011 cu un aparat Thermo Niton XL3t pXRF setat pentru modul de calibrare TestAll Geo (*foto 1*).³ Această setare a fost în general corespunzătoare pentru măsurătorile realizate. În locurile de măsurare s-au analizat suprafețe cu un diametru de 8 mm. Obiectele nu au fost restaurate, cu excepția armăroaiei mari tip panou, datată 180(3?).

2.1. Observații generale pe parcursul măsurătorilor

Evidențierea sulfului

Determinarea utilizării gipsului ($CaSO_4$), cretei ($CaCO_3$) sau a varului în preparații, alburi sau amestecuri cu alb ridică probleme la analizele cu pXRF. Detectarea sulfului poate certifica prezența gipsului doar în lipsa unor pigmenți cu conținut de sulf, precum auripigmentul (As_2S_3) sau cinnabru (HgS), în punctul de măsurare. Cu ocazia studiului s-au efectuat 61 de măsurători; la 55 dintre acestea, aplicând un timp de măsurare de 60 secunde, sulful nu a putut fi evidențiat, având concentrația sub limita de detecție ($S < LOD$), însă în alte 6 locuri, ridicând timpul de măsurare la 120-150 secunde, sulful a fost detectabil (vezi *Tabelul 1*). Dacă măsurătoarea s-a realizat în același loc, mai întâi cu un timp mai scurt de analiză (panou frontal de ladă cu motive florale mari, 513., 62 s), apoi cu unul mai lung (514., 144 s) (vezi *Tabelul 1*), la prima măsurare s-a obținut $S < LOD$, apoi rezultatul pentru sulf a fost 0,4%. În locurile de măsurare de pe celelalte obiecte s-au aplicat, preponderent, timpi de măsurare în jur de 60 s, ceea ce s-a dovedit insuficient pentru determinarea sulfului. Acest lucru este clar acum, dar nu a fost în timpul campaniei de măsurare. În concluzie, rezultatul la aceste măsurători a fost $S < LOD$, deci, chiar dacă exista sulf în acele locuri, nu era detectabil.

Rezumând, se poate afirma că în cazul măsurătorilor cu durata în jur de 60 s, la setarea TestAll Geo, concentrația sulfului este sub limita de detecție a aparatului ($S < LOD$) chiar dacă sulful este prezent, în concentrații reduse, în locul de măsurare. Deci, prezența sulfului nu

³ Fabricat de Thermo Fischer Scientific, USA : <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/10131166#/10131166> (07.05.2020).

poate fi exclusă, în pofida semnalului $S < LOD$. Prezența gipsului este posibilă în preparații, albul sau culori deschise obținute prin amestecuri cu alb, în aceste zone ar trebui aplicat un timp de măsurare lung (150 s). Sulful intră în compoziția mai multor pigmenți semnificativi – cum ar fi auripigmentul (As_2S_3) și cinabrul (HgS) – așadar, timpul mai lung de măsurare se recomandă și atunci când se presupune prezența acestora.

Problema sulf-plumb

Precum s-a menționat și la începutul articolului, dacă în locul de măsurare sunt prezente împreună sulful și plumbul, linia spectrală caracteristică a sulfului se suprapune cu o linie spectrală a plumbului, din acest motiv determinarea simultană prin pXRF a celor două elemente este incertă. Și în acest caz poate fi de ajutor repetarea măsurătorii în același loc, cu prelungirea (dublarea sau triplarea) timpului de măsurare (vezi *Tabelul 1*, 513. și 514.).

Din experiența acumulată, am constatat că aplicând un timp mai lung de măsurare în punctele cu concentrație ridicată de sulf, se poate detecta o oarecare cantitate de plumb, dar nu este sigur că este reală concentrația determinată (vezi *Tabelul 1*).

Problema cinabrului

Cinabrul (HgS) s-a dovedit un pigment roșu frecvent utilizat pe obiectele pictate studiate și în perioada vizată. Dacă pXRF identifică mercur pe o suprafață colorată în roșu, acest lucru indică cu certitudine prezența cinabrului, însă tot aici ar trebui să fie detectat și sulful, fiind cealaltă componentă a cinabrului, dar acest lucru frecvent nu se întâmplă.

Tabel 1. Detectabilitatea sulfului prin pXRF în funcție de timpul de măsurare, prezența plumbului și setarea modului de calibrare a aparatului.

Cod măsurătoare	Timp de măsurare (s)	Conținut de sulf (%)	Conținut de plumb	Setare model calibrare Thermo Niton XL3t	Culoare
453.	122 s	9,8%	0,05%	Mining	Roșu – sulf detectabil
460.	98 s	4,6%	0,003%	TestAll Geo	Galben (auripigment) – sulf detectabil
479.	93 s	17,8%	0,2%	TestAll Geo	Preparație albă – sulf detectabil
481.	122 s	1,2%	0,9%	TestAll Geo	Preparație albă – sulf detectabil
513.	62 s	<LOD	0,008%	TestAll Geo	Vrej alb - sulful nu este detectabil
514. (analiză reluată în punctul 513.)	144 s	0,4%	0,008%	TestAll Geo	Reluând măsurătoarea în punctul 513., cu un timp mai lung de analiză, apare sulful
517.	144 s	<LOD	0,006%	TestAll Geo	Linie albă – Sulful nu este detectabil

plă. În punctele de măsurare bogate în cinabru, unde cu setarea TestAll Geo aparatul a detectat o cantitate mare de mercur (vezi măsurătorile 469-472. realizate pe armăroaia mică), pentru sulf a indicat $S < LOD$, deși sulful trebuia să fie prezent. Această setare este, deci, destul de puțin sensibilă pentru sulf. De remarcat că, conform rezultatelor analizei, în aceste puncte au fost determinate cantități considerabile de Hg, Pb, As și Ca. Problema apare, probabil, datorită prezenței simultane a acestor elemente, ceea ce poate duce la suprapuneri multiple ale liniilor spectrale, similar cu cele de la determinările plumb-sulf prezentate anterior. În cazul cinabrului s-a testat diferența de sensibilitate indusă de selectarea modului de calibrare Mining sau TestAll Geo. Calibrarea TestAll Geo a evidențiat o cantitate mare de mercur, dar pentru sulf a indicat $S < LOD$. Calibrarea Mining nu a detectat mercur, dar a semnalat o cantitate mare de sulf. În baza acestor teste se pare că modul de calibrare TestAll Geo este mai sensibil pentru mercur, până ce modul Mining este mai sensibil pentru sulf.

2.2. Locurile de măsurare, elementele determinate, respectiv descrierea și evaluarea detaliată a pigmentilor presupuși

În cele ce urmează se vor prezenta rezultatele obținute pe piesele de mobilier studiate prin măsurătorile realizate cu aparatul pXRF Thermo Niton XL3t, setat pe modul de calibrare TestAll Geo. Se va face descrierea detaliată a locurilor de măsurare selectate după culorile vizibile, se va prezenta stratigrafia, se vor menționa duratele analizelor, principalele elemente identificate și concentrația acestora, respectiv pigmentii presupuși (subcapitolele 2.2.1.-2.2.5.). Rezultatele se vor prezenta și sintetic, sub forma unui tabel, ce permite o vedere de ansamblu (vezi *Tabelul 2*). În acesta, codul măsurătorului nu este un număr

ascendent; pentru o mai bună înțelegere, rezultatele au fost grupate după locul de măsurare.

În cele ce urmează vom numi preparație stratul albicios (cu caracter de gesso), conținând preponderent gips, cretă sau var și liant (preponderent clei), aplicat direct pe lemn, și vom numi culoare de fond stratul, în general, colorat, aplicat direct pe lemn sau peste stratul de preparație, care se găsește mai ales în câmpul sau în chenarul picturii. Prescurtarea GsC/V se va folosi pentru gips sau cretă/var, semnul întrebării (?) semnaleză incertitudine, cel al adunării (+) un adaos. Cifrele reprezintă codul măsurătorii.

2.2.1. Panou frontal de ladă cu motive florale mari, nedatat, 1680-1720

Analizele pXRF au fost realizate pe suprafața nerestaurată, nevernisată a panoului frontal de ladă cu motive florale mari (foto 2).

Preparație: nu este, stratul de culoare s-a aplicat direct pe lemn.

Culoarea de fond a câmpurilor și a chenarului: pictura a fost aplicată direct pe lemn. Chenarul albastru-verzui din jurul celor două câmpuri (vezi detaliat la 519.): amestec de *auripigment* (As_2O_3) + *albastru organic* (*indigo*?). Culoarea de fond roșu-închis a celor două câmpuri (vezi detaliat la 515.): *ocru roșu închis* (oxid roșu de fier). Peste acesta au fost pictate motivele florale și alte motive.

Situația GsC/V (gips sau cretă/var):

Sulfurul a fost identificat cu succes în două zone cu alb de pe obiect (514., 517.), utilizând un timp mai lung de măsurare (144 s). În toate celelalte locuri de măsurare, unde s-a utilizat un timp mai scurt (cca 60 s), a rezultat S<LOD, însă calciul a fost prezent în cantitate mare, din acest motiv se presupune că GsC/V este mai degrabă gips, decât cretă/var (vezi. 2.1. Evidențierea sulfurului).

Roșu

511. Lalea roșie, în colțul superior drept al câmpului ocru roșu închis din dreapta. Tonalitatea este similară cu 516. (timp de măsurare 60 s): *roșu miniu* (4,4% Pb) + *auripigment* (1% As) + *ocru roșu* (oxid roșu de fier) (1% Fe) + GsC/V (2,8% Ca, S<LOD), probabil *gips* (vezi 514., 517.). O parte din fierul determinat provine, probabil, din ocru roșu adăugat la roșul miniu și auripigment pentru închiderea culorii, respectiv din ocru roșu aplicat ca culoare de fond. S-a mai determinat: 0,01% Hg, deci cinabru a fost prezent într-o foarte mică măsură.

În concluzie: roșu miniu + auripigment + ocru roșu(?) (oxid roșu de fier) + GsC/V, probabil gips.

516. Cerc roșu cu inel alb, deasupra colțului stânga sus al câmpului mare din dreapta, pe chenarul albastru-verzui. O tonalitate asemănătoare cu 511. (timp de măsurare 61 s): *miniu* (2,6% Pb) + *auripigment* (2,6% As) în adaos cu GsC/V (9,3% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 514., 517.) + puțin *ocru roșu* (0,2% Fe).

În acest caz, nu avem fond ocru roșu ca și în cazul locului de măsurare 511., deci a fost, probabil, adăugat la culoarea roșie.

În concluzie: auripigment + miniu + GsC/V, probabil gips + puțin ocru roșu.

515. Culoarea de fond brun-roșiatic închis a câmpului din dreapta (timp de măsurare 60 s): *ocru roșu închis* (oxid roșu de fier) (1,3% Fe) + GsC/V (1,3% Ca, S<LOD), probabil *gips* (vezi 514., 517.). S-a mai măsurat: Hg<LOD, 0,006% Pb.

În concluzie: ocru roșu închis (oxid roșu de fier) + GsC/V, probabil gips.

Galben

512. Laleaua mare brun-gălbui în centrul câmpului din dreapta, peste un fond ocru-roșu închis (timp de măsurare 62 s): *auripigment* (1,6% As) + *galben(?)* sau *ocru roșu* (1,5% Fe), o parte din fierul măsurat poate proveni și din fondul ocru-roșu închis de sub lalea (oxid roșu de fier) + GsC/V (1,5% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 514., 517.).

În concluzie: auripigment + ocru-galben sau roșu + GsC/V, probabil gips.

