



NNNNN-NNNNN-10.6/FT

Lehekülg 1 (19)

# Analüüsitunnistus

## ANALYSIS CERTIFICATE

Analüüsitunnistus nr: 1-00@-08  
*Analysis Certificate No:*

Tunnistuse kuupäev:  
*Date of Certificate:*

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

Objekt:  
*Sample:* Peeter I maalilt võetud 4 värviproovi.

Töö sisu:  
*Content of the Work:* Värviproovides pigmentide, täiteainete ja sideainete määramine

Kasutatud mõõtevahendid ja materjalid:  
*Instruments and materials used:* FT-IR spektrid registreeriti Nicolet 6700 FT-IR spektromeetril kasutades ATR mikroanalüüsi lisaseadet (*Smart Splitpea microsampling accessory*). Spektromeetrit juhiti ja spektreid töödeldi OMNIC programmis. Spektromeetri olulisemad parameetrid: mõõtepiirkond 225-4000  $\text{cm}^{-1}$  lahutusvõime 4  $\text{cm}^{-1}$ , Keskmistatavate spektrite arv: 128, Apodisatsioon: Happ-Genzel.

Katsete lühikirjeldus:  
*Experiments:* SEM-EDS analüüs teostati TÜ Geoloogia Instituudis IR spektrite registreerimiseks võeti žileti või skalpelli otsaga proovi, mis asetati ATR teemantkristallile ja suruti pressiga vastu kristalli. Seejärel registreeriti IR spekter. SEM-EDS analüüsiks pandi uuritavad värvikihid süsinik kilealusele.

Põhjäreldused:  
*Main conclusions:*

Proovi kuupäev:  
*Sampling Date:*

Analüüsi kuupäev:  
*Date of Analysis:* 7.04.2008 – 23.05.2008

Akrediteeritus:  
*Signatures:* Kasutatud analüüsimeetodika ei kuulu akrediteerimisalasse.

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, Jakobi 2, 51014 Tartu, tel. 737 5259, signe.vahur@ut.ee  
Tartu Ülikool, Keemia Instituut, Jakobi 2, 51014 Tartu, 737 6035  
University of Tartu, Institute of Chemistry, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia, +372 737 6035

Accreditation:



# Analüüsitunnistus

ANALYSIS CERTIFICATE

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, Jakobi 2, 51014 Tartu, tel. 737 5259,  
signe.vahur@ut.ee  
Tartu Ülikool, Keemia Instituut, Jakobi 2, 51014 Tartu, 737 6035  
University of Tartu, Institute of Chemistry, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia, +372 737 6035

## Analüüsitulemused

### 1 Visuaalne vaatlus

Analüüsitavateks proovideks olid Peeter I maalilt võetud värviproovid.

Analüüsiti järgmisi proove:

- Proov nr 1. Punase värvikihiga proov
- Proov nr 2. Punase värvikihiga proov
- Proov nr 3. Roheka (hallikasroheline) värvikihiga proov
- Proov nr 7.1. Punase värvikihiga proov

### 2 Proovide töötlemine ja IR spektrite registreerimine

ATR-FT-IR spektroskoopilise meetodiga saab analüüsida vedelikke, tahkeid proove, pulbreid, pehmeid ja väga kõvasid materjale, kiude.

Värviproovide IR spektri registreerimiseks võeti skalpelli otsaga analüüsitavat proovi, asetati see ATR teemantkristallile ja suruti proov pressiga tugevasti vastu teemanti pinda (kvaliteetse spektri saamiseks peab kontakt proovi ja kristalli vahel olema hea) ja registreeriti spekter (vt lisasid nr 1, 4, 6, 7, 8, 9, 10).

FT-IR spektrid registreeriti kasutades teemantkristalliga ATR-mikroanalüsaatorit (*Smart Splitpea microsampling accessory*), mis on paigaldatud Nicolet 6700 FT-IR spektromeetritele. Spektromeetrit juhtiti ja spektreid töödeldi OMNIC programmis. Spektromeetri parameetrid: mõõtepiirkond 225-4000  $\text{cm}^{-1}$ , lahutusvõime 4  $\text{cm}^{-1}$ , keskmistatavate spektrite arv: 128, apodisatsioon: Happ-Genzel.

SEM/EDS analüüs teostati TÜ Geoloogia Instituudis. Mõõtmiseks pandi kõik uuritavad värvikihid süsinik kilealusele. Puudus vajadus katta proove elektrit juhtiva kihiga. Kõigi proovide puhul kasutatud skaneeriva elektronkiire energia oli 20 kV. Registreeriti kokku 3 EDS spektrit (vt lisasid 2, 3, 5)

### 3 IR spektrite interpreteerimine

#### **Proov nr 1. Punase värvikihiga proov (Lisad 1 - 3)**

Punase kihi IR ja EDS spektrid on toodud lisades 1 ja 2. Lisas 3 on toodud punase kihi all või peal oleva musta kihi EDS spekter.

Alljärgnevas tabelis on toodud punase kihi IR ja EDS spektrite interpretatsioon.

Analüüsitav kiht	Materjal	IR spektrite lainearvud ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tulemused
Punane kiht (vt lisasid 1 ja 2)	Pigmentid	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 600-400 $\text{HgS}$ (vt EDS spektrit)	Punaseks <b>pigmentiks</b> võib olla kinaver ( $\text{HgS}$ ) või ka punane ooker ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ + savimineraalid) ja pliipunane ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ).

