



07047-010413-10-5.2/KT

Lehekülg 1 (19)

Analüüsitunnistus

ANALYSIS CERTIFICATE

Tunnistuse nr ja kuupäev:
Analysis Certificate No and Date: L1-053-13; 01.04.2013

Tellimuse nr ja kuupäev:
Order No and Date: L1-053-13; 01.04.2013

Tellijä:
Customer: Eesti Kunstimuuseum, Weizenbergi 34/ Valge 1, 10127

Objekt:
Sample: Tartu Jaani kiriku terrakotaskulptuuridelt võetud värviproovid (Olev Prints'i kollektsioon)

Töö sisu:
Content of the Work: Värviproovide keemilise koostise määramine

Kasutatud mõõtevahendid ja materjalid:
Instruments and materials used: ATR-FT-IR spektrid registreeriti Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrial kasutades ATR-lisaseadet ja Nicolet iN10 MX integreeritud FT-IR mikroskoobil. SEM-EDS analüüsid teostati kasutades Zeiss Evo15MA elektronmikroskoopi ja Oxfordi EDS seadet.

Katsete lühikirjeldus:
Experiments: FT-IR spekter registreeriti ATR kristallile (või FT-IR mikroskoobi alla) asetatud proovist. SEM-EDS spekter registreeriti süsinik- kilealusele asetatud proovist. Põhjalikumalt on katsetustest kirjutatud punktis 2.

Põhjäreldused:
Main conclusions: Kolm sinise värvikihi proovi sisaldavad pigmentidest smalti, asuriiti, ja ultramariini. Punase värvikihi proov sisaldab pliipunast ja roheline värvikihi proov mingit vaske sisaldavat pigmenti. Täiteaineteks on kriit ja silikaatsed ained. Sideainet ei olnud võimalik tuvastada.

Proov toodud:
Sampling Date: 01.03.2013

Analüüside teostamise ajavahemik:
Date of Analysis: 01.03.2013 - 01.04.2013

Akrediteeritus:
Accreditation: Kasutatud analüüsimetoodika ei kuulu akrediteerimisalasse.

Allkirjad:
Signatures:

K. Herodes
Katsekoja juhataja
Head of Testing Centre

S. Vahur
Koostaja
Compiled by

Dokument koosneb analüüsitunnistusest ja –tulemuste kokkuvõttest 19 lehel ning on välja antud ühes (1) allkirjastatud eksemplaris.

The document consists of an Analysis Certificate with a Summary of Results on 19 pages in one (1) signed copy

Kontakt: Signe Vahur, TÜ katsekoja keemialabor, Ravila 14a, 50411 Tartu, signe.vahur@ut.ee
Tartu Ülikool, Keemia Instituut, Ravila 14a, 50411 Tartu, 737 6030
University of Tartu, Institute of Chemistry, Ravila 14a, 50411 Tartu, Estonia, +372 737 6030

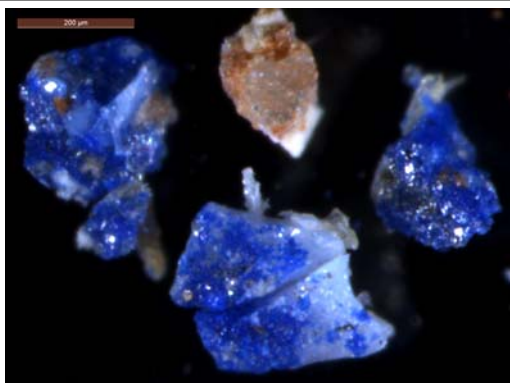
1 Analüüsitavad proovid

Analüüsitavad 5 värviproovi kuuluvad Olev Prints kolektsiooni ja on teadaolevalt omal ajal võetud Tartu Jaani kiriku terrakotaskulptuuridelt. Olev Prints tegi terrakotaskulptuuridest joonised (umbes A3 suurustele paberilehtedele) ja liimis sinna ka skulptuuridelt võetud värvitükikesed. Analüüsimiseks eraldati paberilt tükikesed skalpelli ja pintsettidega.

Optilise mikroskoobiga uurides tuvastati analüüsitavatel proovitükkidel valdavalt kaks kihti – värvi- ja krundikiht. Enamik analüüsitavaid proove olid väga väikesed ja keerukaks tegid analüüsimise just õhukesed pudedad pealmised värvikihid paksul krundikihil (selliste proovide analüüsimine oli küllalt aeganõudev). Proovitükkide suurused varieerusid ligikaudu 0,2-2 mm² vahemikus.

Alljärgnevalt on toodud fotod analüüsitavatest proovitükikestest (fotod tehti Leica optilise mikroskoobiga) ja nimekiri analüüsitavatest kihtidest (uuringud teostati ATR-FT-IR spektromeetri, FT-IR mikroskoobi, SEM-EDS-iga).

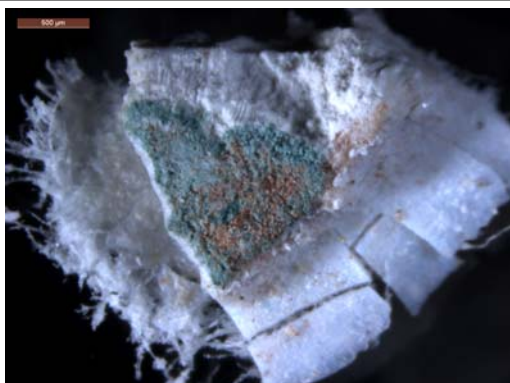
PROOVITÜKK NR 1. JAANI_PRINTS_91.2.I (Johannes)



Analüüsitavad kihid:

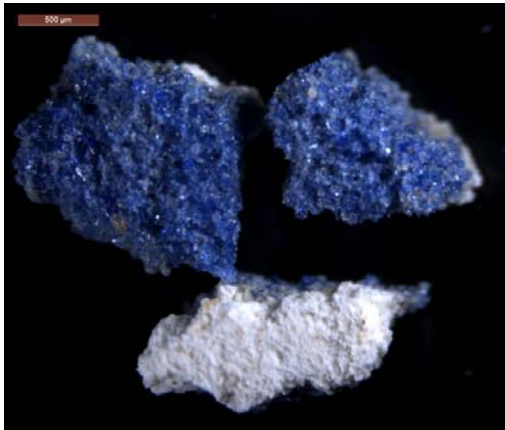
- Sinine värvikiht

PROOVITÜKK NR 2. JAANI_PRINTS_92.10.I

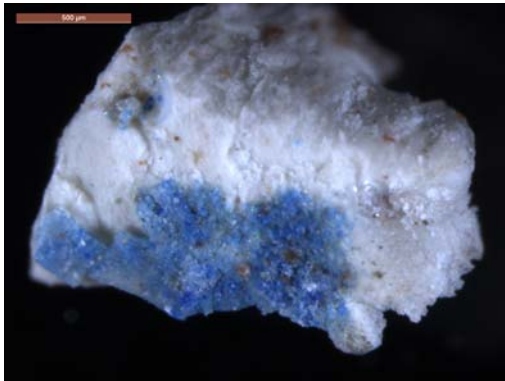


Analüüsitavad kihid:

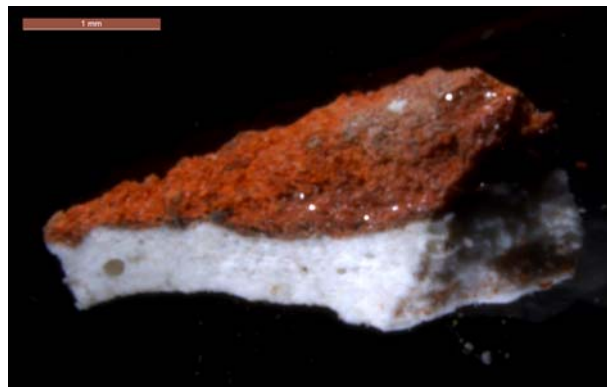
- Roheline värvikiht
- Alumine valge krundikiht

PROOVITÜKK NR 3. JAANI_PRINTS_94.4.IIAnalüüsitavad kihid:

- Sinine värvikiht
- Valge krundikiht

PROOVITÜKK NR 4. JAANI_PRINTS_95.5.IAnalüüsitavad kihid:

- Sinine värvikiht
- Alumine valge krundikiht

PROOVITÜKK NR 5. JAANI_PRINTS_97.7.IIAnalüüsitavad kihid:

- Punane värvikiht
- Valge krundikiht

2 Kasutatavad analüüsimeetodid

2.1 Stereomikroskoop

Analüüsitavaid proovitükke uuriti ja pildistati optilise stereomikroskoobiga Leica M165 FC.

2.2 ATR-FT-IR spektroskoopiline analüüs

ATR-FTIR spekromeeter

ATR-FT-IR spektrid registreeriti kasutades teemantkristalliga ATR-mikroanalüsaatorit (*Smart Orbit microsampling accessory*), mis on paigaldatud Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrile. FT-IR spektromeetril on DLaTGS detektor, Vectra Aluminum interferomeeter ja optiliseks materjaliks CsI. Smart Orbit on horisontaalne ühepõrkeline mikro-ATR-seade, millel on IR kiire sisenemisnurk 45° ja aktiivne proovi ala 1.5 mm. FT-IR spektromeetri kaitsmiseks õhuniiskuse eest puhutakse pidevalt läbi spektromeetri kuiva õhku.

ATR-FT-IR spektromeetril on võimalik analüüsida erinevaid vedelikke, tahkeid proove, pulbreid, pehmeid ja väga kõvasid materjale, ka kiude.

IR spektrite registreerimine

ATR-FT-IR spektri registreerimiseks võeti optilise mikroskoobi all skalpelli otsaga analüüsitavat proovi, asetati see ATR teemantkristallile ja proov suruti pressiotsikuga tugevasti vastu kristalli pinda (kvaliteetse spektri saamiseks peab kontakt proovi ja kristalli vahel olema hea) ning seejärel registreeriti IR spekter.

IR spektrid registreeriti mitmest purukesest ja analüüsitunnistusse valiti parema kvaliteediga IR spekter.

Kasutati järgmisi spektromeetri parameetrid: mõõtepiirkond $225-4000\text{ cm}^{-1}$, lahutusvõime 4 cm^{-1} , keskmistatavate spektrite arv: 256, apodisatsioon: Happ-Genzel.

Spektromeetrit juhiti ja spektreid töödeldi Thermo Electron's OMNIC programmis.