Alb

513. Vrej alb pe fondul brun roșiatic închis, în dreapta centrului lalelei mari din centrul câmpului mare dreapta (timp de măsurare 62 s): GsC/V (9,4% Ca, S<LOD), peste ocru roșu închis (oxid roșu de fier) (0,8% Fe). Cu acest timp de măsurare sulfurul nu a putut fi evidențiat, dar în același loc a fost evidențiat cu un timp mai lung de măsurare (144s), deci pigmentul alb este *gips* (vezi 514.). S-a mai determinat: 0,1% Ti.

În concluzie: În baza măsurării inițiale GsC/V, respectiv gips în urma măsurării cu timp mai lung.

514. Vrej alb în locul 513. reluând măsurătoarea cu timp mai lung (timp de măsurare 144 s): sulfurul este evidențiat, deci *gips* (9,5% Ca și 0,4% S) + *cuarț* (nisip, diatomit, SiO_2) (0,7% Si), peste fondul ocru roșu închis (oxid roșu de fier) (0,8% Fe). S-a mai determinat: 0,1% Ti.

În concluzie: gips + cuarț (nisip, diatomit).

517. Liniatură albă, care desparte câmpul mare brun roșiatic închis de chenarul verzui, în colțul stânga sus al câmpului brun roșiatic dreapta (timp de măsurare 144 s): măsurând cu timp mai lung pentru sulf: *gips* (7,5% Ca, 0,9% S) + *cuarț* (SiO_2 : nisip sau diatomit) (1,0% Si). Datorită suprafeței de măsurare cu diametrul de 8 mm, aparatul a înregistrat, probabil, datele atât din câmpul brun roșiatic închis cât și din chenarul verzui (0,2% Fe, 0,5% As). S-a mai determinat: 0,1% Ti.

În concluzie: gips + cuarț (nisip, diatomit).

Albastru verzui

519. Fond albastru verzui (strat subțire, decolorat), aplicat direct pe lemn, chenarul gros al celor două câmpuri mari de pe frontonul lăzii (timp de măsurare 62 s): *auripigment* (0,6% As) + *albastru organic (indigo?)* + adăugat în amestec *GsC/V* (1,1% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 514., 517.). Valorile măsurate 0,01% Pb și 0,1% Fe reprezintă, probabil, impurități.

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + pigment alb ca fixator/umplutură: *GsC/V*, probabil gips.

Negru

518. Frunză neagră pe chenarul albastru-verzui (519.) (timp de măsurare 61 s): pictat cu o culoare pe bază de negru de carbon, care nu are semnal la pXRF. Dedesubt: auripigment (0,6% As) și albastru organic (indigo?) (vezi 519.), pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (1,4% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 514., 517.). S-a mai determinat: 0,3% Fe.

În concluzie: negru de carbon + gips(?), eventual magnetit(?) (Fe_3O_4).

2.2.2. Armăroaie mică tip panou cu reprezentare de cetate/biserică, datat 1769

Analizele pXRF au fost realizate înainte de restaurare, pe suprafață cu un vernis îmbătrânit, întunecat (*foto 3*).

Preparație: fără, pictura a fost aplicată direct pe lemn.

Culoarea de fond a câmpurilor și a chenarelor: fondul este aplicat direct pe lemn, peste acesta s-au pictat decorațiile. Albastru-verzui (auripigment + albastru organic (indigo?) (+ alb de plumb adăugat la indigo ca material de acoperire și pigment alb ca fixator/umplutură *GsC/V*) (vezi 475., 477., 487.).

Situația *GsC/V* (gips sau cretă/var): în două locuri de măsurare de pe frontonul armăroaiei (479., 481.) aplicând un timp mai lung de măsurare (93 s, 122 s) sulful a fost evidențiat în culoarea albă, din acest motiv îl considerăm ca fiind prezent și în locurile unde s-a folosit un timp mai scurt de măsurare (cca 60 s) și s-a identificat calciu, deși aparatul indica valoarea S<LOD pentru sulf.

Roșu

468. Roșu, nivelul inferior al acoperișului turnului din caseta inferioară (timp de măsurare 63 s): *miniu* (2,4% Pb) + *auripigment* (1% As, 0,1% S) + *GsC/V* (3,5% Ca, 0,1% S), probabil gips (vezi 479., 481.). Acesta din urmă a fost ori adăugat, ori provine din culoarea de fond. De remarcat că $\text{Hg}<\text{LOD}$, deci nu avem cinabru în roșu, deși cinabrul este prezent în cantități mari în ambele culori roșu din caseta superioară.

În concluzie: miniu + auripigment + gips(?).

470. Roșu de pe acoperișul turnului din caseta superioară a ușii, lângă balama (timp de măsurare 62 s): *cinabru* (7% Hg, S<LOD) + *miniu* (1,5% Pb) + *auripigment* (0,6% As) + *GsC/V*, probabil gips (vezi 479., 481.) (2,8% Ca, S<LOD), de o parte adăugat culorii roșu, de altă parte provenind din culoarea albă de fond.

În concluzie: cinabru + miniu + puțin auripigment + gips(?).

471. Roșu din partea superioară a acoperișului turnului, în câmpul superior al ușii (timp de măsurare 61 s): *cinabru* (3,1% Hg, S<LOD) (timpul de măsurare a fost, probabil, prea scurt) + *miniu* (1,4% Pb) + *auripigment* (0,4% As) + *GsC/V* (2,9% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.), de o parte adăugat culorii roșu, de altă parte provenind din culoarea de albă fond.

În concluzie: cinabru + miniu + auripigment + gips(?).

469. Garaofă roșie, în colțul inferior stâng al frontonului (timp de măsurare 62 s): *cinabru* (7,0% Hg) + puțin *miniu* (0,9% Pb) + puțin *auripigment* (0,4% As) + pigment alb *GsC/V* (3,8% Ca, S<LOD) probabil gips (vezi 479., 481.), de o parte adăugat culorii roșu, de altă parte provenind din culoarea de fond albastru-verzui (475., 477., 487.). În această zonă nu este fond alb peste lemn. Sulful, ca element component în cinabru, auripigment și gips, nu a fost, probabil, evidențiat datorită timpului scurt de măsurare.

În concluzie: cinabru + puțin miniu + puțin auripigment + pigment alb: gips(?).

472. Roșu pe profilatura superioară a frontonului armăroaiei, între cele două cuie de lemn pentru canceie din partea dreaptă. Culoarea roșie are două straturi (de nuanțe apropiate). Stratul inferior (culoarea de fond) este un roșu portocaliu, mai deschis, acesta conține, probabil, mai mult miniu. Peste acesta s-a aplicat o marmorare cu un roșu aprins, care conține, probabil, mai mult cinabru (timp de măsurare 61 s): *cinabru* (0,9% Hg) + *miniu* (1,8% Pb) + *auripigment* (0,5% As) + pigment alb *GsC/V* (4,0% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.). Având în vedere că în această zonă nu s-a aplicat un fond alb peste lemn, *GsC/V* a fost adăugat la alți pigmenți.

În concluzie: cinabru + miniu + auripigment + gips(?).

474. Fond roșu (deschis, roșu portocaliu pal) pe profilul lateral din dreapta (timp de măsurare 61 s): *miniu* (2,9% Pb) + *auripigment* (0,6% As, S<LOD) + *GsC/V* (4% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.). Pe profil nu se observă alt strat peste lemn, deci gipsul(?) a fost, probabil, amestecat cu roșu pentru deschiderea nuanței. S-a mai determinat: 0,03% Hg, dar având în vedere cantitatea foarte mică determinată, se presupune că nu s-a adăugat cinabru la culoarea din această zonă mai puțin vizibilă, pe profilul de pe laterala armăroaiei, ci s-a folosit miniul, mult mai ieftin.

În concluzie: miniu + auripigment + gips(?).

Albastru-verzui

487. Albastru-verzui, culoarea de fond a frontonului, deasupra garoafei din colțul dreapta sus. Frontonul nu are preparație sau culoare de fond albă, fondul albastru-verzui a fost aplicat direct peste lemn, iar peste acestea s-au pictat motivele decorative (timp de măsurare 61 s): *auripigment* (0,3% As) + *albastru organic (indigo?)* + alb de plumb adăugat pentru creșterea puterii de acoperire (0,9% Pb) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (6,9% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.).

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + alb de plumb adăugat pentru acoperire + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: gips(?).

475. Albastru-verzui, culoarea de fond a frontonului lângă floarea galbenă deteriorată, (timp de măsurare 61 s): *auripigment* (0,8% As) + *albastru organic (indigo?)* + *alb de plumb* adăugat pentru creșterea puterii de acoperire (1,3% Pb) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (6,1% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.).

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + alb de plumb adăugat pentru acoperire + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: gips(?).

477. Albastru-verzui, culoarea de fond a frontonului, în colțul dreapta sus al armăroaiei (timp de măsurare 62 s): *auripigment* (0,3% As) + *albastru organic (indigo?)* + *alb de plumb* adăugat pentru creșterea puterii de acoperire (0,6% Pb) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (5,4% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.).

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + alb de plumb adăugat pentru acoperire + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: gips(?).

476. Frunză albastru-verzui, în colțul stânga sus al armăroaiei. Elementul decorativ are o parte mai deschisă și una mai închisă. Zona mai deschisă este mai deschisă chiar decât fondul armăroaiei (vezi 475.), în timp ce zona mai închisă este mult mai închisă decât culoarea de fond, aproape de verde negricios. Măsurătoarea a fost realizată pe zona mai deschisă (timp de măsurare 61 s): *auripigment* (1,3% As) + *albastru organic (indigo?)* + *alb de plumb* adăugat pentru creșterea puterii de acoperire (0,7% Pb) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (2,9% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.).

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + alb de plumb adăugat pentru acoperire + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: gips(?).

Alb

479. Resturi din fondul alb pe partea stângă a cadrului deteriorat al ușii (timp de măsurare 93 s): *fond cu gips* (6,8% Ca și 17,8% S) + *alb de plumb* (0,2% Pb).

În concluzie: gips + o cantitate mică de alb de plumb.

480. Resturi din fondul alb pe bagheta din mijloc, care desparte cele două uși, acoperită cu depuneri de culoare închisă, aproape negre (timp de măsurare 61 s): *GsC/V* (7,3% Ca, S<LOD). Altele: *alb de plumb* (0,3% Pb).

În concluzie: *GsC/V*, dar pe baza 479. și 481. mai degrabă gips + puțin alb de plumb.

481. Rest din culoarea de fond albă, pe mijlocul bageții care desparte cele două câmpuri ale ușii (zonă identică cu 480., dar cu un timp mai lung de măsurare) (timp de măsurare 122 s): *gips* (4,7% Ca și 1,2% S) + *cuarț (nisip)* (1,6% Si) + *alb de plumb(?)* (0,9% Pb). Altele: 0,2% As, 0,4% Fe, probabil din resturile stratului de pictură degradat.

În concluzie: gips + cuarț (nisip, diatomit) + alb de plumb.

483. Lăcrămioară albă (gălbuie), peste culoarea de fond albastru-verzui, în colțul inferior dreapta al frontonului armăroaiei (timp de măsurare: 62 s): mult *GsC/V* (10,1% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.) + mult *alb de plumb* (4,3% Pb). În sau sub strat: auripigment (0,9% As).

În concluzie: mult *GsC/V*, probabil gips pe baza 479. și 481. + mult alb de plumb.

484. Frunza albă de vrej (gălbuie) ascendentă, asemănătoare unei săgeți, pe partea din mijloc a planșei inferioare a frontonului, în dreapta fâșiei roșii. Este o zonă în care răzbate fondul albastru-verzui (timp de măsurare: 61 s), probabil că este fondul albastru-verzui deschis cu pigment alb și îngălbenit cu auripigment: *GsC/V* (3,9% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.) + *auripigment* (1,2% As) + *alb de plumb* (1,1% Pb). Compară cu 476.