	Täiteained	<p><b>CaCO<sub>3</sub></b>: 2513, 1795, 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 874, 713, ~301</p> <p><b>Silikaadid</b>: 1100-1000</p>	<p>EDS spektris plii (Pb) ja hapniku (O) maksimumide põhjal võiks järeldada, et punane värvikiht sisaldab veel pliipunast (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) samas IR spektris pole pliipunasele iseloomulikke jooni (lainearvude vahemikus 690-640 cm<sup>-1</sup> ja 500-300 cm<sup>-1</sup> neeldumised). EDS spektris olev plii võib esineda ka pliivalge [(2PbCO<sub>3</sub>•Pb(OH)<sub>2</sub>] koostises, mis on tõenäolisem, kui pliipunase (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) koostises. EDS spektris on näha, et väävli (S), plii (Pb) ja elavhõbeda (Hg) maksimumid kattuvad ja asuvad samas kohas. Kuna nii Hg ja Pb annavad maksimumi ka spektri madalamas piirkonnas, siis päris välistada kumbagi neis elementidest ei saa. Seega selle põhjal võib öelda, et punaseks pigmendiks võib olla kinaver (HgS). Kinaveri ei ole võimalik tuvastada IR spektris, kuna HgS ei anna jooni IR neeldumisasal, seega sealt ei saa kinnitust. Samas päris välistada ei saa ka raudoksiidi (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sisaldava pigmendi (nt punane ooker) olemasolu kuna EDS spektris esinevad raua maksimumid ja IR spektris on raudoksiidile iseloomulikke neeldumisi (lainearvude piirkonnas 600-400 cm<sup>-1</sup> esinevad maksimumid).</p>
	Sideained	<p><b>Vaha</b>: 2920, 2850, 1750-1700 (neeldumine selles piirkonnas) (ka õli annab jooned samasse piirkonda)</p>	<p>Seega kokkuvõtlikult võib öelda, et punaseks pigmendiks võib olla nii kinaver (HgS) kui ka punane ooker (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + savimineraalid) või mõlemad koos.</p> <p><b>Täiteaineteks</b> on kriit (CaCO<sub>3</sub>) ja silikaatsed ained.</p> <p><b>Sideaineks</b> on arvatavasti vaha, millele võib olla lisatud veidi õli. Lainearvude vahemikus 2920 - 2850 cm<sup>-1</sup> asuvad CH valentsvõnkumiste jooned on iseloomulikud estri-tüüpi materjalidele (õlidadele, vahadele jne). Käesoleva spektri korral on joonte kuju enam iseloomulik vahale. Iseloomulikuks detailiks on joonte 2920 cm<sup>-1</sup> ja 2850 cm<sup>-1</sup> vahelise lõhe sügavus. Vahade korral on see lõhe sügavam. Lainearvude vahemikus 1750-1700 cm<sup>-1</sup> asuva karbonüülrühma C=O neeldumismaksimumid on eriti iseloomulikud õlidadele, kuid estreid leidub ka vahade koosseisus (nt naturaalne taimne vaha, mesilasvaha). Seega IR spektris väga intensiivsete C-H neeldumiste ja nende iseloomuliku kuju põhjal võib oletada, et proovis on vaha. Samas, keskmise intensiivsusega karbonüülrühma (C=O) neeldumine viitab, et lisaks vahale on juures ka estri tüüpi materjali (nt õli).</p>

Alljärgnevas tabelis on toodud musta kihi EDS spektri interpretatsioon.

Analüüsitav kiht	EDS spektris esinevad elemendid	Tulemused
<b>Must kiht</b> (vt lisa 3)	C, O, Ca, F, Na, Mg, Al, Si, S, K, Cl	Must värv on arvatavasti saadud süsi (C) segamisel kriidi (CaCO <sub>3</sub> ) ja silikaatsete lisanditega.

**Proov nr 2. Punase värvikihiga proov (Lisad 4 - 6)**

Alljärgnevas tabelis on toodud punase kihi IR ja EDS spektrite ja musta kihi IR spektri interpretatsioonid.

Analüüsita v kiht	Materjal	IR spektrite lainearvud (cm <sup>-1</sup> )	Tulemused
<b>Punane kiht</b> (vt lisasid 4 ja 5)	Pigmendid	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> : 600-400	Punase kihi IR spekter sarnaneb proovi nr 1 punase kihi IR spektriga (vt lisa 1), väikesed erinevused on aga EDS spektrites. IR spektri põhjal on arvatavasti punaseks <b>pigmendiks</b> raudoksiidi (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) sisaldav punane muldpigment (nt punane ooker). Ka EDS spektris on olemas raua (Fe) ja hapniku (O) maksimumid, mis kinnitavad raudoksiidi olemasolu. EDS spektris pole elavhõbeda (Hg) maksimumi, seega selle spektri põhjal ei saa pakkuda, et pigmendiks võiks olla kinaver (HgS).
	Täiteained	<b>CaCO<sub>3</sub></b> : 2516, 1796, 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 874, 714, ~303 <b>Silikaadid</b> : 1100-1000	<b>Täiteaineteks</b> on kriit (CaCO <sub>3</sub> ) ja silikaatsed lisandid. Sarnaselt proov nr 1 punase kihiga, on <b>sideaineks</b> arvatavasti vaha, millele on võib olla lisatud õli (vt proov nr 1 tabelist kommentaare). Õli ja vaha annavad karakteristiklike neeldumismaksimume samasse piirkonda, erinevused on joonte intensiivsustes ja kujus.
	Sideained	<b>Vaha</b> : 2955, 2920, 2849, 1733, 1711 (neeldumine selles piirkonnas) (ka õli annab jooned samasse piirkonda)	
<b>Must kiht (punase all või peal)</b> (vt lisa 6)	Pigmendid	<b>(2PbCO<sub>3</sub>•Pb(OH)<sub>2</sub>)</b> : ~1387, 691-668 (neeldumine selles piirkonnas)	Must kihis üheks <b>pigmendi</b> komponendiks on pliivalge [(2PbCO <sub>3</sub> •Pb(OH) <sub>2</sub> ]. <b>Täiteaineteks</b> on kriit (CaCO <sub>3</sub> ), kaoliin ja võib olla ka väikeses koguses kips [CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O (või CaSO <sub>4</sub> •½H <sub>2</sub> O)].
	Täiteained	<b>CaCO<sub>3</sub></b> : ~1414, 873, 714 <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O</b> : 3696, 3650, 1034, 1001, 915, 797, 773, 691, 529 <b>CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O</b> (või CaSO <sub>4</sub> •½H <sub>2</sub> O): 3343, 1166, 668, ~602	<b>Sideaineks</b> on suure tõenäosusega õli. Sellele viitavad intensiivsed C-H neeldumised lainearvudel 2928 - 2862 cm <sup>-1</sup> ja karbonyülirühma (C=O) neeldumised lainearvude vahemikus 1750-1700 cm <sup>-1</sup> . Värske (mitte vananenud) õli karbonüülrühmad on

	Sideained	<p><b>Õli</b> (estri-tüüpi materjal): 2928, 2862, 1750-1700 (neeldumised selles piirkonnas), 1453, 1315, 1242</p>	<p>praktiliselt kõik pärit estritest (rasvhapete triglütseriididest). Õlidel on estrite karbonüülühema maksimum lainearvude vahemikus 1750-1730 <math>\text{cm}^{-1}</math>. Õli vananemisel muutub estri C=O neeldumismaksimum järk-järgult laiemaks ja nihkub madalama lainearvu poole. C=O neeldumismaksimum nihkub veidi madalama lainearvu poole ka siis, kui õli on segatud pigmendi ja täiteainetega. Õli vananemise käigus tekivad sideaine oksüdatsiooni ja hüdrolyüüsi tõttu lisaks estritele mitmesugused muud karbonüülühendid – aldehüüdid, ketoonid, karboksüülhapped. Kõikidel tekkivatel ühenditel on karbonüülühema valentsvõnkumiste lainearvud madalamad ja jäävad proovi spektris lainearvude vahemikku 1730-1700 <math>\text{cm}^{-1}</math>. Nende ühendite tekkimine seletab ka karbonüülühema lõhenemist, maksimumi laiemaks muutumist ja selle madalama lainearvu poole nihkumist (C=O maksimumi tipp on <math>\sim 1707 \text{ cm}^{-1}</math> juures).</p>
--	-----------	---	---

### Proov nr 3. Roheka (hallikasroheline) värvikihiga proov (Lisad 7 ja 8)

Alljärgnevas tabelis on toodud roheka (hallikasroheline) ja punase kihi IR spektrite interpretatsioonid.