Saadud IR spektritel ei teostatud ATR-korreksiooni (tegemist on matemaatilise funktsiooniga, mille abil teatud parameetreid muutes saadakse transmissiooni-lähedaseks korrigeeritud IR spekter).

2.3 IR mikrospektromeeter

Lisainfo saamiseks teostati analüüsid veel FT-IR mikroskoobiga. Mõõtmisteks kasutati Nicolet iN10 MX integreeritud FT-IR mikroskoopi, millega on võimalik registreerida FTIR spektreid ja teha analüüse ülikõrge lokaalsusega ja üliväikeste objektide pealt.

Mõõtmisel kasutati põhiliselt ATR režiimi, selleks kasutati germaaniumist ATR otsikut. FT-IR mikroskoobiga mõõdeti ATR-FT-IR spektrid otse värviproovilt.

Proovitükikeste mõõtmiseks asetati need metallist plaadile ja plaat asetati FT-IR mikroskoobi alla. Pildi funktsiooni abil otsiti värviproovil sobiv koht ja fokuseeriti. Seejärel automaatselt juhiti ATR otsik proovil vajalikule kohale ning registreeriti ATR-FT-IR spekter.

Kasutati järgmisi parameetrid: mõõtepiirkond $600-4000\text{ cm}^{-1}$, lahutusvõime 4 cm^{-1} , keskmistatavate spektrite arv: 64.

FT-IR mikroskoopi juhiti ja spektreid ning proovidest saadud pilte töödeldi Thermo Electron's OMNIC PICTA programmis. Registreeritud IR spektritel ei teostatud ATR-korreksiooni.

2.4 SEM-EDS

Kasutati Zeiss Evo15MA elektronmikroskoopi. Pildistamiseks kasutati tagasihajunud elektroni detektorit (BSD). Kvalitatiivne keemiline analüüs teostati Oxfordi energiadiispersiivse spektromeetriga (EDS). Proove analüüsiti madalvaakumis, mistõttu puudus vajadus neid eelnevalt juhtiva materjaliga katta. Mõõtmiseks pandi kõik uuritavad värvikihid süsinik-kilealusele. Mõõtmispinge oli 15 keV ning spektreid töödeldi programmiga Aztec.

3 Analüüsitulemused

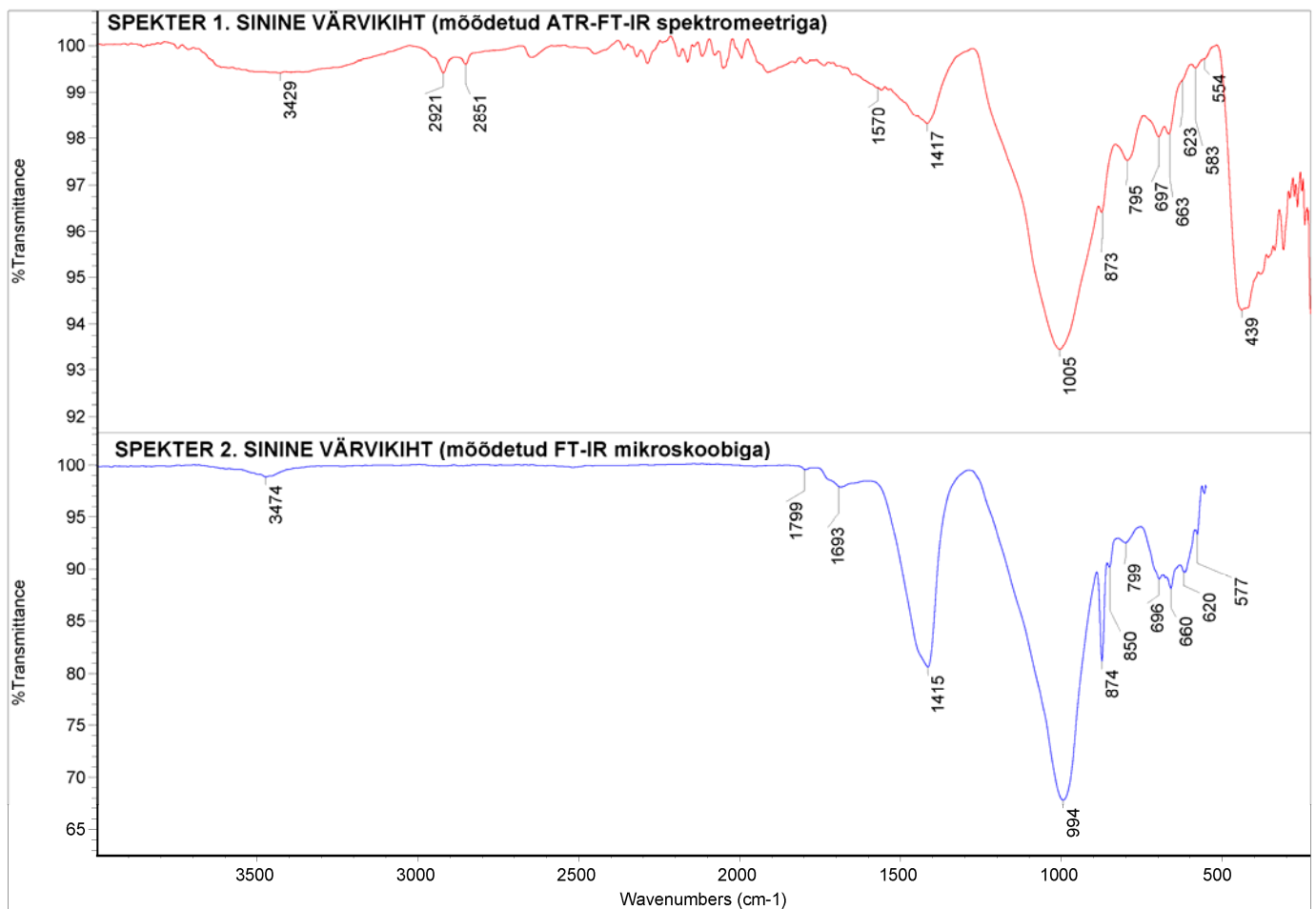
3.1 ATR-FT-IR spektromeetri, FT-IR mikroskoobi ja SEM-EDS-iga teostatud uuringud

ATR-FT-IR spektromeetri, FT-IR mikroskoobi (ATR-otsikuga) ja SEM-EDS-iga registreeritud proovide spektrite interpretatsioonid on toodud kokkuvõtvalt alljärgnevatel tabelites. Iga tabeli all on analüüsitavaid proovide IR ja SEM-EDS spektrid.

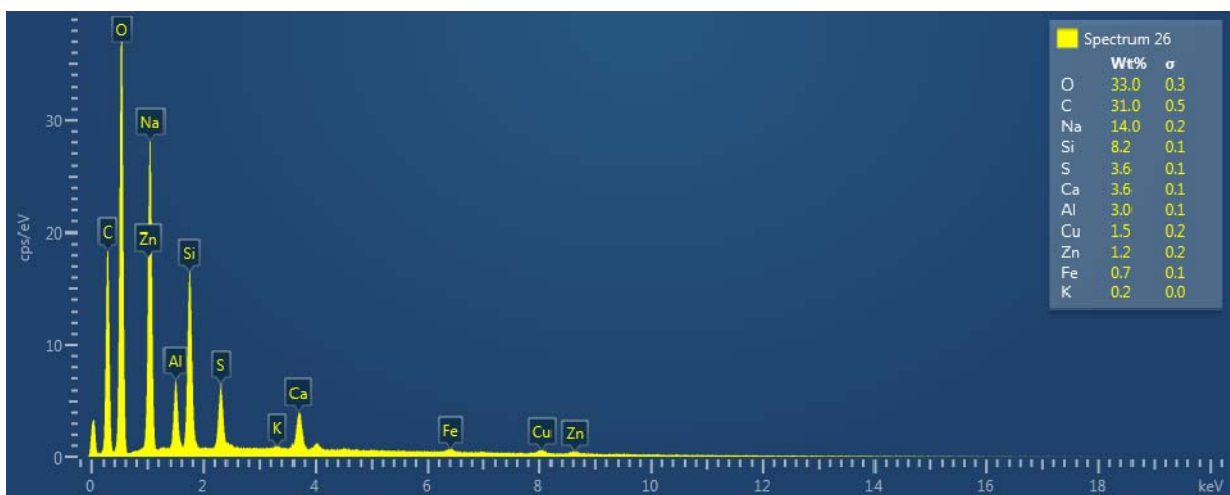
3.1.1 PROOV NR 1. JAANI_PRINTS_91.2.I (Johannes)

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	FT-IR mikroskoop (ATR-otsikuga) (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS
SININE VÄRVIKIHT		
Joonis 1, Spekter 1	Joonis 1, Spekter 2	Joonis 2
PIGMENT: Ultramariin ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$): ~1005, 795, 697, ~663, 583, 554, neeldumine vahemikus 500-300	PIGMENT: Ultramariin: ~994, 799, 696, ~660	<i>SEM-EDS spekter sisaldab elemente, mis kuuluvad järgmistele pigmentidele ja täiteainetele:</i> Ultramariin: Na, Al, Si, S, O Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O Tsinkvalge (ZnO): Zn, O (võib olla)
TÄITEAINE: Kaltsiumkarbonaat (CaCO₃): 1417, 873	TÄITEAINE: Kaltsiumkarbonaat: 1799, 1415, 874	Ülejäänud elemendid (Fe, Cu, K) spektris kuuluvad erinevatele lisanditele.
IR spektrites puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumismaksimumid.		
JÄRELDUSED		
<p>IR ja SEM-EDS spektrite põhjal tuvastati, et sinine värvikiht sisaldab tõenäoliselt ultramariini ja lisaks väikeses koguses kaltsiumkarbonaati (st kriiti). Lisas 1 on toodud võrdluseks puhta ultramariini IR spekter. Kui võrrelda omavahel sinise värviproovi ja puhta ultramariini IR spektreid, siis on näha, et lainearvud on veidi nihkes. See on sellepärast, et värviproovis on lisaks veel lisandeid, mis kõik annavad IR spektris neeldumismaksimume ja samuti mõjutavad pigmendi neeldumismaksimumide (või täpsemalt öeldes neeldumismaksimumi tipu) asukohta.</p> <p>Sinise värvikihi spektrites esinev kaltsiumkarbonaat võib kuuluda ka sinise värvikihi all oleva beežikas-valge krundi koostisse (sinist värvikihti polnud võimalik täiesti puhtalt eraldada krundikihist ja paratamatult võis mõni krunditerake sattuda mõõtmise ajal siniste värviterakeste hulka). Sinise värvikihi all on beežikas-valge kriidikrunt väikese silikaatse aine lisandiga.</p> <p>IR spektrite põhjal ei olnud võimalik sideainet tuvastada. Sideaine komponendid oli tõenäoliselt aja jooksul tugevalt lagunened.</p>		