În concluzie: fond albastru-verzui + pigment alb: alb de plumb + *GsC/V* gips(?) + auripigment.

478. Alb în câmpul inferior al ușii, deasupra bisericii (peste care un cer albastru-verzui degradat), pe alocuri uzat până la culoarea de fond albă a ușii (timp de măsurare 62 s): *GsC/V* (8,8% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.) + *alb de plumb* (0,8% Pb) + puțin *auripigment* (0,2% As) + *albastru organic(indigo)* fixat cu un pigment alb.

În concluzie: peste un fond cu gips (vezi 479.: gips + puțin alb de plumb) cer albastru-verzui, culoare similară cu culoarea de fond (vezi 487.: auripigment + albastru organic (indigo?) + alb de plumb adăugat ca material de acoperire + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* gips(?).

Brun

485. Brun, mijlocul margaretei, aplicat prin laviu, pe frontonul armăroaiei, în dreapta ușii (timp de măsurare 63 s): *umbră arsă* (0,2% Fe). Din margareta de mai jos și fondul albastru-verzui: *auripigment* (3,6% As), *GsC/V* (3,6% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479., 481.), alb de plumb sau miniu (0,9% Pb), cinabru (0,6% Hg, S<LOD).

În concluzie: umbră arsă.

486. Brun, mijlocul trandafirului galben, aplicat prin laviu, în dreapta uși (timp de măsurare 61 s): *umbră arsă* (0,1% Fe). Din trandafirul galben de mai jos și fondul albastru-verzui: *auripigment* (0,8% As), *GsC/V* (4,7% Ca, S<LOD), probabil gips (vezi 479.,481.), *alb de plumb* (3,9% Pb).

În concluzie: umbră arsă.

2.2.3. Armăroaie mare tip panou cu reprezentare de cetate/biserică, 180(3?)

Măsurătorile pXRF pe armăroaia de la începutul anilor 1800 au fost efectuate după restaurarea obiectului (*foto 4*). Aceasta poate fi o explicație plauzibilă pentru prezența titanului. Dioxidul de titan, TiO₂, sintetic, apare doar la începutul anilor 1900; utilizarea TiO₂ natural ca pigment înainte de această dată nu poate fi exclusă, dar este foarte rară. Pigmentul natural și cel sintetic se pot distinge cel mai ușor prin difracție de raze X (XRD). Pentru clarificarea în detaliu a problemei titanului vezi 2.4.

Preparație: fără, pictura a fost aplicată direct pe lemn. În fiecare loc de măsurare a fost determinat 1-8% Ca, diferitele culori au fost, probabil, amestecate cu gips sau cretă/var.

Culoarea fondului și a câmpurilor: un strat verde (albăstrui) a fost aplicat direct pe lemn drept culoare de fond și peste acesta s-au pictat motivele decorative. Componentele culorii de fond: *auripigment* + *albastru organic* (indigo?) + *alb de plumb* adăugat ca material de acoperire, respectiv pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (vezi 493.). Pe acest obiect, cele două câmpuri superioare, cu decorație florală, fondul roșu-carne: roșu (cinabru și miniu) + *GsC/V* (vezi 490.). Cele două câmpuri inferioare, decorate cu fructe, au un fond ocru roșu închis (oxid roșu de fier) (vezi 491.). În toate locurile unde s-au făcut determinări s-a folosit un timp de măsurare în jur de 60 s, din acest motiv în locurile unde S<LOD, considerăm că rezultatele nu sunt de încredere, și prezența sulfului în aceste locuri nu este exclusă.

Situația GsC/V (gips sau cretă/var): cu un timp de măsurare de circa 60 s sulful nu s-a putut determina (S<LOD), determinări cu un timp mai lung (peste 100 s) nu au fost făcute pe acest obiect, din acest motiv nu se poate afirma cu siguranță că *GsC/V* ar putea fi gips.

Roșu

488. Roșu, pe acoperișul turlei bisericii, dedesubt un cer roz, marmorat (timp de măsurare: 65 s): *cinabru* (1,5% Hg), + *GsC/V* (1,3% Ca, S<LOD) + *miniu* (0,2% Pb). S-a mai determinat: 0,4% Ti.

În concluzie: cinabru + miniu + *GsC/V* + *auripigment* (0,08% As, nesemnificativ).

489. Roșu, pe profilul interior al ramei ușii (timp de măsurare 62 s): *cinabru* (0,9% Hg) + *miniu* (1,1% Pb) + *GsC/V* (1,5% Ca, S<LOD) + *auripigment* (0,3% As).

În concluzie: cinabru + miniu + *auripigment* + miniu + *GsC/V*.

492. Roșu, din decorația cvasi-triunghiulară, marmorată a profilului arcuit, gros, așezat deasupra raftului superior, aplicat peste un strat roșu mai deschis (timp de măsurare: 62 s): *cinabru* (1,2% Hg) + *miniu* (0,07% Pb) + *GsC/V* (3,2% Ca, S<LOD) + *auripigment* (0,03% As). S-a mai determinat: 0,3% Ti. Miniul și *auripigmentul* prezente în cantitate nesemnificativă.

În concluzie: cinabru + *GsC/V*.

490. Roșu-carne, culoarea de fond a celor două câmpuri cu flori, în dreapta monogramei „K” (timp de măsurare: 61 s): amestec de roșu + alb: *cinabru* (0,3% Hg) + *miniu* (0,2% Pb) + mult *GsC/V* (5,7% Ca, S<LOD). Puțin *auripigment* (0,07% As).

În concluzie: cinabru + miniu + mult *GsC/V*.

491. Roșu-brun închis, culoarea de fond a celor două câmpuri cu fructe (timp de măsurare: 61 s): *ocru roșu închis* (oxid roșu de fier) (1,7% Fe) + *GsC/V* (1% Ca, S<LOD).

În concluzie: ocru roșu închis (oxid roșu de fier) + *GsC/V*.

Galben

499. Floare galbenă peste fondul brun-roșu în câmpul cu fructe din dreapta (timp de măsurare: 60 s): *auripigment* (1,6% As). Dedesubt un strat ocru roșu închis (1,0% Fe) + *GsC/V* (1,9% Ca, S<LOD).

În concluzie: *auripigment* + *GsC/V*.

Alb

502. Alb, fondul câmpului cu rozetă din stânga, cu chenar albastru (timp de măsurare: 30 s): 0,2% Pb, 1,9% Ti *alb de titan natural sau sintetic* (TiO₂). Datorită timpului scurt de măsurare calciul nu a putut fi evidențiat. Albul de titan sintetic este comercializat doar de la începutul anilor 1900, înainte de această dată putea fi doar natural. Pentru a decide dacă pigmentul este natural sau sintetic ar fi necesare determinări prin difracție de raze X (XRD).

În concluzie: alb de titan + *GsC/V* (vezi 503.).

503. Câmp alb, (în același loc ca 502., dar cu timpul de măsurare: 62 s): *GsC/V* (5,1% Ca, S<LOD), în acest caz Ca a fost detectat în cantitate semnificativă + *alb de titan natural(?)* (TiO₂) (1,3% Ti), + *alb de plumb* (0,2% Pb).

În concluzie: alb de titan natural(?) + *GsC/V* + alb de plumb(?).

504. Lăcrămioară albă în câmpul cu monograma „J” (timp de măsurare: 61 s): *alb de titan* (1,1% Ti). Dedesubt roșu-carne (vezi 490.). Amestec de roșu + alb, cinabru (0,3% Hg) și alb de plumb sau miniu (0,8% Pb) + *GsC/V* (3,9% Ca). S-a mai determinat: 0,2% As.

În concluzie: alb de titan + *GsC/V* + alb de plumb.

Albastru-verzui

493. Verde-albăstrui, culoarea de fond a armăroai-ei, deasupra ușii (timp de măsurare: 62 s): *auripigment* (0,8% As) + *albastru organic (indigo?)* + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (1,2% Ca, S<LOD).

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: gips sau cretă/var.

494. Verde-albăstrui, pe partea laterală a armăroaiei (timp de măsurare: 62 s): *auripigment* (0,6% As) + *albastru organic (indigo?)* + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (6% Ca, S<LOD), respectiv 0,3% Ti.

În concluzie: auripigment + albastru organic (pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: gips sau cretă/var.

495. Verde-albăstrui, în frunza verde închis (timp de măsurare: 61 s): *auripigment* (0,2% As) + *albastru organic (indigo?)* + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (8% Ca, S<LOD). Dedesubt și de jur împrejur roșu-carne (amestec de roșu + alb: cinabru (0,2% Hg, S<LOD?) și miniu (0,3% Pb) + *GsC/V* (8% Ca, S<LOD)). De remarcat că, față de această probă, conținutul de plumb în cele două culori verzi (albăstrui) (vezi 493., 494.) este neglijabil.

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + alb de plumb adăugat ca material de acoperire + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: gips sau cretă/var.

Brun

500. Nuanțare subfire brun în trandafirul alb-gălbui, pe alocuri răzbate culoarea de fond roșu-carne (vezi 490.) (timp de măsurare: 62 s): culoare organică, dedesubt trandafirul gălbui (auripigment 0,2% As, *GsC/V* 2,4% Ca) și fondul roșu-carne: (0,2% Hg cinabru, 0,6% Pb miniu). S-a mai determinat 1% Ti.

În concluzie: brun organic(?).

501. Nuanțarea brun peste bobocul galben (timp de măsurare: 60 s): *brun organic?* Dedesubt trandafir galben (auripigment 0,2% As, *GsC/V* 4,1% Ca) și fondul roșu-carne: (0,2% Hg cinabru, 0,6% Pb miniu). S-a mai determinat 0,9% Ti.

În concluzie: brun organic(?).

Negru

498.

Negru, din monograma „J” (timp de măsurare: 61 s): carbonul nu are semnal pXRF, dar nu a fost detectat nici un alt element, deci *negru de carbon* (negru de fum, negru de lampă).

2.2.4. Cuier cu reprezentare de cetate/biserică, realizat în anii 1820

Măsurătorile pXRF au fost realizate pe obiectul neres-taurat, pe care se observă insular resturi de vernis (*foto 5-6*). Cifrele datării au fost pictate între diferitele câmpuri, partea pe care a fost pictată ultima cifră a fost tăiată mai demult.

Preparație: fără, pictura a fost aplicată direct pe lemn.

Culoarea de fond a câmpurilor și a chenarelor: (vezi 461., 463.) auripigment + albastru organic (indigo?) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V*. Pictura cuierului este compusă pe cinci câmpuri (de la stânga la dreapta): 1. Flori pe fundal negricios, 2. Fructe pe fond alb, 3. Reprezentare cetate/biserică pe fond alb, cu cer în benzi roșu și verde-albăstrui, 4. Flori pe fundal negricios, 5. Reprezentare cetate/biserică pe fond alb, cu cer în benzi roșu și verde-albăstrui. Din ambele capete ale cuierului s-a tăiat o bucată la un moment dat.

Situația GsC/V (gips sau cretă/var): Elementul comun al gipsului, cretei și varului este calciul. În mai toate locurile de măsurare s-au determinat câteva procente de calciu, pe alocuri chiar cantități mai mari. Dintre cele trei substanțe menționate, gipsul poate fi identificat dacă în aceste locuri de măsurare se determină și sulf, cu condiția să nu existe alt pigment cu conținut de sulf în stratul de culoare.