Analüüsitav kiht	Materjal	IR spektrite lainearvud ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tulemused
<b>Rohekas (hallikasroheline) kiht</b> (vt lisa 7)	Pigmendid	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> : 600-400 (võib olla) <b>2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub></b> : 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 840, 684	Tegemist võib olla mingi muldpigmentiga, sellele vihjavad nõrgad raudoksiidi jooned lainearvudel 600 – 400 $\text{cm}^{-1}$ , aga kindlalt ei saa öelda.
	Täiteained	<b>CaCO<sub>3</sub></b> : 2509, 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 876, 714 <b>Silikaadid</b> : 1100-1000, 777	<b>Täiteaineteks</b> on kriit (CaCO <sub>3</sub> ), silikaatsed lisandid ja võib olla on juures veel mingid sulfaadid (BaSO <sub>4</sub> , või kips), sellele vihjavad neeldumised lainearvudel 3525, 3412, (võib olla 1178, 1099), 604, aga päris täpselt ei saa öelda.
	Sideained	<b>Õli</b> (estri-tüüpi materjal): 2931, 2855, 1729, 1719, 1454, 1251, (võib olla ka jooned 1178, 1099) <b>Valguline aine</b> : 1626, 1533	<b>Sideaineks</b> on õli, millele võib olla juurde lisatud väikeses koguses mõnda valgulist ainet.
<b>punane kiht (alumine või ülemine kiht)</b> (vt lisa 8)	Pigmendid	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> : 600-400	Punase kihi IR spekter sarnaneb proovide nr 1 ja 2 punaste kihtide IR spektritega (vt lisad 1 ja 4). IR spektri põhjal on arvatavasti punaseks pigmentiks raudoksiidi (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) sisaldav punane muldpigment (nt punane ooker).
	Täiteained	<b>CaCO<sub>3</sub></b> : 2513, 1796, 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 874, 713, $\sim 302$ <b>Silikaadid</b> : 1100-1000 <b>BaSO<sub>4</sub></b> : $\sim 1188$ , $\sim 1089$ (võib olla)	

	Sideained	<b>Vaha:</b> 2957, 2921, 2851, 1733, 1716 (neeldumine selles piirkonnas) (ka õli annab jooned samasse piirkonda)	<b>Täiteaineteks</b> on kriit ( $\text{CaCO}_3$ ), silikaatsed lisandid ja võib olla väga väikeses koguses baariumsulfaati (viimast ei saa kindlalt öelda). Sarnaselt proovide nr 1 ja 2 punaste kihtidega, on <b>sideaineks</b> arvatavasti vaha, millele on võib olla lisatud õli (vt proov nr 1 tabelist kommentaare). Õli ja vaha annavad karakteristlikke neeldumismaksimume samasse piirkonda, erinevused on joonte intensiivsustes ja kujus.
--	-----------	--	---

### Proov nr 7.1. Punase värvikihiga proov (Lisad 9 ja 10)

Alljärgnevas tabelis on toodud punase ja tumeda kihi IR spektrite interpretatsioonid.

Analüüsitav kiht	Materjal	IR spektrite lainearvud ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tulemused
Punane kiht (vt lisa 9)	Pigmentid	<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>:</b> 600-400	Punase kihi IR spekter sarnaneb proovide nr 1, 2 ja 3 punaste kihtide IR spektritega (vt lisad 1, 4 ja 8). IR spektri põhjal on arvatavasti punaseks <b>pigmentiks</b> raudoksiidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sisaldav punane muldpigment (nt punane ooker).
	Täiteained	<b><math>\text{CaCO}_3</math>:</b> 2513, 1792, 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 873, 712, ~312 <b>Silikaadid:</b> 1100-1000 <b><math>\text{BaSO}_4</math>:</b> ~1175, ~1092 (võib olla)	<b>Täiteaineteks</b> on kriit ( $\text{CaCO}_3$ ), silikaatsed lisandid ja võib olla väga väikeses koguses baariumsulfaati (viimast ei saa kindlalt öelda).
	Sideained	<b>Vaha:</b> 2954, 2921, 2848, 1733, 1709 (neeldumine selles piirkonnas) (ka õli annab jooned samasse piirkonda)	<b>Sideaineks</b> on arvatavasti vaha, millele on võib olla lisatud õli (vt proov nr 1 tabelist kommentaare). Õli ja vaha annavad karakteristlikke neeldumismaksimume samasse piirkonda, erinevused on joonte intensiivsustes ja kujus.
Tume kiht (punase all või peal) (vt lisa 10)	Pigmentid	<b><math>\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3</math>:</b> 2090 <b><math>2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2</math>:</b> ~1386, 838, 678	IR spektris on <b>pigmentidest</b> tuvastavad preisi sinine ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) ja pliivalge [ $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ].
	Täiteained	<b><math>\text{CaCO}_3</math>:</b> 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 869, 711, ~282 <b>Silikaadid:</b> 1100-1000, 779 <b><math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b> (või $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ): 3391, ~1166, 668, ~598	<b>Täiteaineteks</b> on kriit ( $\text{CaCO}_3$ ), silikaatsed lisandid ja väikeses koguses kipsi.
	Sideained	<b>Õli</b> (estri-tüüpi materjal): 2928, 2855, 1750-1700 (neeldumised selles piirkonnas), 1454, 1241	<b>Sideaineks</b> on suure tõenäosusega õli ja võib olla on lisatud väike kogus vaiku. Vaigu olemasolu proovis ei saa kindlalt öelda, kuna karakteristlikud neeldumised kattuvad nii õli kui ka täiteainete maksimumidega. Aga karbonüülühma ( $\text{C}=\text{O}$ ) neeldumine lainearvul $1706 \text{ cm}^{-1}$ on väga intensiivne ja selles piirkonnas annavad tavaliselt neeldumise erinevad vaigud. Õlidel on estrite karbonüülühma maksimum lainearvude vahemikus $1750-1730 \text{ cm}^{-1}$ . Samas piirkonnas võivad anda maksimumi nii õlile kui vaigule kuuluvad karbonüülühma neeldumised, mille tõttu on maksimum muutunud väga intensiivseks ja laiaks.

## 4 Järeldused

### Proov nr 1. Punase värvikihiga proov

**Punaseks** pigmendiks võib olla nii kinaver (HgS) kui ka punane ooker ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + savimineraalid) või mõlemad koos. Täiteaineteks on kriit ja silikaatsed ained. Sideaineks on vaha, millele võib olla lisatud veidi õli.

Analüüsiti ka punase kihi all [või peal (ei tea täpselt kihtide järjestust)] **musta** värvikihti. SEM-EDS analüüs näitas, et must värv on arvatavasti saadud süsi segamisel kriidi ja silikaatsete lisanditega.

### Proov nr 2. Punase värvikihiga proov

**Punase** kihi IR spekter sarnaneb proovi nr 1 punase kihi IR spektriga. IR spektri põhjal on arvatavasti punaseks pigmendiks raudoksiidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sisaldav punane muldpigment (nt punane ooker). Täiteaineteks on kriit ja silikaatsed lisandid. Sideaineks on arvatavasti vaha, millele on võib olla lisatud õli.