Joonis 1. ATR-FT-IR spektromeetri ja FT-IR mikroskoobiga registreeritud sinise värvikihi IR spektrid



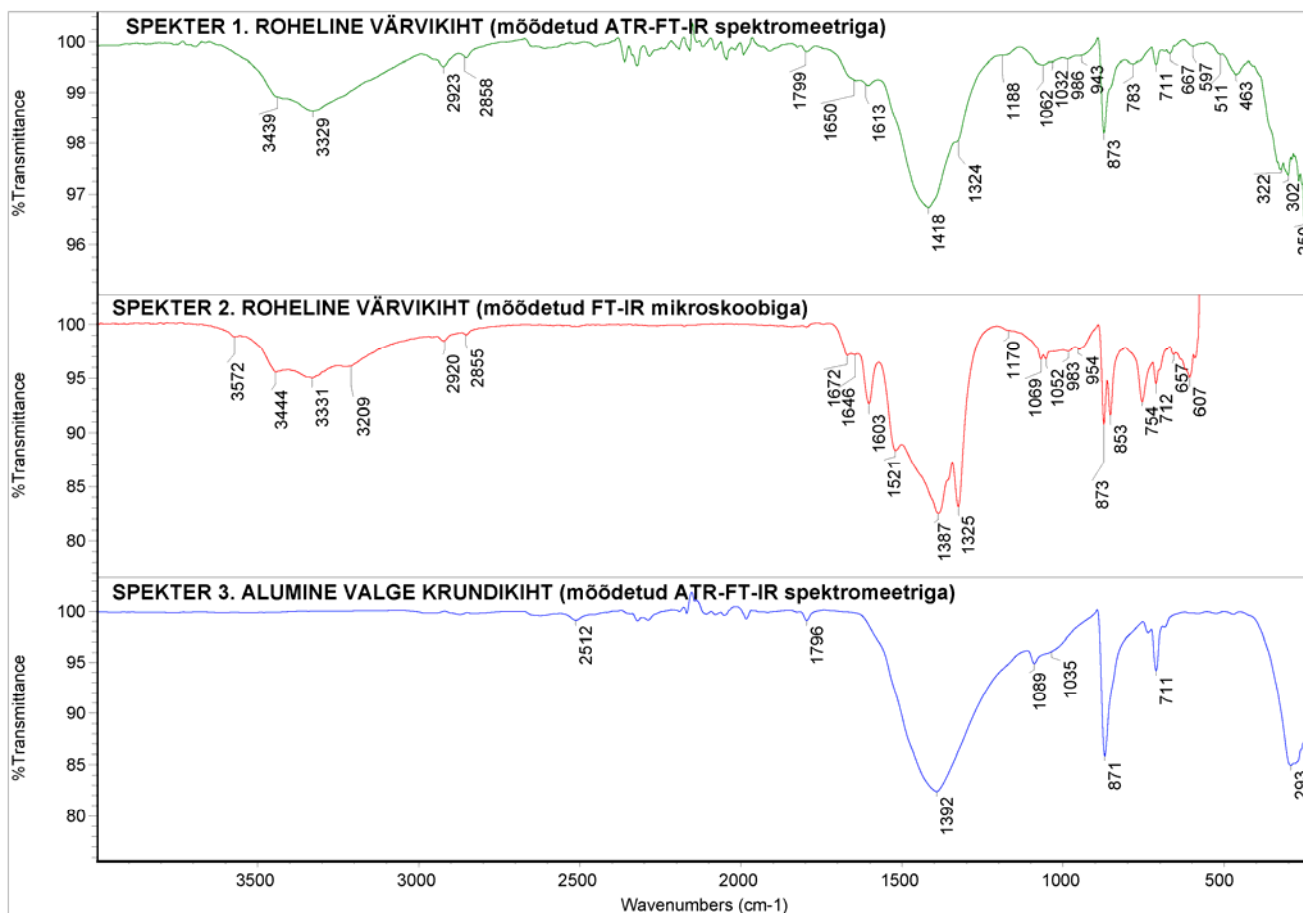
Joonis 2. Pealmise sinise värvikihi SEM-EDS spekter



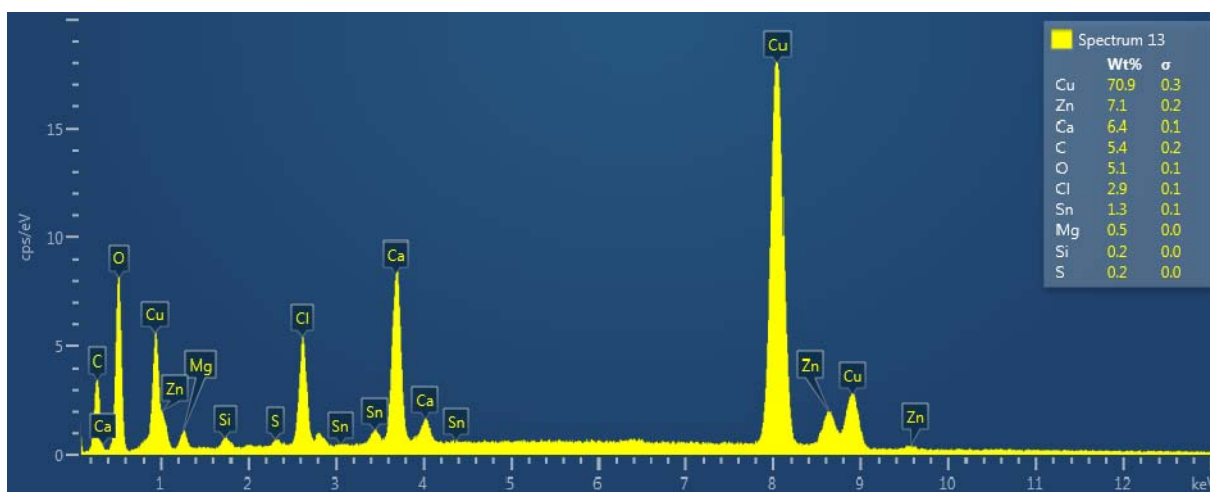
3.1.2 PROOV NR 2. JAANI_PRINTS_92.10.I

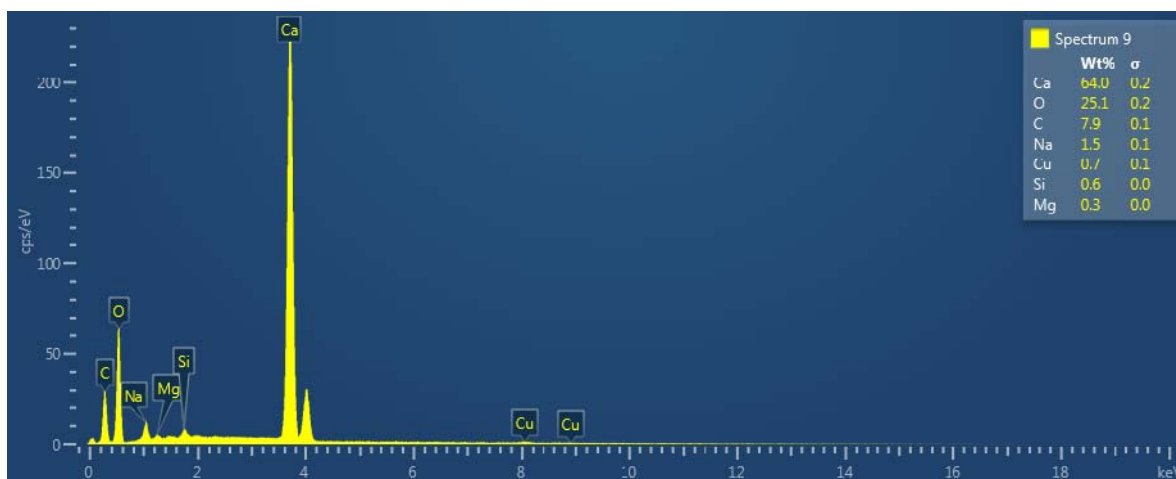
ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	FT-IR mikroskoop (ATR- otsikuga) (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS
ROHELINE VÄRVIKIHT		
Joonis 3, Spekter 1 PIGMENDID/ TÄITEAINED Kaltsiumkarbonaat (CaCO₃): 1799, neeldumine lainearvude vahemikus 1450-1390, 873, 711, ~302 Silikaadid/ mineraalid: neeldumised vahemikus 1000- 900, 783, 511, 463 Mingi sulfaadi lisand (võib olla): 1188, 1062, 667, 597 O-H valentsvõnkumised asuvad lainearvude vahemikus 4000-3000 (selles piirkonnas asuvad nii anorgaanilistele kui orgaanilistele ainetele kuuluvad võnkumised)	Joonis 3, Spekter 2 PIGMENDID/ TÄITEAINED Kaltsiumkarbonaat: neeldumine lainearvude vahemikus 1450-1390, 873, 853 (?), 712 Värviandvatele komponentidele ja mineraalsetele lisanditele kuuluvad neeldumised: neeldumised vahemikus 4000-3000, 1603, 1387, 1325, 1170, neeldumised vahemikus 1000- 900, 754, 657, 607	Joonis 4 <i>Rohelise värvikihi SEM-EDS spekter sisaldab järgmisi elemente:</i> Ca, C, O Cu, Mg, Zn, Si, S, Cl, Sn
IR spektrites puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumismaksimumid.		
JÄRELDUSED Tegemist oli keerulise ja tillukese värviprooviga. Üleval toodud mikroskoobiga tehtud fotol on näha, et rohelise värvikihi peal on punakaid ja valgeid terakesi, lisaks on värvikihi all paks valge krundikiht. Need on kõik segavad tegurid, mis raskendavad rohelise pigmendi tuvastamist. SEM-EDS spektri põhjal võib järeldada, et roheline värvikiht sisaldab mingit vaske sisaldavat pigmenti. Vaske sisaldavad sellised pigmendid nagu malahhiit [CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂], vaseroheline [Cu(CH ₃ COO) ₂ ·2Cu(OH) ₂], atakamiit [atacamite – Cu ₂ Cl(OH) ₃], Schweinfurti roheline (smaradgroheline) [3Cu(AsO ₂) ₂ ·Cu(CH ₃ COO) ₂], Scheele roheline (Cu ₂ As ₂ O ₅). Kaks viimast pigmenti saab välistada kuna need sisaldavad arseeni, SEM-EDS-i spektris aga arseeni piigid puuduvad. SEM-EDS-i spektris esinevad veel sellised elemendid nagu tsink (Zn), tina (Sn) ja kloor (Cl). Tsink võib kuuluda tsinkvalge (ZnO) koostisse ja kloor nt atakamiidi mineraali koostisse, samas kloor võib kuuluda ka täiteainete ning lisandite koostisse. Teised elemendid SEM-EDS spektris kuuluvad lisandite ja täiteainete koostisse. Registreeritud IR spektrite põhjal oli väga keeruline tuvastada rohelist pigmenti (või rohelist värvitooni andvaid komponene) kuna need sisaldavad segavaid ja kattuvaid lisandite neeldumismaksimume. Väikesi sarnasusi on vaserohelise IR spektriga, samas proovi IR spektrite põhjal ei saa välistada ka malahhiidi ja nt atakamiidi olemasolu. Lisas 3 on toodud vaserohelise ja malahhiidi võrdlusspektreid. Seega, registreeritud IR ja SEM-EDS spektrite põhjal võib järeldada, et analüüsitav värvikiht sisaldab tõenäoliselt mingit vaske-sisaldavat rohelist pigmenti. Lisaks olid täiteainena tuvastatavad kaltsiumkarbonaat (kriiti), silikaatsed ning sulfaatsed lisandid. Värvikiht võib sisaldada veel tsinkvalget (ZnO). Sideainet polnud võimalik tuvastada kuna tegemist on tugevalt lagunenu materjaliga. Võimalusel tuleks võtta uued proovitükikesed (eelistatult võimalikult väikese krundikihiga) ning seda proovi veelkord analüüsida.		
ALUMINE VALGE KRUNDIKIHT		
Joonis 3, Spekter 3 TÄITEAINED/ LISANDID Kaltsiumkarbonaat (CaCO₃): 2512, 1796, lai neeldumine vahemikus 1450-1390, 871, 711, ~293; Silikaadid: neeldumised vahemikus 1100-1000 IR spektris puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumismaksimumid.	Spektrit ei registreerinud	Joonis 5 <i>SEM-EDS spekter sisaldab elemente, mis kuuluvad järgmistele pigmentidele ja täiteainetele:</i> Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O; Silikaadid/ mineraalid: Si, Na, Mg
JÄRELDUSED Analüüsitav krundiproov sisaldab valdavalt kaltsiumkarbonaati ja väikeses hulgas silikaatseid lisandeid. Registreeritud IR spektri põhjal ei olnud võimalik sideainet tuvastada. Tegemist on kriidikrundiga.		