Măsurarea pigmentul alb s-a făcut doar într-un loc (466.) cu un timp mai scurt de măsurare (62 s) și în acest loc nu s-a identificat sulf. Un timp mai lung de măsurare (peste 90 s) a fost utilizat în patru locuri, în două dintre acestea s-a determinat sulf (453. culoarea roșie: 9,8% S și 460. culoarea galbenă: 4,6% S). Pigmenții identificați în aceste două locuri, cinabru și auripigmentul, sunt pigmenți cu conținut de sulf, deci semnalul sulfului provine de la aceștia. Cantitatea mai mare de calciu și sulf determinate poate fi un indiciu pentru utilizarea unui pigment alb la deschiderea culorilor, cum a fost, probabil, cazul și la cinabru și auripigment. În celelalte două locuri de măsurare: 456. (galben) și 465. (albastru) nu s-a determinat sulf, în pofida timpului lung de măsurare.

În baza rezultatelor obținute la măsurătorile efectuate pe cuier nu se poate concludere cert sursa exactă a sulfului, respectiv dacă materialul utilizat pentru culoarea/pigmentul alb a fost gips, cretă sau var. Din acest motiv rezultatul s-a notat cu *GsC/V*. (vezi și 2.1. Determinarea sulfului).

Roșu

454. Roșu, jumătatea roșie a pereii în câmpul 2. cu fond alb (timp de măsurare: 61 s), cu setarea TestAll Geo: *cinabru* (3,2% Hg), galbenul din stratul inferior *auripigment* (0,4% As). Alte elemente: 0,06% Fe, *GsC/V* (2% Ca, S<LOD) și 0,03% Pb.

În concluzie: cinabru + *GsC/V* care răzbate din fond sau a fost adăugat la cinabru.

453. Roșu, din vârful turnului în câmpul 3. peste benzile roșu și verde-albăstrui ale cerului. Culoarea și tonalitatea sunt similare cu 454., din acest motiv la 453. se presupune prezența cinabruului. Setarea utilizată în locul 453. a fost diferită, s-a utilizat setarea Mining (timp de măsurare: 122 s): în aceste condiții mercurul din cinabru nu a fost determinat, s-a detectat însă o cantitate mare de sulf (9,8% S, care poate proveni din gips și din cinabru). Fondul alb de sub culoarea roșu: gips + cuarț (nisip, diatomit) (3,3% Ca, 1,0% Si).

În concluzie: cinabru + GsC/V care răzbate din fond sau a fost adăugat la cinabru + cuarț (nisip, diatomit).

Galben

455. Galben, cealaltă jumătate a pereii din câmpul 2. cu fructe, pe fond alb (timp de măsurare: 63 s): *auripigment* (1,2% As), iar fondul alb de dedesubt GsC/V. O parte a albului poate fi adăugat la auripigment: 5,6% Ca, S<LOD. *În concluzie:* auripigment + GsC/V.

456. Galben, din lălea în câmpul 1. cu fond negru (timp de măsurare: 93 s): *auripigment* (1,7% As) + GsC/V adăugat (5,9% Ca, S<LOD), din stratul de fond negru (0,8% Fe, magnetit, Fe₃O₄).

În concluzie: auripigment + GsC/V.

460. Galben, din lălelele îngemănate din capătul stâng, tăiat al cuierului, peste chenarul verde-albăstrui (timp de măsurare: 98 s): *auripigment* (2,2% As, o parte din auripigmentul folosit la lălea, o altă parte din cel adăugat la verdele-albăstrui) + GsC/V (3,8% Ca, 4,6% S, prezent, de asemenea în ambele straturi). Cuarțul (nisip, diatomit) (0,5% Si) este prezent, probabil, doar în stratul verde-albăstrui. Sulfurul prezent într-o cantitate remarcabilă, 4,6%, provine, probabil, nu doar din auripigment, ci presupune și prezența gipsului.

În concluzie (lălea): auripigment + GsC/V.

Alb

466. Alb fond, în colțul dreapta sus al câmpului 2. cu fructe (timp de măsurare: 62 s): GsC/V (9,1% Ca, S<LOD). *În concluzie:* GsC/V.

Verde-albăstrui

461. Verde-albăstrui, între câmpurile 1. și 2., în stânga lălelelor îngemănate (timp de măsurare: 62 s): *auripigment* (0,4% As) + *albastru organic (indigo?)* + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: GsC/V (5,4% Ca, S<LOD?). 0,003% Pb și 0,003% Fe prezente doar în cantități ne semnificative, sub forma unor depuneri.

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură GsC/V.

463. Verde-albăstrui, culoare de fond a chenarului între câmpurile 1. și 2., în dreapta lălelelor îngemănate (timp de măsurare: 61 s): *auripigment* (0,2% As) + *albastru organic (indigo?)* + pigment alb adăugat la indigo ca fixa-

tor/umplutură GsC/V (6,1% Ca, S<LOD?). 0,001% Pb și 0,003% Fe prezente doar în cantități ne semnificative, ca depuneri.

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură GsC/V.

Albastru

465. Albastru, pe partea proeminentă, colorată în albastru a panoului superior dantelat, utilizat ca suport de farfurii (timp de măsurare: 93 s): s-a obținut un semnal interpretabil doar pentru calciu (9,7% Ca), (As, Fe, S<LOD), respectiv 0,001% Hg și 0,0007% Pb. Acesta diferă de componentele identificate în alte zone albastru-verzui (auripigment + indigo), pentru că nu conține auripigment (As<LOD), ceea ce ar conferi o tentă mai verzuie culorii, deci aici domină albastrul caracteristic indigoului. Deci, în acest caz albastrul este *material organic, indigo*, cu material de fixare GsC/V.

În concluzie: pigment albastru indigo = albastru organic (indigo?) + ca fixator/umplutură GsC/V.

Negru

464. Punct negru, pe pepenele galben din câmpul 2. cu fructe (timp de măsurare: 61 s): negru de carbon(?), având în vedere 462. și 467. mai probabil *magnetit(?)* (Fe₃O₄), (0,03% Fe, puțin, dar și punctul este mic). Galben din stratul inferior auripigment (0,8% As), iar dedesubt, din fond alb 3,8% Ca, S<LOD.

În concluzie: magnetit.

462. Frunze și tije de flori negre, pictate peste fondul negricios (maroniu) al câmpului 1. (timp de măsurare: 61 s): *magnetit* (Fe₃O₄) (2,1% Fe). Dedesubt: 3,9% Ca, S<LOD.

În concluzie: magnetit.

467. Câmp negru, pictat peste fondul chenarului albastru-verzui (timp de măsurare: 62 s): *magnetit* (1,3% Fe), alb din preparație și din fondul albastru-verzui GsC/V (7,3% Ca, S<LOD). Altele: 0,7% Ti.

În concluzie: magnetit.

2.2.5. Laviță cu reprezentare de cetate/biserică, 1836

Analizele pXRF au fost efectuate pe obiectul nerestaurat. Pictura era acoperită de un vernis întunecat, îmbătrânit, format, probabil, din mai multe straturi (*foto 7*). Se observă pete și scurgeri de vernis inclusiv pe dosul nevernisat al scândurilor laviței.

Preparație: fără, pictura a fost aplicată direct pe lemn.

În fiecare loc de măsurare s-a determinat 1,6-2,7% Ca (GsC/V pigment alb), pe baza acestui fapt este probabil că pigmentul alb a fost amestecat în culoare pentru atingerea fluidității și puterii de acoperire corespunzătoare.

Culoarea de fond a câmpurilor și chenarelor: Pe panoul pictat se disting șapte câmpuri. De la stânga la dreapta, acestea sunt: 1. Buchet în potir italian pe un fond

brun-roșiatic închis. 2. Reprezentare de cetate/biserică pe un fond alb, cu cer translucid în benzi roșu și verde-albăstrui. 3. Flori pe un fond galben (maroniu) (foto 7). 4. Buchet pe un fond albastru-verzui (vezi 509.). 5. Flori pe un fond galben (maroniu). 6. Reprezentare de cetate/biserică pe un fond alb, cu cer translucid în benzi roșu și verde-albăstrui (foto 7). 7. Buchet în potir italian pe un fond brun-roșiatic închis. Câmpurile sunt încadrate de chenare albastru-verzui.

Situația GsC/V (gips sau cretă/var): Timpul de măsurare a fost în jur de 60 s în toate locurile de măsurare, sulful nu a fost evidențiat (S<LOD), probabil datorită timpului scurt de măsurare. Pe acest obiect nu au fost efectuate măsurători cu durată mai mare (peste 100 s), deci nu se poate decide cu certitudine dacă GsC/V a fost gips, din acest motiv a fost notat cu GsC/V(?).

Roșu

505. Roșu, pe acoperișul turlei bisericii (câmpul 6., biserica din dreapta), dedesubt cer albastru-verzui marmorat (timp de măsurare: 61 s): *cinabru* (1,5% Hg) + *miniu* (0,3% Pb) + *ocru roșu* (0,2% Fe) + *GsC/V* (2,3% Ca, S<LOD). Dedesubt, din cer: auripigment (0,1% As).

În concluzie: cinabru + miniu + ocru roșu + GsC/V.

506. Roșu, partea roșie a mărului din chenarul cu mere și pere, peste colțul stânga sus al câmpului 6. (timp de măsurare: 61 s): *cinabru* (1,2% Hg) + *miniu* (0,2% Pb) + *ocru roșu* (0,6% Fe) + *GsC/V* (1,6% Ca, S<LOD). Dedesubt auripigment galben (1,6% As). Mai întâi s-a realizat fructul întreg cu auripigment galben, apoi s-a colorat o parte în roșu, utilizând cinabru.

În concluzie: cinabru + miniu + ocru roșu + GsC/V.

507. Brun-roșu închis, punct la capătul brațului drept al ornamentului superior în formă de acoladă în colțul dreapta sus al imaginii, câmpul 3. cu fond gal-

ben-brun (timp de măsurare: 60 s): *ocru roșu închis* (oxid roșu de fier) (2,5% Fe). Dedesubt fondul galben brun (foto 7): auripigment (1,4% As, vezi 508.) + ocru sau ocru roșu (galben pe bază de oxid de fier sau oxid roșu de fier) + *GsC/V* (2,1% Ca, S<LOD) și alb de plumb sau miniu (0,2% Pb.)

În concluzie: ocru roșu închis (oxid roșu de fier).

Galben

508. Fond galben (brun-roșiatic), culoarea de fond a câmpului 3. (timp de măsurare: 61 s): *auripigment* (0,7% As, S<LOD) + puțin *ocru roșu* (oxid roșu de fier) (0,3% Fe) + *GsC/V* (2,7% Ca, S<LOD).

În concluzie: auripigment + ocru roșu (oxid roșu de fier).

Verde-albăstrui

509. Verde-albăstrui, culoarea de fond a chenarului, între câmpurile 5. și 6., sub capacul lăzii, unde culoarea a îmbătrânit în mai mică măsură (timp de măsurare: 60 s): *auripigment* (0,6% As, S<LOD) + *albastru organic (indigo?)* + alb de plumb adăugat ca material de acoperire (0,1% Pb, neglijabil) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură *GsC/V* (2,5% Ca, S<LOD).

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură GsC/V.

510. Fundal verde-albăstrui, (timp de măsurare: 62 s): *auripigment* (0,4% As) + *albastru organic (indigo?)* + alb de plumb adăugat ca material de acoperire (0,1% Pb, neglijabil) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: *GsC/V* (2,3% Ca, S<LOD).

În concluzie: auripigment + albastru organic (indigo?) + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură GsC/V.

2.3. Tabel cumulativ cu pigmenții presupuși, grupați după obiecte și culori

Tabel 2. Pigmenții presupuși în baza elementelor determinate prin fluorescență de raze X portabilă (pXRF) cumulați după obiecte și culori. Abrevieri: GsC/V: gips sau cretă/var; (?) semnaleză incertitudine.