Analüüsiti ka punase kihi peal või all olevat **musta** kihti. Musta kihi üheks pigmendi komponendiks on pliivalge. Täiteaineteks on kriit, kaoliin ja võib olla ka väikeses koguses kipsi. Sideaineks on suure tõenäosusega õli.

### Proov nr 3. Roheka (hallikasroheline) värvikihiga proov

**Rohakas (hallikasroheline)** värvikiht võib sisaldada mingit muldpigmentiga, sellele vihjavad nõrgad raudoksiidi jooned lainearvudel  $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Täiteaineteks on kriit, silikaatsed lisandid ja võib olla on juures veel mingid sulfaadid ( $\text{BaSO}_4$ , või kips). Sideaineks on arvatavasti õli, millele võib olla juurde lisatud väikeses koguses mõnda valgulist ainet.

Analüüsiti ka **punast** kihti (kas kõige pealne või kõige alumine kiht). Punase kihi IR spekter sarnaneb proovide nr 1 ja 2 punaste kihtide IR spektritega IR spektri põhjal on arvatavasti punaseks pigmendiks raudoksiidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sisaldav punane muldpigment (nt punane ooker). Täiteaineteks on kriit, silikaatsed lisandid ja võib olla väga väikeses koguses baariumsulfaati (viimast ei saa kindlalt öelda).

Sideaineks on arvatavasti vaha, millele on võib olla lisatud õli.

### Proov nr 7.1. Punase värvikihiga proov

**Punase** kihi IR spekter sarnaneb proovide nr 1, 2 ja 3 punaste kihtide IR spektritega. Punaseks pigmendiks võib olla raudoksiidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sisaldav punane muldpigment (nt punane ooker). Täiteaineteks on kriit ( $\text{CaCO}_3$ ), silikaatsed lisandid ja võib olla väga väikeses koguses baariumsulfaati (viimast ei saa kindlalt öelda). Sideaineks on arvatavasti vaha, millele on võib olla lisatud õli

Analüüsiti ka punase kihi peal või all olevat **tumedat** kihti. Pigmentidest on tuvastavad preisi sinine ja pliivalge. Täiteaineteks on kriit ( $\text{CaCO}_3$ ), silikaatsed lisandid ja väikeses koguses kipsi. Sideaineks on suure tõenäosusega õli ja võib olla on lisatud väike kogus vaiku.