Joonis 3. ATR-FT-IR spektromeetri ja FT-IR mikroskoobiga registreeritud roheline värvikihi ja krundi IR spektrid



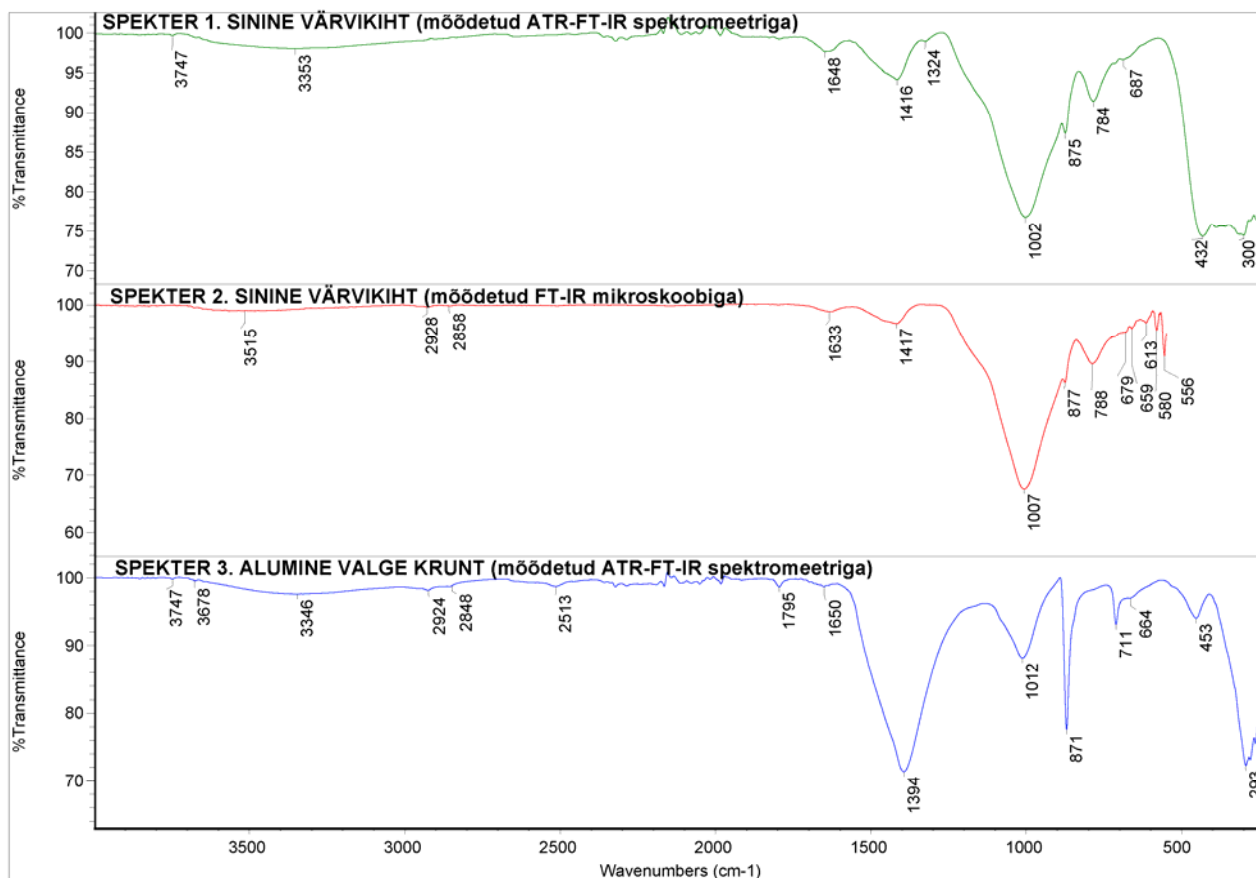
Joonis 4. Pealmise roheline värvikihi SEM-EDS spekter



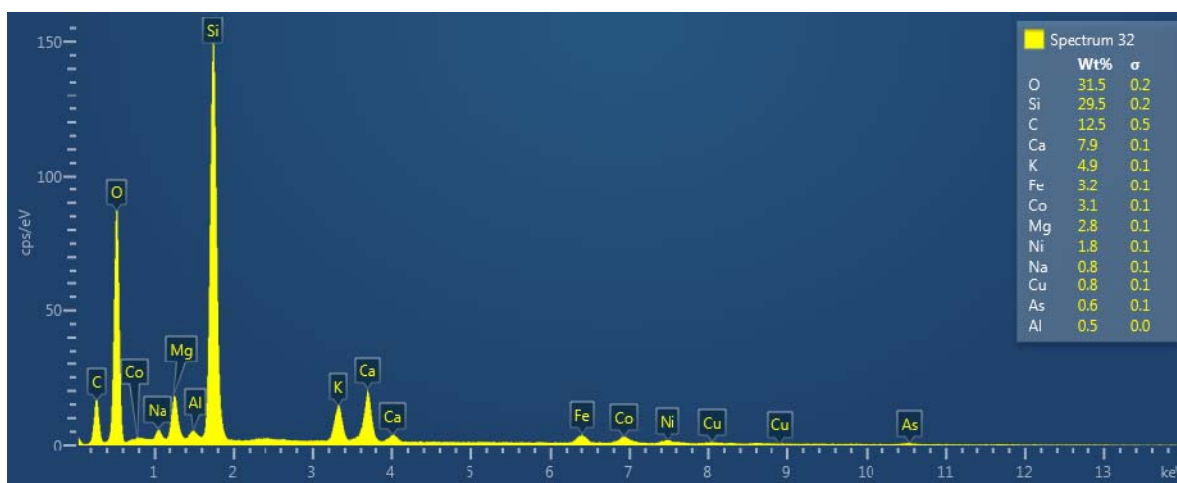
Joonis 5. Alumise valge krundikihi SEM-EDS spekter**3.1.3 PROOV NR 3. JAANI_PRINTS_94.4.II**

ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	FT-IR mikroskoop (ATR-otsikuga) (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS
SININE VÄRVIKIHT		
Joonis 6, Spekter 1 PIGMENT Smalt ($\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}$): lai neeldumine vahemikus 1100-1000, 784, neeldumine vahemikus 500-300	Joonis 6, Spekter 2 PIGMENT Smalt : lai neeldumine vahemikus 1100-1000, 788	Joonis 7 <i>SEM-EDS spekter sisaldab elemente, mis kuuluvad järgmistele pigmentidele ja täiteainetele:</i> Smalt : Co, O, Si, K (lisandid As, Ni, Fe) Kaltsiumkarbonaat : Ca, C, O Ülejäänud elemendid (Na, Mg, Al, Cu) spektris kuuluvad erinevatele täiteainetele ja võib olla ka värviandvatele lisanditele.
TÄITEAINE Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1416, 875, 300	TÄITEAINE Kaltsiumkarbonaat : 1417, 877	
IR spektrites puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumismaksimumid.		
JÄRELDUSED IR spektrites on võimalik tuvastada, et sinine värvikiht sisaldab pigmentina mingit silikaatset sinist pigmenti. Põhilised silikaatsed sinised pigmentid on ultramariin ($3\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$), smalt ($\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}$), Egiptuse sinine ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). Egiptuse sinise saab tõenäoliselt välistada kuna proovi IR spektrites puuduvad Egiptuse sinisele iseloomulikud neeldumised (vt Lisas 2 toodud Egiptuse sinise võrdlusspektrit) ja SEM-EDS spektris olev vase (Cu) piik on liiga madala intensiivsusega, et kuuluda värviandvale pigmentidele. Kui võrrelda puhta ultramariini ja smaldi IR spektreid proovi spektriga, siis suurem on sarnasus smaldiga (Lisas 1 on toodud puhta smaldi ja ultramariini IR spektrid). Seda tulemust kinnitavad ka SEM-EDS spektris esinevad koobalti (Co), kaaliumi (K) ja räni (Si) jooned. Lisaks on SEM-EDS spektris näha arseeni, nikli ja raua maksimume, mis on pärit lisanditest ja tulenevad maagist, millest toodetakse koobaltiühendeid (koobaltit ja koobalti ühendeid toodetakse põhiliselt polümetallimaakidest rakendades keerulisi metallurgia meetodeid). Smalti saadakse kui sulatatakse kokku koobaltoksiid, ränioksiid ja kaaliumkarbonaat. Seega, registreeritud IR ja SEM-EDS spektrite põhjal võib järeldada, et analüüsitud värvikiht sisaldab sinise pigmentina smalti ja täiteainena arvatavasti väikeses koguses kaltsiumkarbonaati (kriiti). Sideainet polnud võimalik tuvastada kuna tegemist on tugevalt lagunenenud materjaliga.		
VALGE KRUNDIKIHT		
Joonis 6, Spekter 3 TÄITEAINED/ LISANDID Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 2513, 1795, lai neeldumine vahemikus 1450-1390, 871, 711, ~293; Silikaadid : 3747, 3678, neeldumised vahemikus 1100-1000, 453		Spektreid ei registreeritud
IR spektris puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumismaksimumid.		
JÄRELDUSED Analüüsitud krundiproov sisaldab kaltsiumkarbonaati ja silikaatseid lisandeid. Registreeritud IR spektrite põhjal ei olnud võimalik sideainet tuvastada.		

Joonis 6. ATR-FT-IR spektromeetri ja FT-IR mikroskoobiga registreeritud sinise värvikihi ja krundi IR spektrid



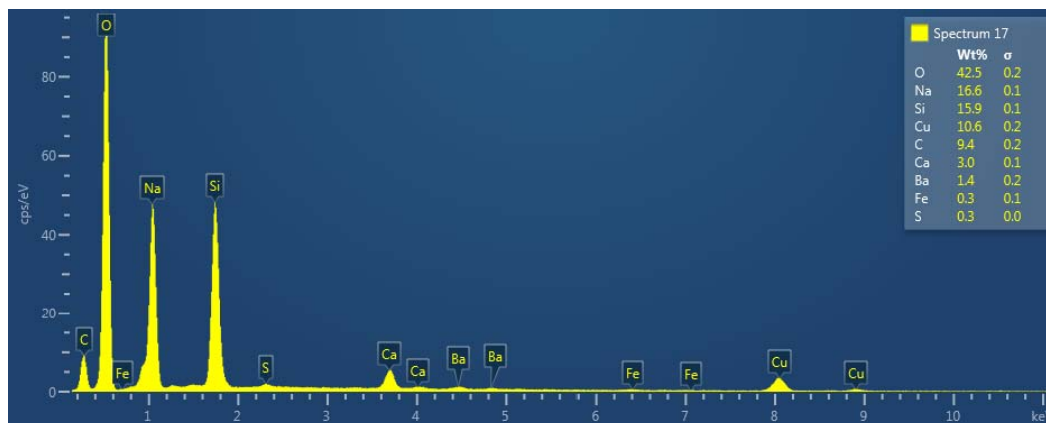
Joonis 7. Pealmise sinise värvikihi SEM-EDS spekter

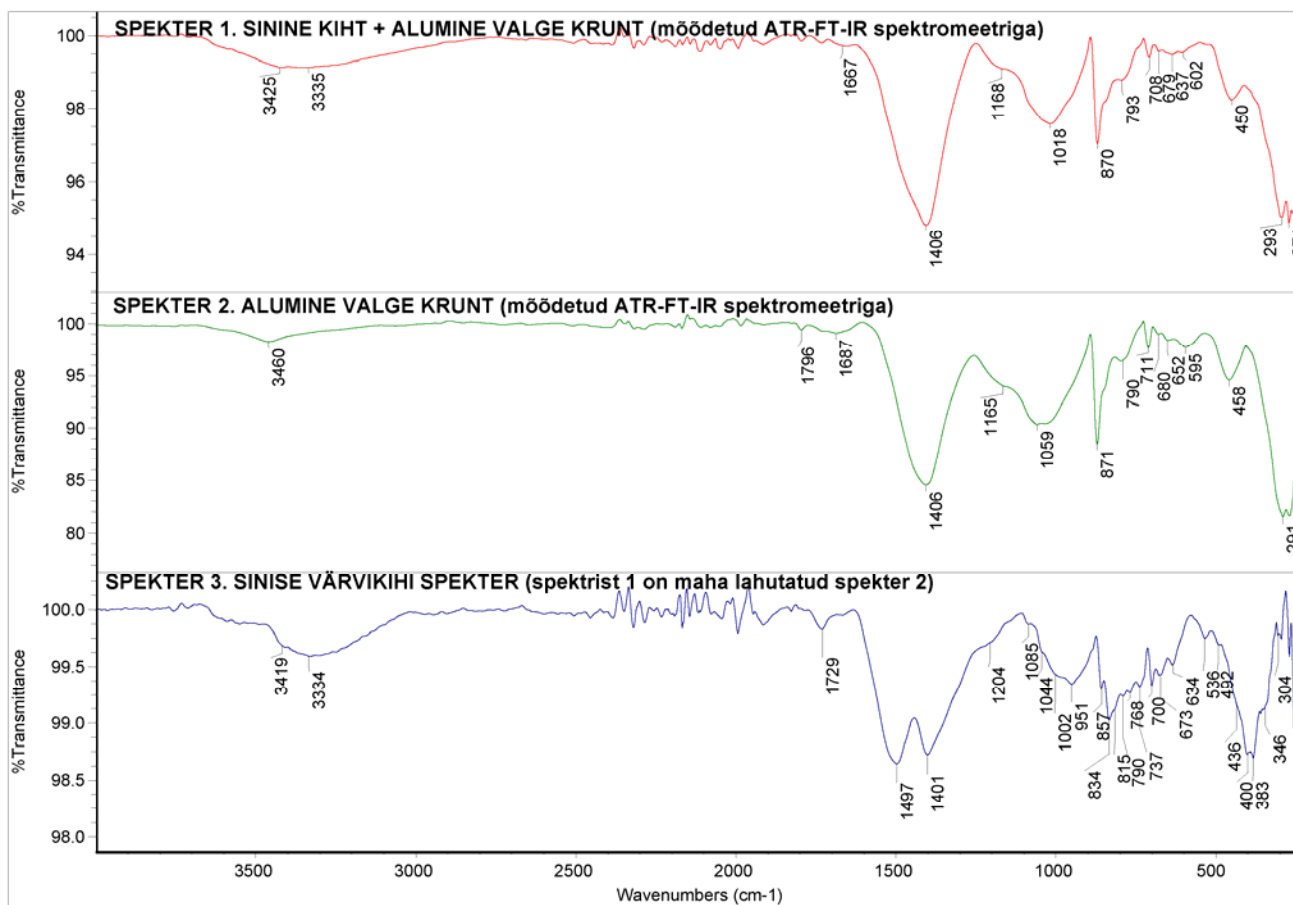
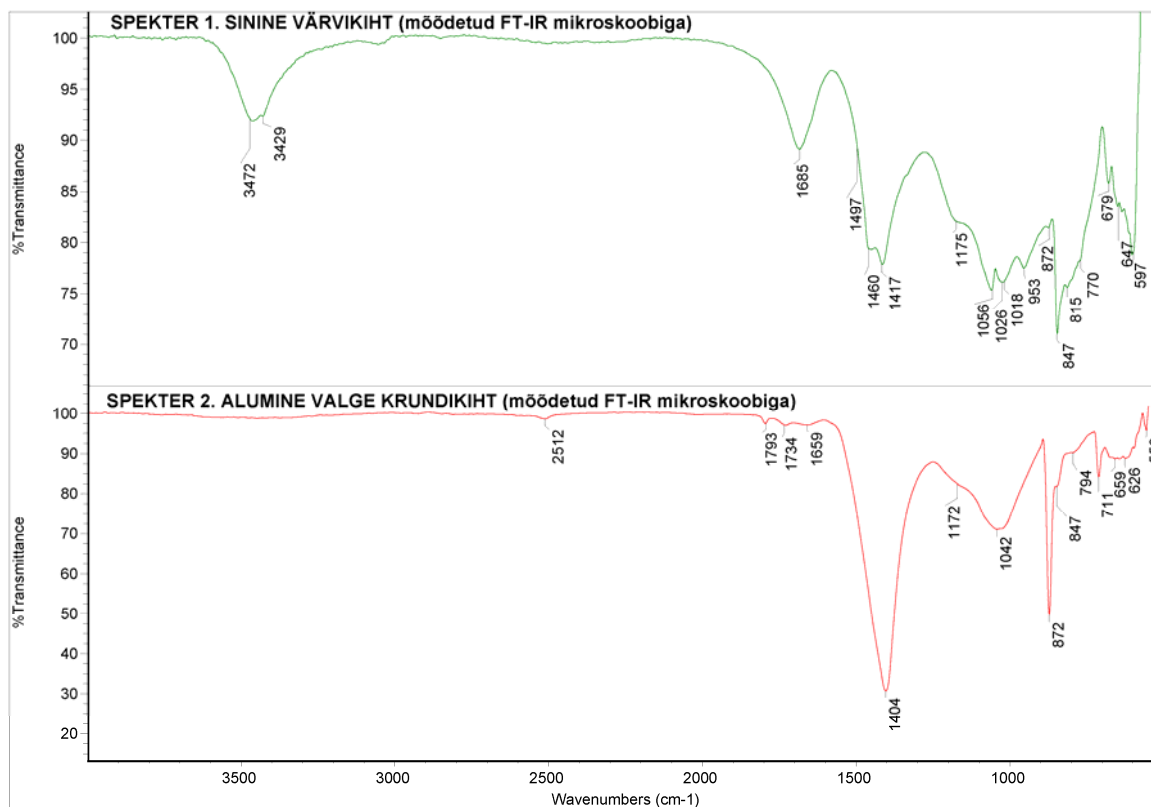