Panoul frontal de ladă cu motive florale mari circa 1680-1720 nerestaurat	Armăroaie mică tip panou, 1769 nerestaurat	Armăroaie mare tip panou, 180(3?) restaurat	Cuier, 182(?) nerestaurat	Laviță, 1836 nerestaurat
<i>Preparație:</i> fără	<i>Preparație:</i> fără	<i>Preparație:</i> fără	<i>Preparație:</i> fără	<i>Preparație:</i> fără
Roșu cumulativ				
Roșu (511., 516) miniu 2,6-4,4% Pb auripigment 1,0-2,6% As ocru roșu (oxid roșu de fier)	Roșu aprins (469., 470., 471.) cinabru 3,1-7% Hg miniu 0,9-1,5% Pb auripigment 0,4-0,6% As GsC/V 2,8-3,8% Ca	Roșu aprins (489) cinabru 0,9% Hg miniu 1,1% Pb GsC/V 1,5% Ca	Roșu aprins (453., 454.) cinabru 3,2% Hg (454.) GsC/V 3,3 și 2% Ca cuarț (nisip, diatomit) 1,0% Si (459.)	Roșu aprins (505., 506.) cinabru 1,5% și 1,2% Hg miniu 0,3 și 0,2% Pb ocru roșu 0,2 și 6% Fe GsC/V 2,3 și 1,6% Ca

Panoul frontal de ladă cu motive florale mari circa 1680-1720 nerestaurat	Armăroaie mică tip panou, 1769 nerestaurat	Armăroaie mare tip panou, 180(3?) restaurat	Cuier, 182(?) nerestaurat	Laviță, 1836 nerestaurat
0,2%-1,0% Fe GsC/V 2,8-9, 3% Ca (probabil gips, vezi 514., 517.)	probabil gips (vezi 479., 481.) adăugat, respectiv dedesubt, din fondul alb (vezi 471.)			
Brun-roșu închis (515.) ocru roșu închis 1,3% Fe GsC/V 1,3% Ca probabil gips (vezi 514.,517.)	-	Brun-roșu închis (491.) ocru roșu închis 1,7% Fe GsC/V 1% Ca	-	Brun-roșu închis (507.) ocru roșu închis 2,5% Fe GsC/V 2,1% Ca
-	-	Roșu-carne (490.): cinabru 0,3% Hg miniu 0,2% Pb GsC/V 5,7% Ca	-	-
Galben cumulat				
Galben-brun (512.) auripigment 1,6% As galben(?) sau ocru roșu 1,5% Fe GsC/V 1,5 Ca probabil gips (vezi 514., 517.)	-	Galben (499) auripigment 1,6% As GsC/V 1,9% Ca	Galben (455., 456. 460.) auripigment 1,2-2,2% As GsC/V 3,8-5,9% Ca	Galben (508.) auripigment 0,7% As GsC/V 2,7% Ca puțin ocru roșu 0,3% Fe
Alb cumulat				
Alb (514., 517.) gips 7,5; 9,5% Ca și 0,4; 0,9% S cuarț (nisip, diatomit) 0,7% și 1,0% Si	Fond alb pe ușă și pe rama acestuia (478., 479., 480., 481.) gips 4,7-8,8% Ca 1,2-17,8% S alb de plumb 0,2-0,89% Pb cuarț (nisip, diatomit) (481.) 1,6% Si	Alb (503., 504.) GsC/V 5,1; 3,9% Ca alb de titan(?) 1,3-1,1% Ti	Fond alb al câmpului 2. cu fructe (466.) GsC/V 9,1% Ca	-
	Floare și vrej alb (gălbui) (483., 484.) GsC/V 10,1; 3,9% Ca probabil gips (vezi 479., 481.) alb de plumb 4,3; 1,1% Ca auripigment 0,9; 1,2% As			

Panoul frontal de ladă cu motive florale mari circa 1680-1720 nerestaurat	Armăroaie mică tip panou, 1769 nerestaurat	Armăroaie mare tip panou, 180(3?) restaurat	Cuier, 182(?) nerestaurat	Laviță, 1836 nerestaurat
Albastru-verzui cumulat				
Verde-albăstrui (519.) auripigment 0,6% As albastru organic (indigo?) și pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: GsC/V 1,1% Ca probabil gips (vezi 514., 517.) Practic, nu conține plumb: 0,01% Pb	Verde-albăstrui (475., 476., 487.) auripigment 0,73-1,3% As albastru organic (indigo?) alb de plumb adăugat ca material de acoperire 0,7-1,3% Pb și adăugat la indigo ca fixator/umplutură GsC/V probabil gips (vezi 479., 481.) 2,9-6,9% Ca	Verde-albăstrui (493., 494., 495.) auripigment 0,2-0,8% As albastru organic (indigo?) pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: GsC/V 1,2-8% Ca S<LOD	Verde-albăstrui (461., 463.) auripigment 0,4; 0,2% As albastru organic (indigo?) pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: GsC/V 5,4; 6,1% Ca Nu a existat alb de plumb ca material de acoperire Pb ne semnificativ: 0,003% și 0,001% Pb	Verde-albăstrui (509., 510.) auripigment 0,6% și 0,4% As albastru organic (indigo?) adăugat la indigo ca fixator/umplutură GsC/V 2,5 și 2,3% Ca în ambele cazuri 0,1% Pb, ceea ce este prea puțin pentru a fi vorba de material de acoperire, probabil material accesoriu sau impuritate
Albastru cumulat				
-	-	-	Albastru în partea inferioară a suportului pentru farfurii, 93 s (465.) albastru organic (indigo?) pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplutură: GsC/V 9,7% Ca	-
Brun cumulat				
-	Brun, nuanțarea în laviu a florilor (485., 486.) umbra arsă 0,2% și 0,1% Fe	Brun, nuanțarea în laviu a florilor (500., 501.) Brun organic(?)	-	-
Negru cumulat				
Negru (518.) negru de carbon și, eventual, gips 1,4% Ca sau magnetit? 0,3% Fe	Doar pentru chenare și contururi Strat prea subțire, nu s-au făcut determinări	Negru (498.) negru de carbon	Punct negru (464.) negru de carbon(?) sau magnetit ? 0,3% Fe Negru (462., 467.) tije de flori și frunze magnetit 2,1% Fe pe primul câmp cu fond negru magnetit 1,3% Fe	-

2.4. Evaluarea rezultatelor de analiză a pigmentilor

În baza rezultatelor obținute prin măsurătorile pXRF se poate concluce că în perioada 1680-1836 cei cinci pictori-tâmplari din zona Sighișoara - Rupea au folosit pentru realizarea obiectelor laice studiate următorii pigmenti:

- **Culoarea roșu:** pe cea mai timpurie piesă de mobilier, panoul frontal de ladă (circa 1680-1720), culoarea roșu diferă într-o oarecare măsură de cea utilizată pe celelalte obiecte, pigmentii utilizați pentru realizarea acestuia: amestec de *miniu* + *auripigment* + *ocru roșu* + *GsC/V* probabil gips (în baza gipsului evidențiat în albul utilizat pe acest obiect (514., 517.)). Culoarea roșu aprins utilizată pe celelalte obiecte diferă și din punctul de vedere al compoziției, conținând cinabru: amestec de *cinabru* + *miniu* + *GsC/V*. La una din piesele de mobilier (1836) s-a găsit și puțin ocru roșu în amestec.
- **Culoarea roșu carne** pe armăroaia mare tip panou (180(3?): *cinabru* + *miniu* + *mult GsC/V*).
- **Culoarea brun-roșiatic închis:** *ocru roșu închis* (oxid roșu de fier) la care s-a adăugat *GsC/V*. Această culoare apare doar pe panoul frontal de ladă (1680-1720), pe armăroaia mare tip panou (180(3?) și pe laviță (1836).
- **Culoarea galben:** 180(3?), 182(?): *auripigment* + *GsC/V*; sau (1836): *auripigment* + *GsC/V* + puțin *ocru roșu*.
- **Culoarea galben-brun:** (1680-1720): *auripigment* + *ocru galben(?) sau roșu* + *GsC/V*
- **Culoarea alb:** în general *GsC/V*. Pe obiectul cel mai timpuriu (1680-1720) albul este *gips* + *cuart (nisip, diatomit)*, la fel și pe armăroaia mică din 1769, dar la albul utilizat pe aceasta s-a mai adăugat *alb de plumb*. Pe armăroaia mare 180(3?) *GsC/V* + *alb de titan(?)*.
- **Culorile albastru-verzui, verde-albăstrui:** amestec de galben și albastru. Compoziția confirmă că avem de-a face cu așa-zisul verde indigo (pentru detalii vezi capitolul 3.). Albastrul-verzui este, deci, o culoare amestecată: *auripigment* + *albastru organic (indigo?)* + pigment alb adăugat la indigo ca fixator/umplură *GsC/V* + *alb de plumb*, în unele cazuri, ca material de acoperire, dar poate fi și material de fixare/umplură.
- **Culoarea albastru:** doar pe cuier (182(?), așa zisul albastru indigo (vezi capitolul 3.1.2.), ceea ce este, de fapt indigo fixat pe pigment alb, adică *albastru organic (indigo)* + *GsC/V*, ca fixator/umplură.
- **Culoarea brun:** pe armăroaia mică 1769 *umbra arsă*, pe armăroaia mare 180(3?) *brun organic(?)*.
- **Culoarea negru:** *negru de carbon* pe panoul frontal de ladă 1680-1720, armăroaia mare 180(3?), cuier 182(?); *magnetit* pe cuier (182(?), tijele și frunzele de flori.

Prezența titanului pe obiectele studiate

Panou frontal de ladă cu motive florale mari, circa 1680-1720: 517. Alb: 0,1% Ti; 518. Punct negru peste verde albăstrui: 0,05% Ti.

Armăroaia mică tip panou, 1769: 469. Roșu: 0,05% Ti.

Armăroaia mare tip panou, 180(3?): 488. Roșu: 0,4% Ti;

492. Roșu: 0,3% Ti; 494. Verde-albăstrui: 0,3% Ti; 500.

Brun (peste alb-gălbui) 1% Ti; 501. Brun (peste alb-gălbui) 0,9% Ti; 502. Alb: 1,9% Ti (în același loc cu 503.);

503. Alb: 1,3% Ti (în același loc cu 502.); 504. Alb: 1,1% Ti;

513. 514. Alb: 0,1% și 0,1% Ti; 517. Alb: 0,05% Ti.

Cuier, 182(?): 467. Negru (verde-albăstrui): 0,7% Ti.

Laviță, 1836: Ti –

Titanul determinat poate sugera utilizarea albului de titan, probabil sub forma de rutil mineral (TiO_2 natural). Deși această utilizare ar fi una extrem de rară, este posibil ca în Transilvania, bogată în minerale, rutilul să fi fost ușor accesibil și să apară utilizarea locală a mineralului. Având în vedere faptul că titanul a fost evidențiat în cantități de câteva zecimi, chiar sutimi de procente se poate presupune că rutilul a fost mineralul accesoriu al unuia din mineralele utilizate ca pigmenti. Cantități mai mari de titan, de câteva procente, au fost evidențiate doar pe obiectul restaurat – armăroaia mare tip panou – ceea ce poate să provină și din albul de titan utilizat la restaurare, acesta fiind accesibil comercial în zilele noastre. Albul de titan sintetic este fabricat doar de la începutul secolului al XX-lea; faptul că în acest caz avem de-a face cu alb de titan natural sau sintetic s-ar putea decide prin analiză cu difracție de raze X (XRD).