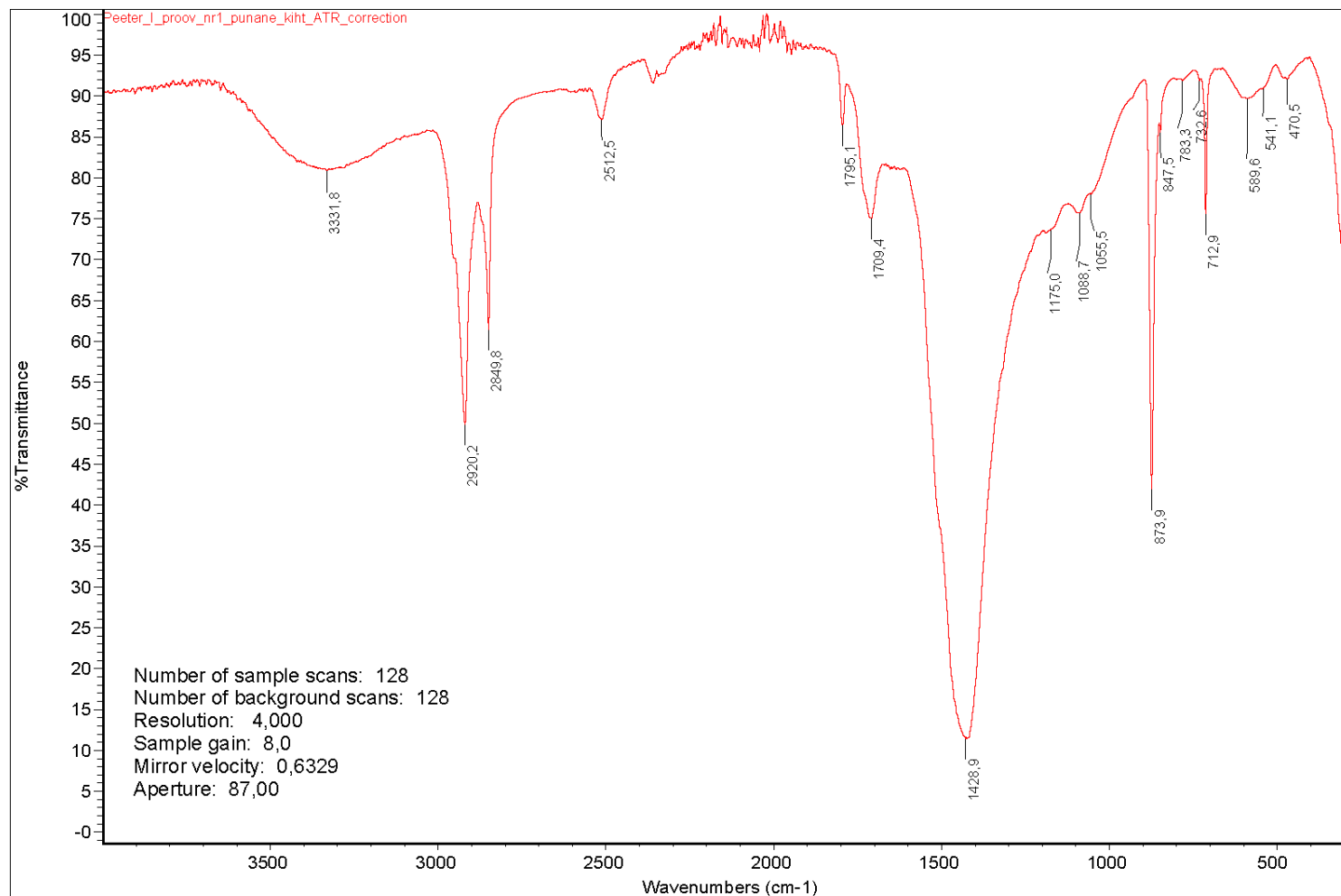
## 5 Lisad

Lisa 1. Proov nr 1. Punase kihi IR spekter

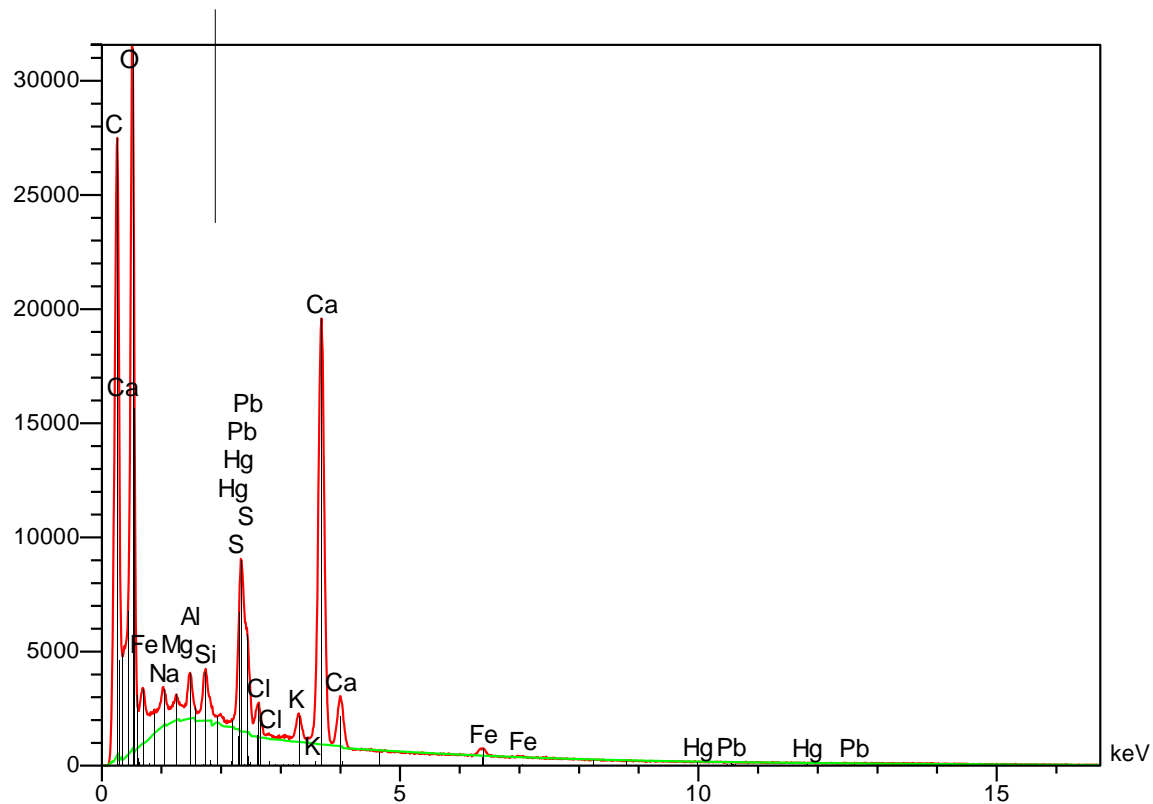


- Lisa 2. Proov nr 1. Punase kihi EDS spekter ja kvantitatiivsed tulemused
- Lisa 3. Proov nr 1. Musta kihi EDS spekter ja kvantitatiivsed tulemused
- Lisa 4. Proov nr 2. Punase kihi IR spekter
- Lisa 5. Proov nr 2. Punase kihi EDS spekter ja kvantitatiivsed tulemused
- Lisa 6. Proov nr 2. Musta kihi IR spekter
- Lisa 7. Proov nr 3. Roheka (hallikasroheline) kihi IR spekter
- Lisa 8. Proov nr 3. Punase kihi IR spekter
- Lisa 9. Proov nr 7.1. Punase kihi IR spekter
- Lisa 10. Proov nr 7.1. Tumeda kihi IR spekter

Lisa 1. Proov nr 1. Punase kihi IR spekter

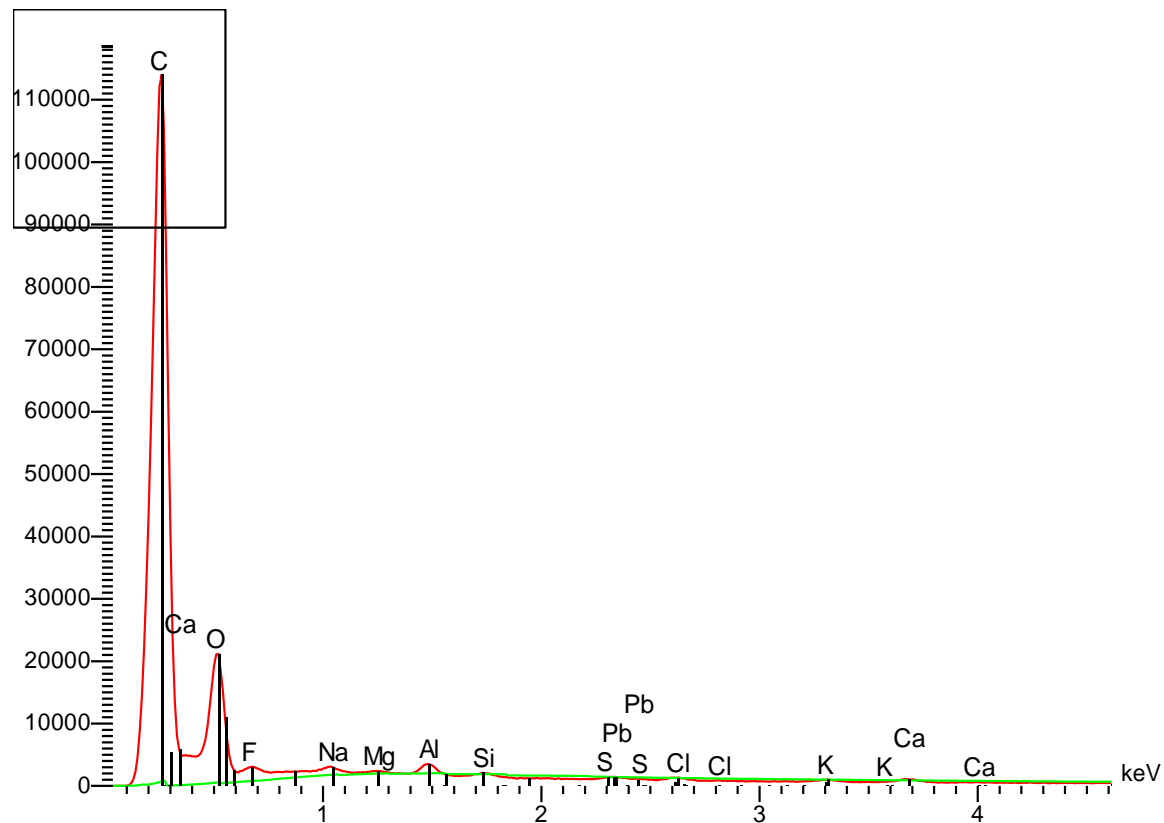


**Lisa 2. Proov nr 1. Punase kihi EDS spekter ja kvantitatiivsed tulemused.** Mõõtmised teostatud TÜ Geoloogia Instituudis