3.1.4 PROOV NR 4. JAANI_PRINTS_95.5.I

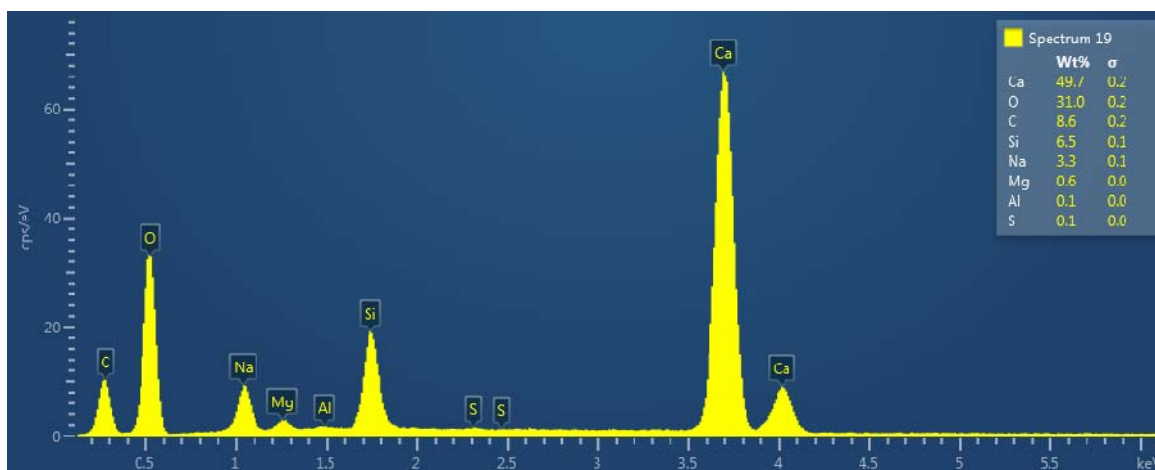
ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	FT-IR mikroskoop (ATR-otsikuga) neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS
SININE VÄRVIKIHT		
Joonis 9, Spekter 3	Joonis 10, Spekter 1	Joonis 8
PIGMENT Asuriit [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]: 3419, ~1497, ~1401, 1085, 1002, 951, 834, ~815, 768, 737, 536, 492, 400, 346, 304	PIGMENDID Asuriit: 3429, neeldumised piirkonnas 1500-1400, ~1026, 953, ~847, 815, 770, 679	<i>SEM-EDS spekter sisaldab elemente, mis kuuluvad järgmistele pigmentidele ja täiteainetele:</i> Pigment: Cu-sisaldav pigment Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O; Ülejäänud elemendid (Na, Si, Ba, väga madala intensiivsusega S ja Fe) spektris kuuluvad erinevatele täiteainetele ja võib olla ka värvandiavatele lisanditele.
TÄITEAINED Silikaadid: neeldumine lainearvude vahemikus 110-1000, 790	TÄITEAINED Kaltsiumkarbonaat: neeldumine lainearvude vahemikus 1420-1390, 872 Silikaadid: neeldumine lainearvude vahemikus 110-1000	
IR spektrites puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumismaksimumid.		
JÄRELDUSED		
SEM-EDS spektri järgi saab väita, et sinine värvikiht sisaldab kindlasti mingit vaske sisaldavat pigmenti. Traditsioonilistest sinistest pigmentidest on teada kaks vaske-sisaldavat pigmenti: asuriit [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] ja Egiptuse sinine ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). SEM-EDS spektri põhjal pole võimalik täpselt öelda kumma pigmendiga on tegemist.		
ATR-FT-IR spektromeetriga uuringud tegi keeruliseks värvikihi all olev segav küllalt paks alumine krundikiht. ATR-FT-IR spektromeetriga saadud sinise värvikihi IR spektris on segavad alumise krundi neeldumised, mis takistavad sinise pigmendi tuvastamist. Seetõttu lahutati OMNIC programmiga uuritava proovi spektrist (spekter 1) maha krundi spekter (spekter 2) ja saadi nn sinise värvikihi spekter (spekter 3). Spekter 3 on sarnasem asuriidi võrdlusspektriga (vt lisas 3, kus on toodud asuriidi ja Egiptuse sinise võrdlusspektrid) ja äratuntavad on asuriidile iseloomulikud neeldumised. FT-IR mikroskoobiga saadud tulemused osaliselt toetavad saadud tulemusi.		
Seega, registreeritud IR ja SEM-EDS spektrite põhjal võib järeldada, et analüüsitav värvikiht sisaldab vaske-sisaldavat sinist pigmenti - arvatavasti asuriiti. Täiteainena võib sisaldada väikeses koguses kaltsiumkarbonaati (kriiti), silikaatseid aineid ja mingit baariumit sisaldavat lisandit (võib olla baariumsulfaat, baariumkarbonaat). Sideainet polnud võimalik tuvastada kuna tegemist on tugevalt lagunenenud materjaliga.		
Tulemuste kinnituseks/ täiendamiseks tuleks võimalusel võtta uued proovitükikesed ning neid veelkord analüüsida.		
ALUMINE VALGE KRUNDIKIHT		
Joonis 9, Spekter 2	Joonis 10, Spekter 2	Joonis 11
TÄITEAINED/ LISANDID Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 1796, lai neeldumine vahemikus 1450-1390, 870, 709, ~291; Silikaadid: neeldumised vahemikus 1100-1000, 790, 458	TÄITEAINED/ LISANDID Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 2512, 1793, 1402, 872, 847, 712 Silikaadid: neeldumised vahemikus 1100-1000, 794	<i>SEM-EDS spekter sisaldab elemente, mis kuuluvad järgmistele pigmentidele ja täiteainetele:</i> Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O; Silikaadid/ mineraalid: Si, Al, Na, Mg
IR spektrite puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumismaksimumid.		
JÄRELDUSED		
Analüüsitav krundiproov sisaldab kaltsiumkarbonaati ja silikaatseid lisandeid. Registreeritud IR spektri põhjal ei olnud võimalik sideainet tuvastada.		

Joonis 8. Pealmise sinise värvikihi SEM-EDS spekter



Joonis 9. ATR-FT-IR spektromeetriga registreeritud IR spektrid**Joonis 10. FT-IR mikroskoobiga registreeritud IR spektrid**

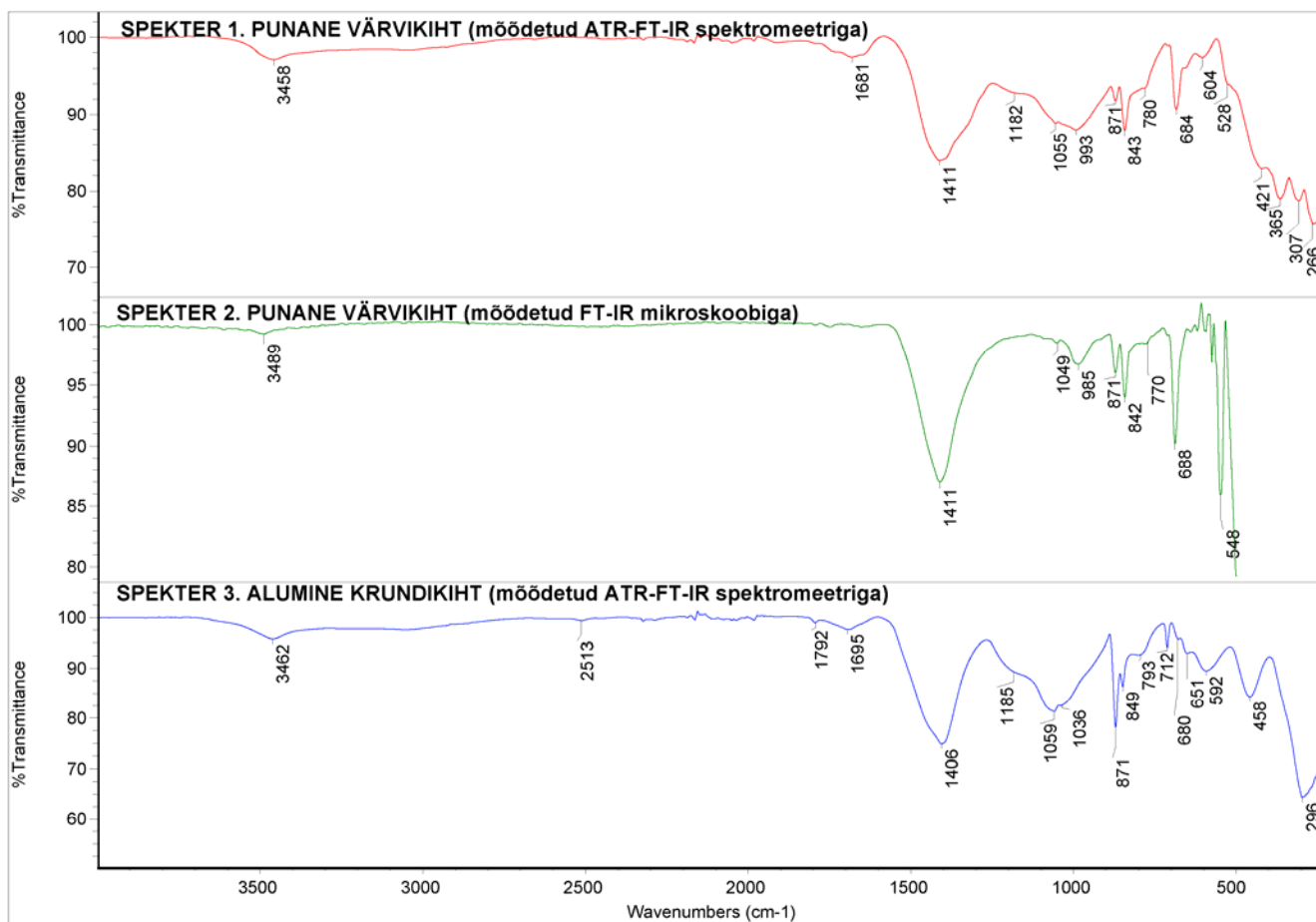
Joonis 11. Alumise valge krundikihi SEM-EDS spekter