3. O culoare verde fascinantă. Contribuții la verdele indigo și la componentele acestuia.

Încă cu ocazia unor analize anterioare realizate pe piese de mobilier pictat din Transilvania, a fost remarcată o culoare foarte frumoasă albastru-verzui, uneori verde-albăstrui, aplicat, în general, direct peste suportul mobilierului realizat din lemn de brad, respectiv utilizat drept culoare de fond a întregului mobilier sau a chenarelor generoase trasate în jurul câmpurilor decorate cu flori sau alte motive decorative. S-au putut vedea în această culoare, chiar și cu ochiul liber, granule grosiere de pigment galben, iar observate la microscop au devenit vizibile în stratul de culoare și granulele de pigment albastru. Astfel a fost evident faptul că această culoare s-a realizat prin amestecarea unor pigmenti conform regulilor de amestecare ale culorilor. Încă de la începutul studiului pe aceste obiecte s-au prelevat probe din asemenea culori și prin difracție de raze X (XRD) s-a stabilit că *pigmentul galben este auripigment*, pe lângă care s-a identificat, în general, *gips* (pigment alb), dar în spectrul obținut nu s-a găsit niciun semnal care să indice prezența unui pigment albastru anorganic. De aici s-a dedus că *pigmentul albastru este, probabil, de natură organică*, iar substanțele organice nu

se pot determina prin XRD. Pe baza rețetelor de culori găsite în sursele etnografice, artistice și de tehnică tradițională se presupune că pigmentul utilizat pentru obținerea culorii verzi, alături de auripigment, a fost indigoul. În terminologia anglo-saxonă a tehnicilor de pictură verdele realizat prin amestecare de pigment galben și albastru a fost numit vergaut. Utilizat de pictorii medievali ca o alternativă pentru verdigris (acetați de cupru), vergaut-ul a fost descris, cel mai frecvent, ca un amestec de auripigment și indigo.⁴ În limba maghiară se utilizează pentru acest amestec de pigmenți/de culoare termenul verde auripigment-indigo.

Utilizarea verdelui indigo are, probabil, un istoric de mai bine de 1000 de ani. Cu lumina sa splendidă, opacitatea și profunzimea sa fermecătoare este una dintre cele mai frumoase culori. În Evul Mediu s-a utilizat cu precădere pe pergament și hârtie, la inițialele și ilustrațiile din manuscrise și cărți; și ulterior a fost preferat în diferitele tehnici de pictura artistică și laică, tempera, ulei etc.⁵ Utilizarea sa pe obiectele de mobilier pictat din Transilvania poate fi evidențiată până la mijlocul anilor 1800. Motivele „dispariției” sale puteau fi, pe de o parte schimbările de gust survenite în mobilierul ecleziastic și laic, pe de altă parte restricțiile introduse datorită toxicității auripigmentului.

3.1. Componentele verdelui indigo

3.1.1. Auripigmentul

Una dintre componentele verdelui indigo este auripigmentul (trisulfura de arsen, As_2S_3), o substanță foarte toxică sub formă de pulbere. Denumirile arhaice ungurești sunt: „*Auripigmentum, operment* sau *arsenicum*”.⁶ În natură se găsește pretutindeni, preponderent ca depunere a filoanelor hidrotermale și a izvoarelor termale, precum și ca produs de sublimare la temperaturi joase ale vulcanilor. În stare naturală are sclipirea micelor, suprafețele sale de clivaj au un luciu perlos, are o bună putere de colorare și de acoperire, culoarea mineralului variază de la galben la portocaliu, culoarea pulberii este galbenă.⁷ Se găsea în cantități considerabile în minele de metal din Ungaria și Saxonia, la circa 18-55 m adâncime.⁸ Într-un tratat de pictură de la sfârșitul secolului al XIX-lea⁹, Ungaria și masivul Harz sunt nominalizate ca principalele surse ale auripigmentului mineral, menționându-se totodată că cel

mai frumos auripigment utilizat de pictori, cu tenta galben-aurie, provine din Persia.

Utilizarea și răspândirea sa în spațiu și timp este foarte asemănătoare cu cea a realgarului (As_4S_4), dar este un pigment mai important și mai frecvent utilizat, datorită pe de o parte rezistenței sale mai bune la lumină, pe de altă parte lipsei unui pigment galben bun.¹⁰ Auripigmentul a fost utilizat ca pigment încă din antichitate, din perioada Noului Regat Egiptean, fiind preferat apoi atât în Evul Mediu, cât și în perioadele următoare.¹¹ Mărunțirea mineralului este dificilă, pentru a obține pigment din el acesta este curățat: se încălzește cu sulf pentru ca auripigmentul pur să sublime din compoziția sa. Varietatea sa sintetică este cunoscută din Evul Mediu, dar nu a înlocuit auripigmentul obținut din sursă minerală. Varietatea sintetică a fost comercializată sub denumirea de galben regal (*Königsgelb*).

În opera lui Cennini, *Libro dell'arte o trattato della pittura*¹², în capitolul al XLVII-lea „*Despre natura unui galben care se numește orpimento*”¹³ sunt rezumate următoarele despre proprietăți: „*Se mai găsește o culoare galben, și care se numește orpimento. Culoarea aceasta este nenaturală, și-i făcută chimiceste, și este cu adevărat otrăvitoare; și e de un galben mai plăcut și mai asemănător cu aurul decât orice altă culoare care se află pe lume. La lucrări pe zid nu e bună, nici în fresco, nici cu tempera, deoarece se înnegrește de îndată ce vine în atingere cu aerul. E foarte bună, în schimb, pentru a picta scuturi și sulițe. Culoarea aceasta, amestecată cu indigo, dă un verde bun pentru iarbă și verdețuri (frunzișuri). Pentru legarea ei nu este nevoie de altceva, decât de clei. (...) Când l-ai prefăcut în pulbere, toarnă peste el apă curată și freacă-l, cât poți mai mult, deoarece, de l-ai freca zece ani, cu atât mai bun s-ar face. Păzește-te de a da cu el pe la gură, căci e vătămător pentru om*”.

La acțiunea luminii se oxidează la trioxid de arsen (As_2O_3), dar în locurile ferite de lumină, respectiv bine izolat de aer și umiditate (de exemplu, într-un liant uleios) poate fi foarte durabil. În cursul transformărilor sale emi-

⁴ <http://cameo.mfa.org/wiki/Vergaut> (22.06.2020).

⁵ În pictura europeană, un exemplu timpuriu de utilizare a verdelui indigo este veșmântul verde de pe dipticul Wilton (The National Gallery, Londra), pictat de un artist anonim, în circa 1395-9, în tehnica tempera cu ou. <https://eclecticlight.co/2018/03/15/pigment-arsenic-orpiment-and-realgar/>.

⁶ Ferentz 1828. p. 4. 65.

⁷ Galambos 2007. p. 83., Galambos – Vihart 2013.

⁸ Anon 1728. p. 21.

⁹ Terry 1893. p. 280.

¹⁰ <http://cameo.mfa.org/wiki/Orpiment>. Sajó 2008. pp. 43-44., Rötter 2003.

¹¹ Sajó 2008. p. 43. Poate fi identificat în operele unor pictori celebri, precum Raffaello (Madonna Sixtină, 1513-14), Bellini, Tintoretto, Watteau, Goya, Cézanne și alții: <https://eclecticlight.co/2018/03/15/pigment-arsenic-orpiment-and-realgar/> (accesat în data de 22.06.2020).

¹² Opera lui Cennino Cennini, intitulată *Libro dell'arte o trattato della pittura* datează, probabil, din 1390. Cea mai accesibilă traducere în engleză este cea a lui Thompson, publicat în 1933. Pentru fragmentele citate în prezentul articol se indică paginile din această traducere. Cifrele romane indică numerotarea capitolelor de către Cennini. Pentru versiunea maghiară, impecabilă, și interpretarea tratatului vezi Heitler 2012.

În limba română există două traduceri, una realizată și comentată de Dimitrie Belisare-Muscel (Tipografia „Fântâna Darurilor”, București, prima parte a sec. XX), alta, mai recentă, de N. Al. Toscani (Ed. Meridiane, București, 1977). Citatele sunt preponderent preluate din ediția mai recentă (nota translatorului).

¹³ Cennini, cap. XLVII.: Heitler 2012. p. 157. (pdf p. 257.); Thompson transl. 1933. p. 28.; Traducerea lui N. Al. Toscani, 1977. pp. 63-64. În ambele versiuni în limba română, în loc de cuvântul toxic/otrăvitor apare, în mod eronat, cuvântul toscan (nota translatorului).

te hidrogen sulfurat, care intră în reacție cu pigmenții pe bază de plumb sau cupru din apropiere. Culoarele pe bază de plumb (alb de plumb sau miniu) devin gri, apoi se înnegresc. De asemenea, poate închide culoarea albastrului pe bază de cupru – azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) –, respectiv pigmenții verzi, cum ar fi malachitul ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) și acetatul bazic de cupru¹⁴ ($(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2)$).

Autorul anonim al *De arte illuminandi...* scria despre problemă astfel: „... *Un alt fel de verde se poate obține din auripigment și indigo de bună calitate, dar acesta nu se poate folosi pe hârtie pentru că albul de plumb, miniul și verdele de cupru devin metalizate datorită emanațiilor sale. Din acest motiv nu mă necăjesc nici cu detalierea obținerii acestuia, nici cu cea a verdelui de cupru*”¹⁵. Hidrogenul sulfurat și dioxidul de sulf, rezultate din descompunerea auripigmentului, pot ataca și lianții, motiv pentru care pictura se detașează des de la suport.¹⁶ Fiind sensibil la alcalii, auripigmentul nu se poate utiliza la picturi murale.

Ágota Gógös a constatat în lucrarea sa axată pe studiul picturii mobilierului pictat transilvan din secolele XVII-XVIII că pe acesta culorile verde și galben au suferit cel mai frecvent modificări, s-au decolorat, respectiv s-au transformat dintr-un strat verde într-unul gri.¹⁷ Pentru obținerea verdelui meșterii au adăugat la liant auripigment și pigment indigo albastru sau negru, ceea ce a devenit după aplicare un verde strălucitor. Modificările de culoare ale acestor straturi nu se datorau conținutului de pigment organic, ci modificării chimice mai sus menționate a auripigmentului. Din acest motiv, autoarea s-a ocupat în detaliu de compatibilitatea auripigmentului cu diferiții lianți, a studiat și a dovedit experimental transformarea trisulfurii de arsen în trioxid de arsen, ceea ce cauzează decolorarea auripigmentului la acțiunea luminii, din galben în incolor. Trioxidul de arsen rămas pe suprafața pictată este perceput, datorită modificării indicelui de refracție, fără culoare, de aici rezultă aspectul spălăcit al suprafeței. Gógös a evidențiat și sensibilitatea miniului față de hidrogenul sulfurat și dioxidul de sulf, produșii secundari ai proceselor de transformare a auripigmentului, datorită cărora culoarea roșu aprins al miniului se brunifică, apoi se înnegrește, observații menționate și de alte surse bibliografice.

3.1. 2. Indigoul

Albastrul indigo s-a utilizat deja cu 4000 de ani în urmă în Orientul Apropiat. Pigmentul a fost popular și în rândul artiștilor romani, apoi a fost apreciat în mod deosebit între secolele XIV și XIX. Culoarea albă se obținea din două surse biologice, din planta de indigo (*Indigofera tinctoria*)

originară în India și din drobușorul european (*Isatis tinctoria*). În Europa a fost obținut din drobușor sau a fost importat în formă extrasă din India, ajungând mai întâi pe Drumul Mătăsii în Bagdad, apoi de acolo în Italia, mai ales în Genova și Veneția. Local, indigoul de cea mai bună calitate a fost indigoul de Bagdad. Atributul de Bagdad îl diferențiază de colorantul obținut în Europa din drobușor.¹⁸

Principalii utilizatori ai indigoului au fost atelierele de colorare a textilelor cu indigo. Răspândirea acestuia în Europa poate fi legată de flamanzi, care practicau acest meșteșug încă din secolul al VIII-lea. Prima breaslă de colorare textilă a luat ființă în Viena, în anul 1208. Pe teritoriul Ungariei prima breaslă de acest fel și-a început activitatea în 1608, prin asocierea orașelor Lőcse, Eperjes, Igló și Késmárk (actualmente Levoča, Prešov, Spišská Nová Ves și Kežmarok, în Slovacia). Indigoul folosit pentru pictură era adeseori extras din resturile colorării de textile. În 1880, chimistul german Adolf van Baeyer elaborează sinteza chimică a indigoului, iar din 1891 începe și producerea colorantului la scară industrială. Datorită apariției indigoului sintetic, utilizarea indigoului natural s-a redus în mare măsură de la începutul secolului al XX-lea.