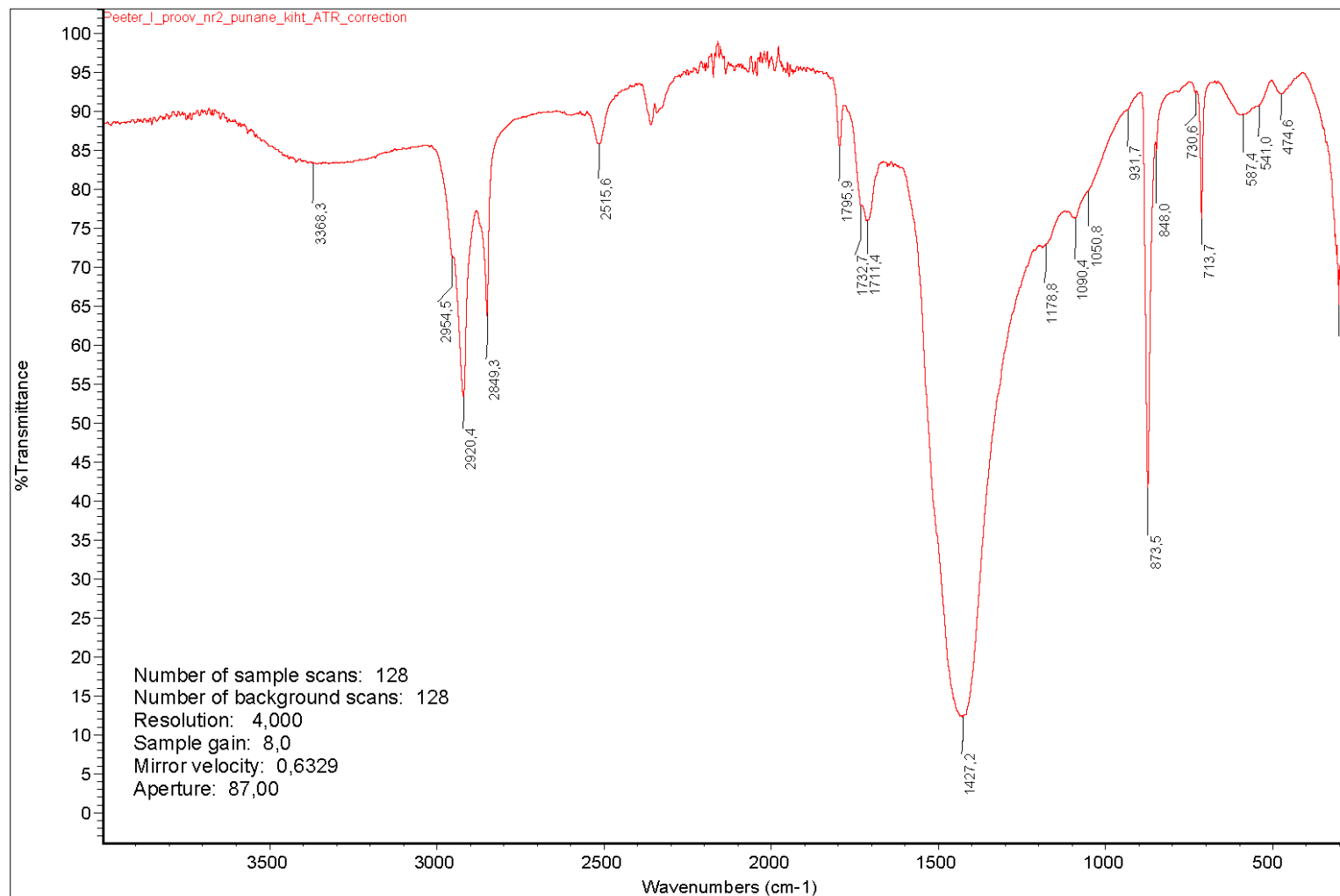
Elt	Line	Int	W%	A%
C	Ka	613.1	38.45	49.19
O	Ka	690.7	44.68	42.91
F	Ka	68.4	4.96	4.01
Na	Ka	59.6	0.93	0.62
Mg	Ka	38.7	0.39	0.24
Al	Ka	60.6	0.47	0.26
Si	Ka	70.6	0.46	0.25
S	Ka	15.8	0.10	0.05
Cl	Ka	34.1	0.25	0.11
K	Ka	38.6	0.31	0.12
Ca	Ka	586.5	5.03	1.93
Pb	Ma	205.0	3.98	0.30
			100.00	100.00

**Lisa 3. Proov nr 1. Musta kihi EDS spekter ja kvantitatiivsed tulemused.** Mõõtmised teostatud TÜ Geoloogia Instituudis