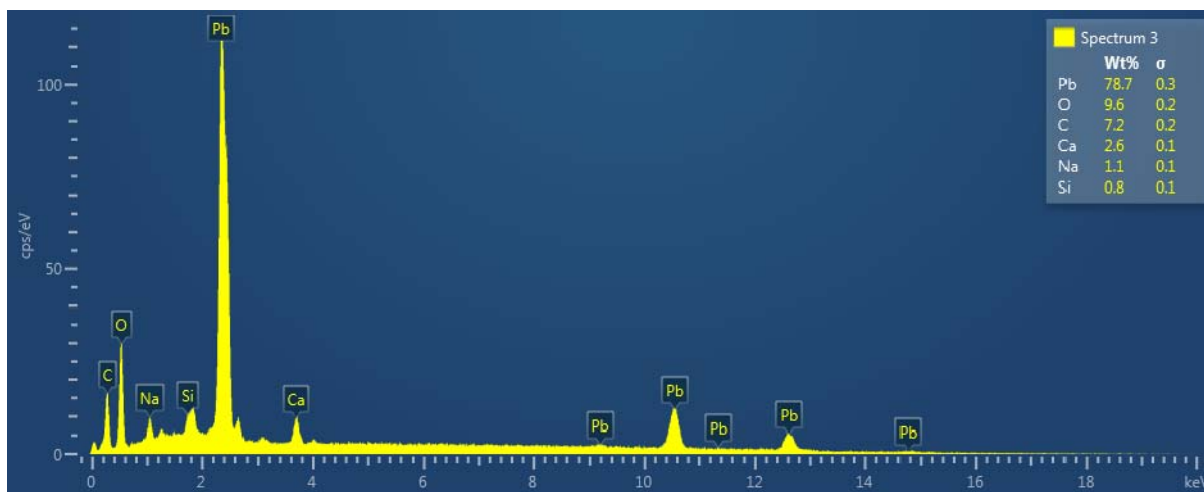
3.1.5 PROOV NR 5. JAANI_PRINTS_97.7.II

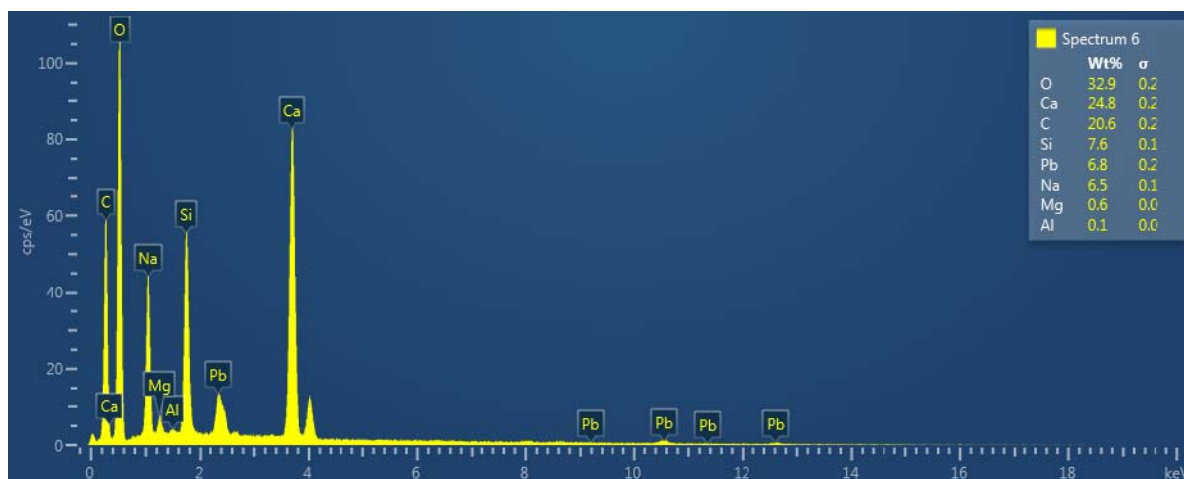
ATR-FT-IR spektromeeter (neeldumismaksimumid cm^{-1})	FT-IR mikroskoop (ATR-otsikuga) (neeldumismaksimumid cm^{-1})	SEM-EDS
PUNANE VÄRVIKIHT		
Joonis 12, Spekter 1	Joonis 12, Spekter 2	Joonis 13
PIGMENDID Pliipunane (Pb_3O_4): neeldumised vahemikus 1420-1390 ja 600-230 Pliivalge [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$] (võib olla): neeldumine lainearvude vahemikus 1420-1390, 684	PIGMENDID Pliivalge: neeldumine lainearvude vahemikus 1420-1390, 1049, 688	SEM-EDS spekter sisaldab elemente, mis kuuluvad järgmistele pigmentidele ja täiteainetele: Pliipunane: Pb, O (töenäoliselt) Pliivalge: Pb, C, O (töenäoliselt) Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O; Ülejäänud elemendid (Na, Si) spektris kuuluvad erinevatele lisanditele.
TÄITEAINED Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): neeldumine lainearvude vahemikus 1420-1390, 871, (843?), 714 Silikaadid: neeldumised vahemikus 1100-900, 780	TÄITEAINED Kaltsiumkarbonaat: neeldumine lainearvude vahemikus 1420-1390, 871, (842?), 714 Silikaadid: neeldumised vahemikus 1100-900, 770	
IR spektrites puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumismaksimumid.		
JÄRELDUSED IR ja SEM-EDS spektrite põhjal tuvastati, et punane värvikiht sisaldab tõenäoliselt värviaidva komponendina pliipunast ja lisanditena veel kaltsiumkarbonaati (st kriiti), silikaatseid aineid ja võib olla ka pliivalget. Pliipunase kasuks räägivad eeskätt neeldumismaksimumi vahemikus 500-200 cm^{-1} . Ka punasel värvikihil polnud võimalik sideainet tuvastada kuna tegemist on tõenäoliselt tugevalt lagunenu materjaliga. SEM-EDS spektris on võimatu pliivalgel ja pliipunasel vahet teha, samas IR spektrites on võimalik näha nende erinevust (vt lisas 4 toodud pliipunase ja pliivalge võrdlusspektreid).		
VALGE KRUNDIKIHT		
Joonis 12, Spekter 3	Spektrit ei registreerinud	Joonis 14
TÄITEAINED/ LISANDID Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3): 2513, 1792, lai neeldumine vahemikus 1450-1390, 871, (849?), 712, ~296; Pliivalge [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$] (võib olla): neeldumine lainearvude vahemikus 1420-1390, 680 Silikaadid: neeldumised vahemikus 1100-1000, 793, 458		SEM-EDS spekter sisaldab elemente, mis kuuluvad järgmistele pigmentidele ja täiteainetele: Kaltsiumkarbonaat: Ca, C, O; Silikaadid/ mineraalid: Si, Al, Na, Mg Pliivalge: Pb, C, O
IR spektris puuduvad SIDEAINELE iseloomulikud neeldumised.		
JÄRELDUSED Analüüsitud krundiproov sisaldab kaltsiumkarbonaati, pliivalget ja silikaatseid lisandeid. Registreeritud IR spektri põhjal ei olnud võimalik sideainet tuvastada.		

Joonis 12. ATR-FT-IR spektromeetri ja FT-IR mikroskoobiga registreeritud punase värvikihi ja krundi IR spektrid



Joonis 13. Pealmise punase värvikihi SEM-EDS spekter



Joonis 14. Alumise valge krundikihi SEM-EDS spekter**4 Järeldused**

Analüüsiti 5 värvitükikest, mis oli võetud Tartu Jaani kiriku terrakotaskulptuuridelt. Analüüsitavad värvitükikesed olid väga väikesed - proovitükkide suurusid varieerusid ligikaudu 0,2-2 mm² vahemikus.