Obținerea din drobușor a indigoului, respectiv a pigmentului indigo precipitat (fixat) pe pigment alb

Pulberea brută, măcinată de indigo are o culoare închisă, intensă, caracteristică; amestecat cu un liant rămâne închis, dar translucid (ca un lac), din acest motiv colorantul – similar altor coloranți organici – trebuie precipitat/fixat pe un suport anorganic, în general, un pigment alb, pentru ca să devină opac, potrivit pentru utilizare în pictură, adică un pigment organic.¹⁹ Prin utilizarea unui pigment alb se obține un albastru mult mai frumos, se reduce intensitatea întunecată a culorii, devine mai deschisă. *De coloribus et mixtionibus: [IX.] Despre amestecuri „...Albastrul amestecă-l cu alb de plumb, întunecă-l cu indigo, deschide-l cu alb de plumb.....”*²⁰

Diferitele tratate de pictură menționează ca suport albul de plumb, gipsul și creta.

La studiul pXRF al manuscriselor irlandeze pictate, datând din a doua parte a secolului al VIII-lea, păstrate la biblioteca Trinity College din Dublin, în zonele pictate cu albastru a fost evidențiat calciul. Având în vedere că nu s-a identificat niciun element care să indice prezența unui pigment albastru anorganic, se presupune că albastrul a fost de natură organică, indigo; prezența acestuia s-a dovedit prin analize micro-Raman, în spectrul obținut

¹⁴ Grünspan, verdigris.

¹⁵ De arte illuminandi ... [X.] Despre culoarea verde, vezi Heitler p. 83. (pdf p.151.).

¹⁶ <http://www.jcsparks.com/painted/pigment-chem.html#Orp>.

¹⁷ Gógös 2007. pp. 83-89.

¹⁸ Cennini, cap. XVIII.: Thompson trans. p.11., Heitler 2012. p. 133. (pdf p. 203.), Traducerea lui N. Al. Toscani, 1977. pp. 63-64.

¹⁹ Procedul este numit în limba engleză laking: (<http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/recipe/indigo.html>). Coloranții organici precipitați/fixați pe un suport anorganic sunt pigmenții organici sau așa-numiții pigmenți lac (sub influența terminologiei engleze, termenul este mai rar utilizat în limba română – nota translatorului). Galambos – Vihart 2013.

²⁰ Heitler 2012. p. 60. (pdf p. 127.)

s-au identificat semnalele caracteristice indigoului (543, 596, 1586 cm⁻¹). Conform rezultatelor analizei Raman, la unul din manuscrise – *Book of Mulling* – pentru fixarea colorantului albastru s-a utilizat cretă (1090 cm⁻¹), iar la un alt manuscris – *Book of Kells* – gips (1005 cm⁻¹).²¹

Cennini menționează în mai multe capitole obținerea albastrului indigo, în capitolul „*Cum trebuie să colorezi hârtia în culoarea indigo.*” descrie adăugarea albului de plumb la albastrul de Bagdad:

„*Culoarea indigo. Ia același număr de coli de hârtie ca mai sus, o jumătate uncie de alb de plumb, și cât două boabe de indaco maccabeo, și freacă-le bine împreună, căci frecându-le bine, culoarea nu se strică. Amestecă, apoi, cu același clei, în felul arătat mai sus.*”²² Într-un alt capitol, „*Cum se poate face din mai multe culori un albastru asemănător cu albastrul de Germania (Azurit – în traducerea lui Thompson, n.t.)*”²³ indică următoarea rețetă pentru pictura pe panou: „... *Ia indigo și freacă-l cât poți mai bine cu apă, și amestecă-l cu puțin alb de plumb – pentru lucrările pe panou, sau cu puțin alb de var (albul lui Sf. Ioan) – pentru lucrări pe zid. Dă o culoare asemănătoare cu albastrul (azurit – în traducerea lui Thompson, n.t.). Trebuie să fie legat cu clei.*”

Manuscrisul de Bologna, datând de la mijlocul secolului al XV-lea, recomandă obținerea indigoului din drobușor, prin adăugare de *gesso sottile*, adică gips: „*Ia gesso sottile gata preparat și amestecă-l cu floarea drobușorului*”²⁴. La Cennini, în capitolul CXVI. – „*Cum se face gipsul (eronat, în traducerea românești se folosește termenul ipsos, n.t.) cel mai bun pentru grunduirea panourilor*” – citim următoarele: „*Acum trebuie să ai un gips care să fie cel mai bun, din cel mai mărunt, care se face din același gips, dar care e bine curățat timp de o lună de zile, și ținut moale într-un hârdău. Schimbă apa în fiecare zi, ca să nu se strice, și să îi ia gipsului toată fierbințeala, și se va face moale ca mătasea. Pe urmă se aruncă apa, și din el se fac turtițe, care sunt lăsate să se usuce; acest gips ne este vândut de către spișeri, nouă, pictorilor, și ne folosim de el pentru a grundui cu gips, atunci când poleim, cu aur, sau când facem reliefuri, sau pentru orice lucrări frumoase*”²⁵.

²¹ Bioletti – Smith 2016., Bioletti et al. 2009. pp. 1043-49.

²² Cennini, capitolul XVIII. (XIX): Heitler 2012. p. 133. (pdf p. 203.); Traducerea lui N. Al. Toscani 1977. p. 46. (nota translatorului).

²³ Cennini, capitolul LXI.: Heitler 2012. p.167. (pdf p. 237.). Traducerea lui N. Al. Toscani 1977. p. 70. (nota translatorului).

Despre utilizarea indigoului mai vezi Cennini, capitolul CXLIV: Heitler 2012. p. 239. (pdf p. 309.); Traducerea lui N. Al. Toscani 1977. p. 126. (nota translatorului); „*Ad idem (dacă vrei să imiți o catifea), pe zid, în fresco. Umple cu indigo și deschide cu indigo amestecat cu alb de var. Și dacă vrei să lucrezi cu culoarea aceasta pe panou sau pe scuturi, amestecă indigoul cu alb de plumb, legat cu clei. Și în felul acesta poți face draperii destule și de mai multe feluri, după priceperea ta și după cum îți va plăcea*”.

²⁴ Merrifield 1999. p. 417., Heitler 2012. p. 87. (pdf p. 155.). Pentru Manuscrisul de Bologna vezi Merrifield 1849. Vol. 2. <https://archive.org/details/originaltreatis00merrgoog/page/n6/mode/2up>.

²⁵ Gesso sottile = realizarea unei preparații fine cu gips (CaSO₄ x 2H₂O), vezi Cennini, capitolul CXVI., Thompson transl. 1933. p. 71. Heitler

Indigoul are o bună putere de colorare, dar se decolorează repede la acțiunea razelor solare intense. Este rezistent față de hidrogenul sulfurat. Poate fi foarte stabil dacă este utilizat în tehnica tempera sau sub un strat de vernis.

3.2. *Verdele indigo: un amestec verde uitat, de o frumusețe deosebită*

Pentru realizarea verdelui indigo materiile prime mai sus prezentate, auripigmentul și indigoul albastru organic, fixat pe un suport anorganic alb, erau, în general, mărunțite împreună în apă, apoi li se adăuga liantul. Cennini, în capitolul intitulat „*Despre modul cum se face un verde din „orpimento” și din „indigo”,* spune următoarele: „*Verdele este o culoare care se mai poate face din două părți orpimento și o parte indigo; și freacă-le bine împreună cu apă, cu apă curată. Culoarea aceasta e bună pentru vopsitul scuturilor și a sulițelor, și se mai folosește la zugrăvitul odăilor, in secco. Nu trebuie să fie legată decât cu clei.*”²⁶

Ne-a parvenit o descriere a obținerii verdelui indigo și din Tomești (jud. Harghita), din 1828, când în Transilvania se realiza încă mobilier pictat cu verde indigo. „*Indigoul, dacă se amestecă cu auripigmentum devine un verde frumos, dar auripigmentumul nu poate fi frecat cu ulei, ci trebuie frecat mai întâi cu rachi din drojdie de vin, iar apoi, după ce mărunțit trebuie amestecat cu Indigo.- asta nu se prea face*”²⁷. Interesant în rețeta consemnată de Antal Ferentz este faptul că descrie frecarea auripigmentului în rachi din drojdie de vin (amestec apă-alcool) și menționează că auripigmentul nu poate fi frecat în ulei. O altă diferență față de rețeta oferită de Cennini este faptul că Ferentz consemnează frecarea auripigmentul ca atare, și nu în amestec cu indigo.

În esență, culoarea verdelui indigo depindea de doi factori: de raportul în amestec a auripigmentului și a indigoului fixat pe pigment alb, respectiv de raportul dintre indigo și pigmentul alb în procesul de fixare, adică de măsura în care indigoul a rămas mai închis sau mai deschis la culoare.

Pe fiecare din cele cinci obiecte de mobilier pictat studiate se găsește verde indigo în diferite nuanțe. Chiar în cadrul aceluiși obiect s-au putut utiliza mai multe nuanțe (foto 8). Schimbarea de culoare a verdelui indigo – datorată modificării parțiale a auripigmentului la acțiunea luminii, din trisulfură de arsen galbenă în trioxid de arsen albicios, translucid – s-a putut observa și pe aceste obiecte. Cel mai vizibil este această schimbare pe frontonul de ladă, unde în zonele ferite de lumină – sub rozeta încuierii, respectiv în zona în care marginea capacului acoperă panoul frontal – fondul verde indigo este clar vizibil,

2012. p. 215. (pdf p. 285.); Traducerea lui N. Al. Toscani 1977. p. 108. (nota translatorului).

²⁶ Cennini, capitolul LIII.: Thompson transl. 1933. P. 32., Heitler 2012. p. 163. (pdf p. 233); Traducerea lui N. Al. Toscani 1977. p. 66. (nota translatorului).

²⁷ Ferentz 1828. p. 11.

în timp ce în zonele expuse la lumină s-a decolorat, a virat spre gri (foto 9). Pentru a evita degradarea datorată luminii, obiectele de patrimoniu care conțin verde pe bază de auripigment-indigo nu trebuie expuse la acțiunea directă a luminii. În săli de expoziții, depozite și laboratoare de restaurare trebuie acordată o atenție deosebită luminii naturale și artificiale, mai ales componente UV a acesteia. Aceste obiecte trebuie ferite de razele solare și alte efecte termice, pentru că acestea accelerează fotodegradarea și procesele naturale de îmbătrânire.