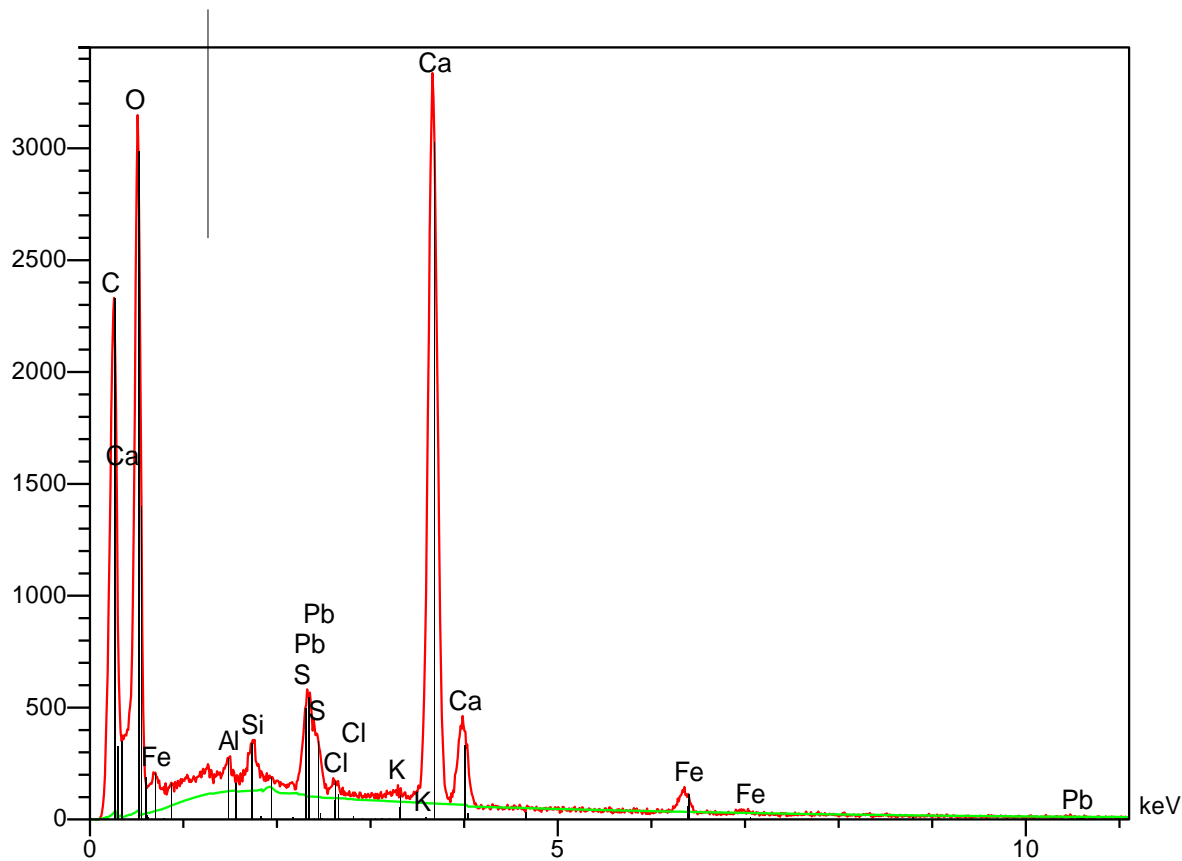


Elt	Line	Int	W%	A%
<b>C</b>	Ka	1751.0	68.80	75.00
<b>O</b>	Ka	316.0	27.78	22.73
<b>F</b>	Ka	43.8	2.79	1.93
<b>Na</b>	Ka	30.2	0.39	0.22
<b>Mg</b>	Ka	9.1	0.08	0.04
<b>Al</b>	Ka	19.5	0.13	0.06
<b>Si</b>	Ka	1.5	0.01	0.00
<b>S</b>	Ka	0.3	0.00	0.00
<b>Cl</b>	Ka	0.0	0.00	0.00
<b>K</b>	Ka	0.0	0.00	0.00
<b>Ca</b>	Ka	2.2	0.02	0.01
<b>Pb</b>	Ma	0.0	0.00	0.00
			100.00	100.00

Lisa 4. Proov nr 2. Punase kihi IR spekter

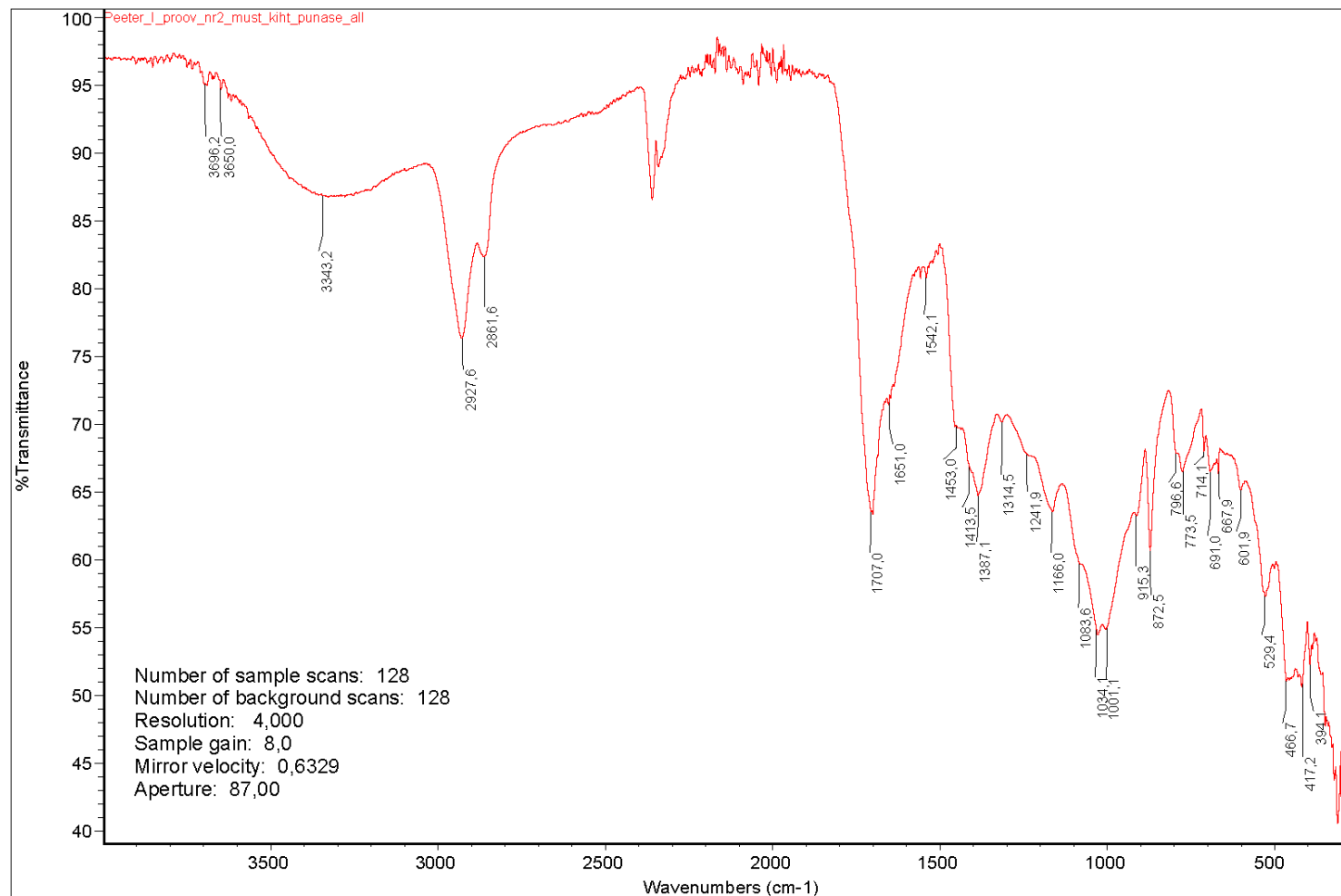


**Lisa 5. Proov nr 2. Punase kihi EDS spekter ja kvantitatiivsed tulemused.** Mõõtmised teostatud TÜ Geoloogia Instituudis