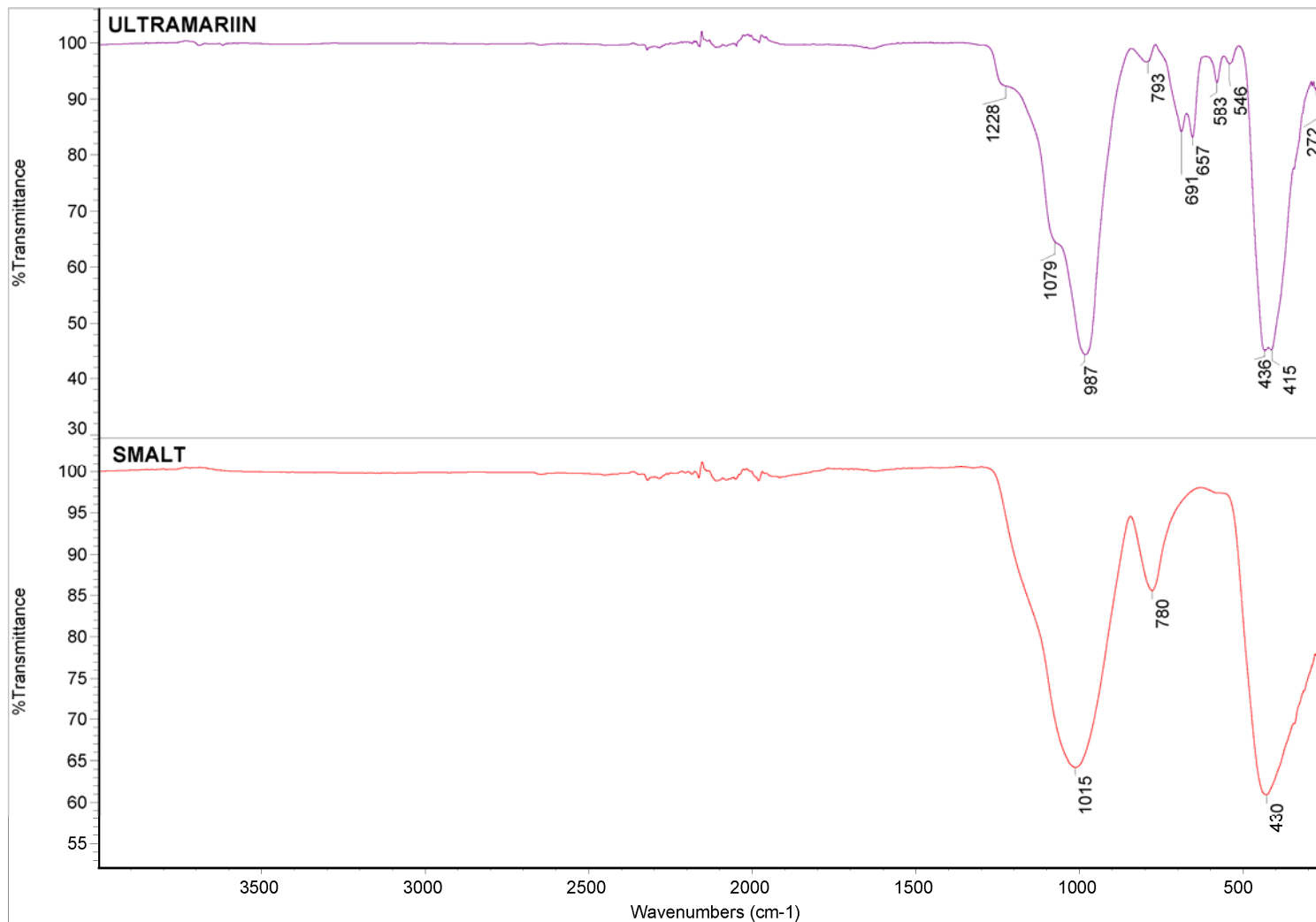
Värvikihtide keemilised koostised

1. Kõik värvikihid sisaldavad **täiteainetena** põhiliselt kaltsiumkarbonaati (kriiti) ja silikaatseid aineid.
2. **Sideainet** polnud võimalik tuvastada üheski värvikihis, kuna puudusid karakteristikud sideainele (nt õli, valk jne) omased neeldumised. Sideaine komponendid olid tõenäoliselt aja jooksul tugevalt lagunened. Lisaks sellele domineerisid spektrites täiteainete ja lisandite neeldumised, mis võisid katta sideainele kuuluvaid neeldumismaksimume.
3. Kolm **sinist värvikihti** sisaldavad kõik erinevaid pigmente:
 Proov nr 1 (JAANI_PRINTS_91.2.I) sisaldab sinise pigmendina tõenäoliselt **ultramariini** ($3\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$), proov nr 3 (JAANI_PRINTS_94.4.II) **smalti** ($\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}$) ja proov nr 4 (JAANI_PRINTS_95.5.I) võib olla **asuriiti** [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$].
4. **Punane värvikiht** (proov nr JAANI_PRINTS_97.7.II) sisaldab tõenäoliselt värviandva komponendina pliipunast ja lisandina veel võib olla pliivalget.
5. **Roheline värvikiht** (proov nr JAANI_PRINTS_92.10.I) tõenäoliselt mingit vaske-sisaldavat rohelist pigmenti (nt vaseroheline, malahhiit) ja erinevaid lisandeid (tsinki, tina, kloori sisaldavaid lisandeid/ täiteaineid).

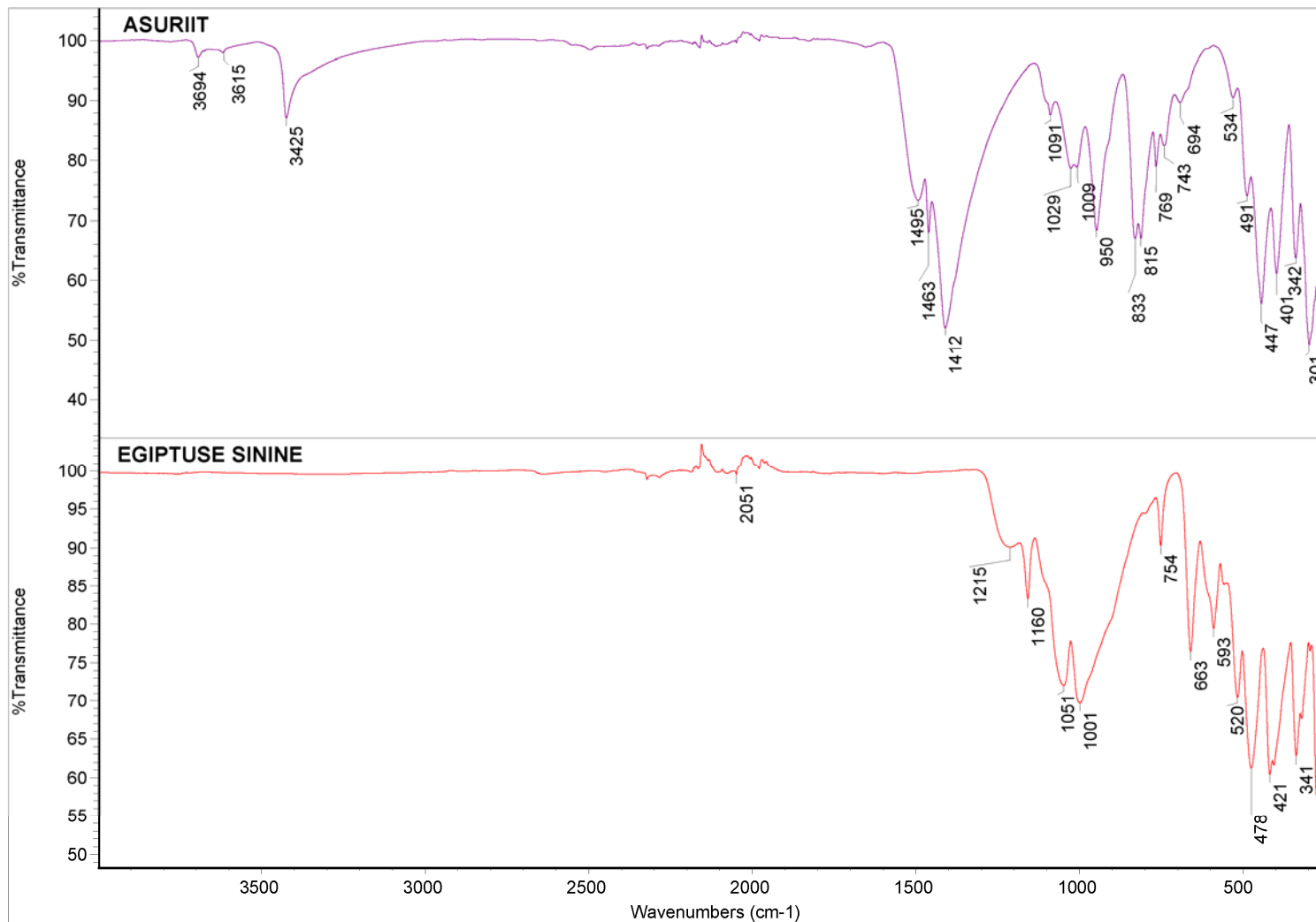
Krundikihtide keemilised koostised

Valged krundikihid sisaldavad valdavalt kaltsiumkarbonaati, ja silikaatseid lisandeid. IR spektrite põhjal ei olnud võimalik sideainet tuvastada.

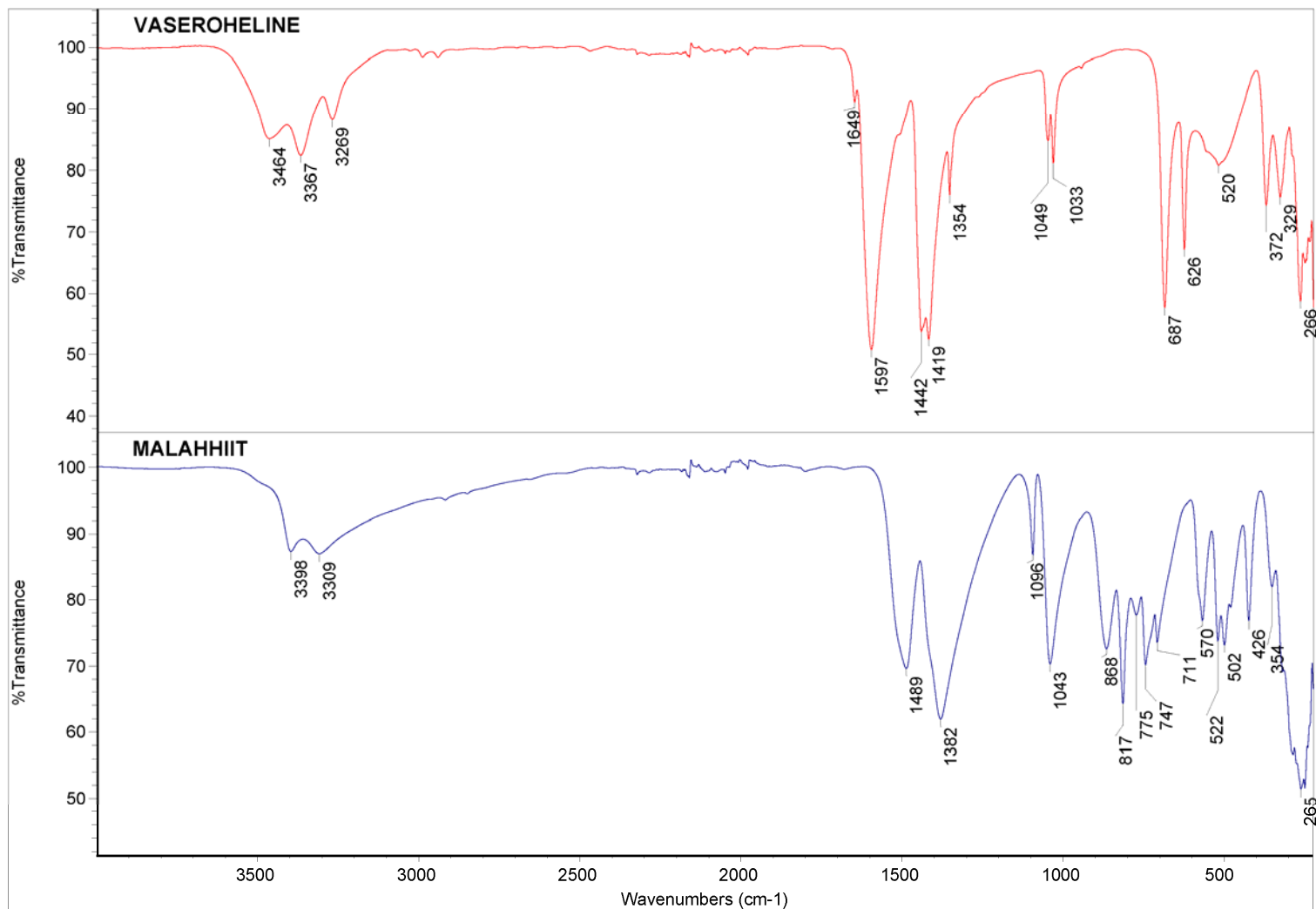
Lisa 1. Puhta ultramariini ja smaldi IR võrdlusspektrid



Lisas 2. Puhta asuriidi ja Egiptuse sinise IR võrdlusspektrid



Lisa 3. Puhta vaserohelise ja malahhiidi IR võrdlusspektrid



Lisa 4. Puhta pliipunase ja pliivalge IR võrdlusspektrid