Frecvența utilizării verdelui indigo, respectiv al auripigmentului pe mobilierul pictat transilvan din secolele XVII-XVIII este bine redată de următorul citat după Ágota Gögös:

„...Au fost analizate microscopic 14 probe provenind din obiecte de mobilier pictat transilvan, din care trei au fost realizate de diferiți membri ai familiei de pictori-tâmplari Umling. Pe toate dintre acestea, respectiv pe obiectele studiate, în total, s-a putut observa în 11 cazuri prezența auripigmentului, ca element al culorii verzi sau ca atare, ca pigment galben amestecat cu liant. În baza acestor analize se poate conchide că sulfura de arsen, menționată și ca galben auriu, a fost un pigment foarte popular în rândul pictorilor-tâmplari din secolele XVII-XVIII”.²⁸

Restaurarea unei case cu inscripție din tavanul casei, datat 1804, al bisericii comune unitariene-reformate din Filiaș (jud. Harghita) a fost realizată de restauratorul Levente Domokos, la acel moment masterand al Universității „Lucian Blaga” din Sibiu, specializarea Restaurare lemn policrom. Cu ocazia acestei intervenții au fost posibile și analize detaliate pe probele prelevate de pe această casetă, analize menite să determine pigmenții utilizați și tehnica de pictură folosită. Rezultatele au fost sintetizate de Levente Domokos în lucrarea sa de disertație²⁹, apoi, în 2013, au fost publicate, articolul având ca coautori doi dintre specialiștii care au realizat analizele.³⁰ Acesta a fost primul studiu care a dovedit și a oferit răspuns pentru o întrebare care plana de mai mult timp legat de tehnica pictorilor-tâmplari transilvăneni, și anume natura pigmentului organic utilizat de aceștia în fermecătoarea culoare verde-albăstrui. În eșantionul verde prelevat de pe casetă s-a putut evidenția prezența indigoului, a acestui albastru organic. Determinarea indigoului s-a realizat prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), efectuată de Judit Mihály; István Sajó a evidențiat auripigmentul prin analize XRD, iar Éva Galambos a contribuit la succesul analizelor prin stratigrafii microscopice.

Recomandăm acest articol tuturor celor care au fost fascinați de frumusețea verdelui indigo.

Fotografiile au fost realizate de András Morgós.

²⁸ Kovácsné Gögös 2008. p. 18.

²⁹ Domokos 2012.

³⁰ Domokos – Galambos – Sajó 2013. pp. 68-69. foto 26-27.

BIBLIOGRAFIE

- ANON (1728): A Catalogue of the Additional English Native Fossils, in the Collections of J. Woodward M. D., Tome II., London, Printed in the Year 1728. <https://books.google.hu/books?id=DyI-AAAA-cAAJ&pg=RA1-PA21&lpg=RA1-PA21&dq=orpiment+Hungary&source=bl&ots=264L1-3Wwik&sig=ACfU3U2zsroTo8e5Zq3ptUGVHEKvNM--JA&hl=hu&sa=X&ved=2ahUKEwjkrPmU9ajqAhXs-SoKHd8NAKEQ6AEwAnoECAYQAQ#v=onepage&q=orpiment%20Hungary&f=false> (30.06.2020).
- BIOLETTI, Susie – SMITH, Allyson (2016): Garland of Howth, Pigments, Technical Analysis. XRF Analysis on the Garland of Howth. June 22, 2016. The Library of Trinity College Dublin. <https://www.tcd.ie/library/early-irish-mss/xrf-analysis-on-the-garland-of-howth/> (22.06.2020).
- BIOLETTI, S. – LEAHY, R. – FIELDS, J. – MEEHAN, B. – BLAU, W. (2009): The examination of the Book of Kells using micro-Raman spectroscopy. In: J. Raman Spectroscopy, 2009. 40. pp. 1043-1049. https://www.researchgate.net/publication/224070989_The_examination_of_the_Book_of_Kells_using_micro-Raman_spectroscopy. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jrs.2231> (22.06.2020).
- DOMOKOS Levente (2012): I. Tavanul casetat din Biserica comuna Reformată-Unitariană din orașul Crisuru Secuiesc, satul Filiaș- propuneri de restaurare. II. Restaurarea unei case cu inscripție din tavanul casetat al Bisericii Reformate-Unitariene, Filiaș. Disertație. Universitatea „Lucian Blaga” Sibiu, Facultatea de Științe Socio-Umane, Departamentul de Istorie, Patrimoniu și Teologie Protestantă, Specializarea Conservare și restaurare. Coordonatori: Conf. univ. dr. Livia Bucșa, restaurator Ferenc Mihály.
- DOMOKOS Levente – GALAMBOS Éva – SAJÓ István (2013): Kutatási eredmények a fiatfalvi Unitárius-Reformatás Közös Templom egyik feliratos kazettájának restaurálására. (Tavanul casetat din Biserica comună Reformată-Unitariană, orașul Crisuru Secuiesc, satul Filiaș) In: ISIS Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek / Revista Restauratorilor Maghiari din Transilvania 13. Szerk. / Red: Kovács Petronella, Haáz Rezső Múzeum / Muzeul Haáz Rezső, Székelyudvarhely / Odorheiu Secuiesc, pp. 59-72. / pp. 162-170. <https://epa.oszk.hu/00400/00402/00012/pdf/> (22.06.2020).
- FERENTZ Antal (1828): Rövid oktatás Az asztalosság-hoz tartozó és a kép festéshez kívántató némely festékeknek készítéséről és tulajdonságiról. Az architektúrából, kézirat, Csik Szt Tamas. (numărul de inventar al manuscului: 6345, Muzeul Secuiesc al Ciucului, Miercurea Ciuc).

- GALAMBOS Éva (2007): A restaurátori vizsgálatok és egyéb tudományterületek kapcsolata: A szerves pigmentek polarizációs mikroszkópos vizsgálatának szerepe / *Analizele de restaurare și legături interdisciplinare: Rolul analizelor de pigmenți anorganici prin microscop cu polarizare*. Lucrare de doctorat DLA, Universitatea Maghiară de Artă, Școala doctorală. http://doktori.mke.hu/res/tezisek_galambos.pdf (22.06.2020).
- GALAMBOS Éva – VIHART Anna (2013): Pigmentum adatbázis és honlap / *Pigmentum – bază de date și site*: <http://pigmentum.hu/> (22.06.2020).
- GÖGÖS Ágota (2007): A XVII-XVIII. századi erdélyi, festett asztalosmunkák festékrétegének vizsgálata / *Studiul straturilor de culoare ale mobilierului pictat transilvan din secolele XVII-XVIII*. Lucrare de disertație, Universitatea Maghiară de Artă. Departamentul de restaurare.
- HEITLER András (2012): Szavak és képek/ *Cuvinte și imagini*. Lucrare de doctorat DLA, Universitatea Maghiară de Artă, Școala doctorală. https://www.academia.edu/5346253/Magyar_Képzőművészeti_Egyetem_Doktori_Iskola (22.06.2020).
- KOVÁCSNÉ GÖGÖS Ágota (2008): Kispetri egykori templomából származó feliratos karzatlezáró díszítés restaurálása: a festett asztalosmunkákon gyakran megjelenő egyik pigmentelváltozás megfigyelése *Restaurarea unei decorațiuni cu inscripție din balustrada galeriei fostei biserici din Petrindu: observarea modificării coloristice a unui pigment, frecvente întâlnit pe mobilierul pictat*. In: *Műtárgyvédelem* 33. Szerk. Gardánfalvi Magdolna, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 13-20.
- MERRIFIELD, Mary P. (1849): *Original Treatises, Dating from the XIIth to the XVIIIth Centuries, [o]n the Arts of Painting ...* John Murray, London. <https://archive.org/details/originaltreatis00merrgoog/page/n6/mode/2up> (22.06.2020.).
- MERRIFIELD, Mary P. (1999): *Medieval and Renaissance Treatises on the Art of Painting. Original texts with English translations*. Dover Publications, Inc. Mineola, New York. Reproducerea într-un singur volum a operei din 1849.
- RÖTTER, Carolin (2003): Auripigment. In: *Restaur* 6/2003. pp. 408-413.
- SHUGAR, Aaron N. – MASS, Jennifer L. eds. (2012): *Handheld XRF for Art and Archaeology. Studies in Archaeological Science* 3. Leuven University Press, Leuven.
- TERRY, George (1893): *Pigments, Paint and Painting. A practical book for practical men*. London, E. & F.N. Spon; New York, Spon & Chamberlain, p. 280. https://www.gutenberg.org/files/56344/56344-h/56344-h.htm#Page_280 (22.06.2020).
- THOMPSON, D.V. transl. (1933): *Cennini: The Craftsman's Handbook*. Dover publications, New York. <http://www.noteaccess.com/Texts/Cennini/index.htm> (22.06.2020).
- SAJÓ István (2008): Ásványi eredetű festékek Magyarország területén / *Pigmenți de natură anorganică de pe teritoriul Ungariei*. In: *A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat*, vol. 74. pp. 39-47. https://matarka.hu/koz/ISSN_1417-5398/74k_2008/ISSN_1417-5398_74k_2008_039-048.pdf (22.06.2020).
- Dr. András Morgós*
Ing. chimist, restaurator lemn și mobilier
Consart Bt., 1124 Budapest, Kálló esperes u. 1.
E-mail: andrasmorgos@gmail.com
- Dr. István Sajó*
Chimist
Universitatea de Științe din Pécs
Centrul de cercetare Szentágothai János
1026 Budapest, Balogh Ádám u. 20.
Tel.: +36-20-240-1301
E-mail: istvan.sajo@gmail.com
- Dr. Minami Takeshi*
Chimist
Laboratory of Environmental Biology
Department of Life Science
School of Science & Engineering
Kindai University
3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka 577.8502, Japan
E-mail: minamita@life.kindai.ac.jp

LISTA FOTOGRAFIILOR

- Foto 1.* Analiza pigmentilor picturii armăroaiei mari tip panou 180(3?) utilizând un aparat pXRF de tip Thermo Niton XL3t.
- Foto 2.* Partea frontală de ladă cu motive florale mari (circa 1680-1720). Locuri de măsurare de la dreapta spre stânga: în colțul stânga-sus: 517.; 518.; 519.; deasupra câmpului din dreapta: 516.; în câmp: 512.; 514.; 515.
- Foto 3.* Locuri de măsurare pe armăroaia mică tip panou cu reprezentare de cetate/ biserică, 1769.
- Foto 4.* Locuri de măsurare pe armăroaia mare tip panou cu reprezentare de cetate/ biserică, 180(3?).
- Foto 5.* Detalii ale cuierului cu reprezentare cetate/ biserică, din anii 1820.
- Foto 6.* Detalii ale cuierului cu reprezentare cetate/ biserică, din anii 1820. Patru locuri de prelevare marcate pe bandă adezivă din hârtie, de la stânga la dreapta: 461.; 463.; 465. (pe fragmentul de sus); 464.
- Foto 7.* Detalii din câmpurile 3. și 2. ale laviței (1836) cu buchet și reprezentare cetate/biserică, în timpul îndepărtării vernisului.

Foto 8. O mare varietate de nuanțe de verde indigo, de la verde la albastru. Des, pe același obiect – de exemplu, pe ușa armăroaiei mari tip panou, 180(3?) – sunt utilizate mai multe nuanțe.

Foto 9. Îmbătrânirea verdelui indigo, degradarea sa datorată luminii, observabilă pe panoul frontal din *foto 2*. În locurile ferite de lumină, sub rozeta încuietorii (imaginea superioară), respectiv în zona în care marginea capacului acoperea panoul frontal (imaginea inferioară) culoarea verde indigo este încă destul de bine vizibilă, însă în zonele expuse la lumină s-a grizat, s-a decolorat.

LISTA FIGURILOR

Fig. 1. Ilustrarea în tabelul periodic a elementelor care se pot sau nu analiza prin pXRF.

Galben (doar Mg): nivel considerabil de detecție (în condiții reale de măsurare circa 2-4%).

Verde încercuit cu roșu (Al – Cl): elemente cu limită de detecție medie (câteva procente).

Verde (începând cu K): elemente cu limită de detecție foarte bună (la concentrații reduse, Limit of Detection = LOD \leq 0,01%).

Alb: elemente care nu se pot determina (H, Li, Na, Be, B, C, N, O, F) sau care se pot determina, dar nu sunt întâlnite în probele analizate (gaze nobile, elemente transuranice).

Traducere: Márta Guttmann