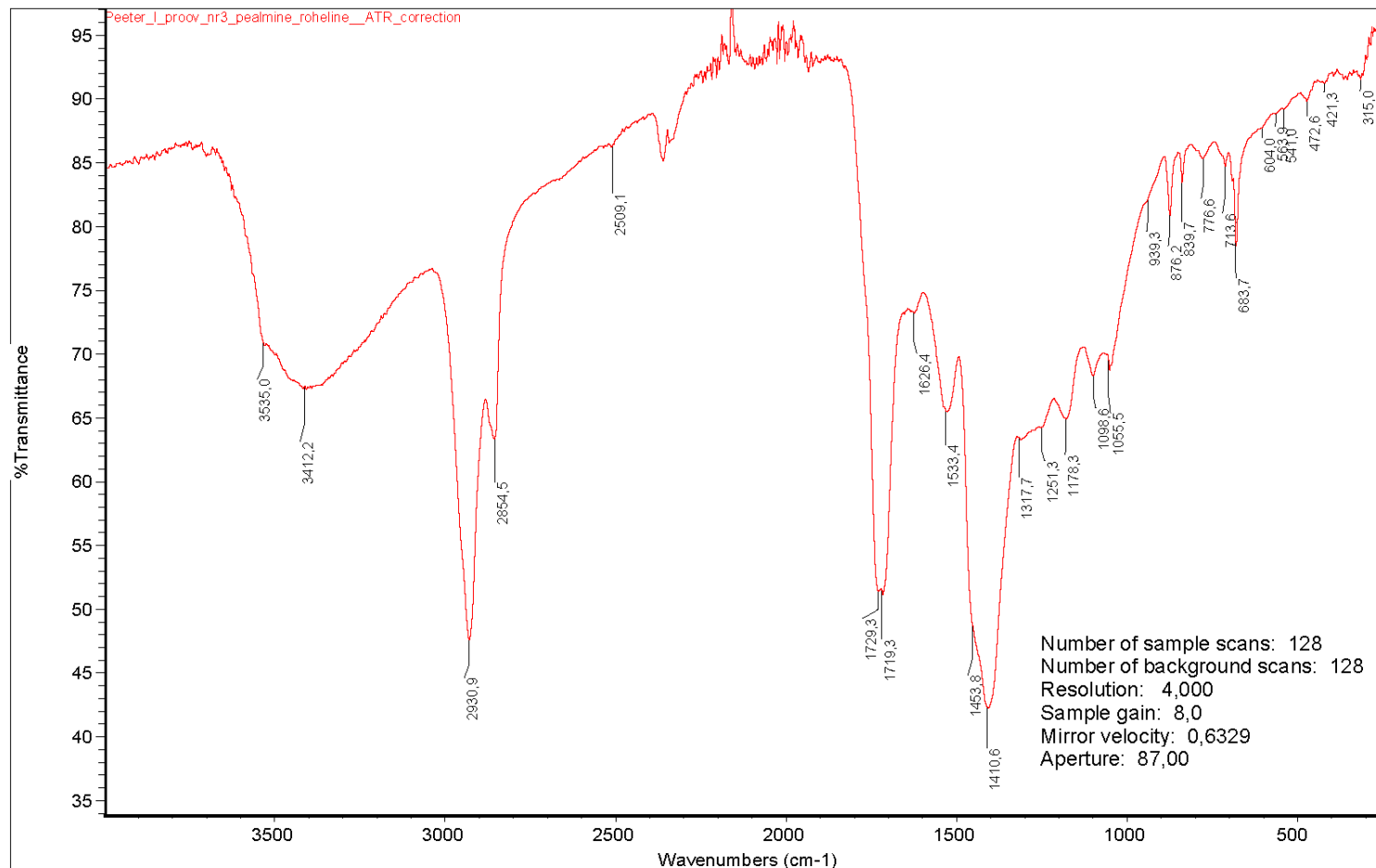


Elt	Line	Int	W%	A%
C	Ka	401.1	66.25	81.80
O			9.70	9.00
Mg	Ka	27.7	0.72	0.44
Al	Ka	30.9	0.65	0.36
Si	Ka	45.2	0.83	0.44
S	Ka	67.8	1.31	0.60
Cl	Ka	5.8	0.12	0.05
K	Ka	8.6	0.20	0.07
Ca	Ka	741.0	19.16	7.09
Cr	Ka	0.7	0.03	0.01
Zn	Ka	0.5	0.06	0.01
Ru	La	10.8	0.53	0.08
Cd	La	6.6	0.36	0.05
Ba	La	0.9	0.09	0.01
Hg	Ma	0.0	0.00	0.00
			100.00	100.00

Lisa 6. Proov nr 2. Musta kihi IR spekter

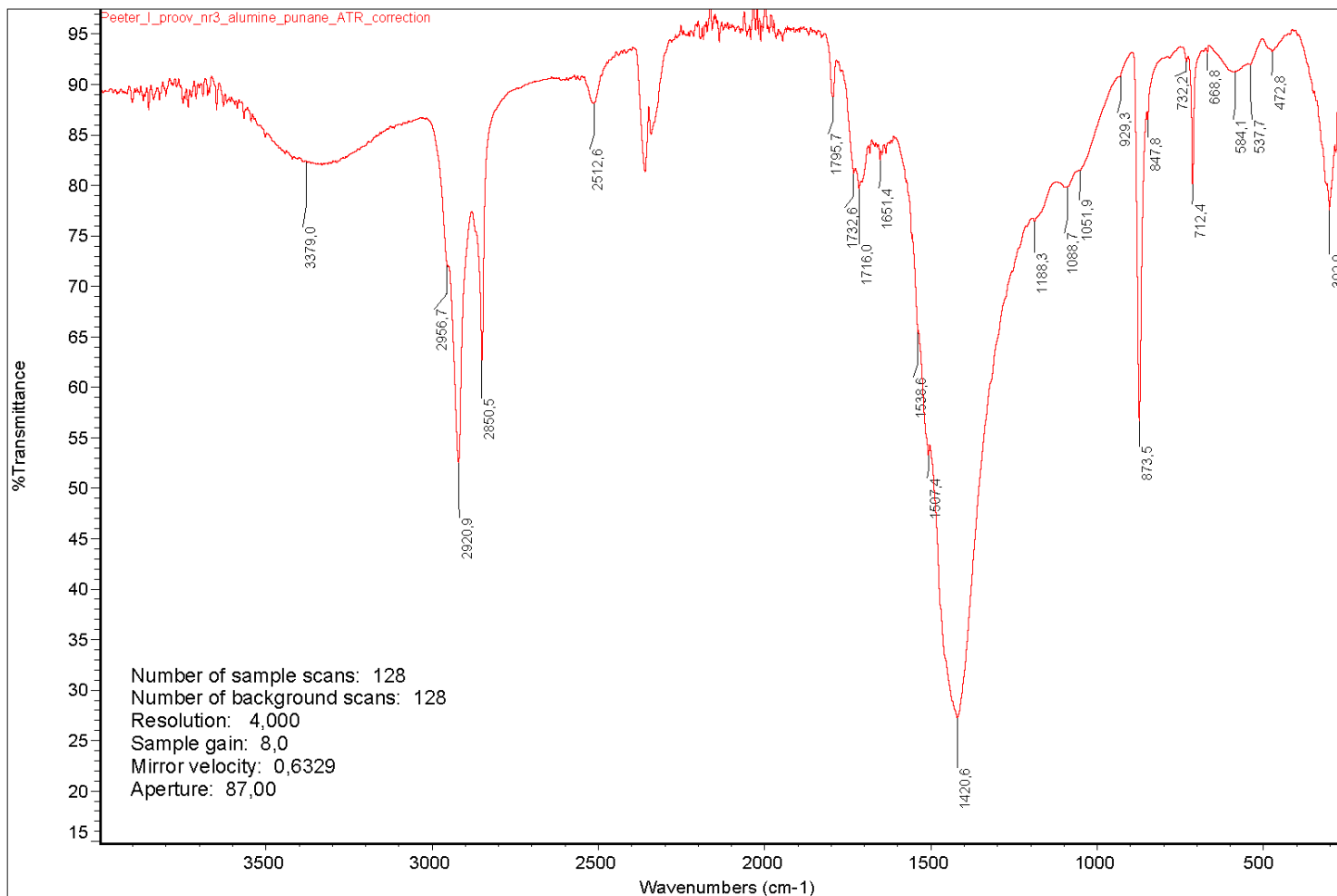


Lisa 7. Proov nr 3. Roheka (hallikasroheline) kihi IR spekter

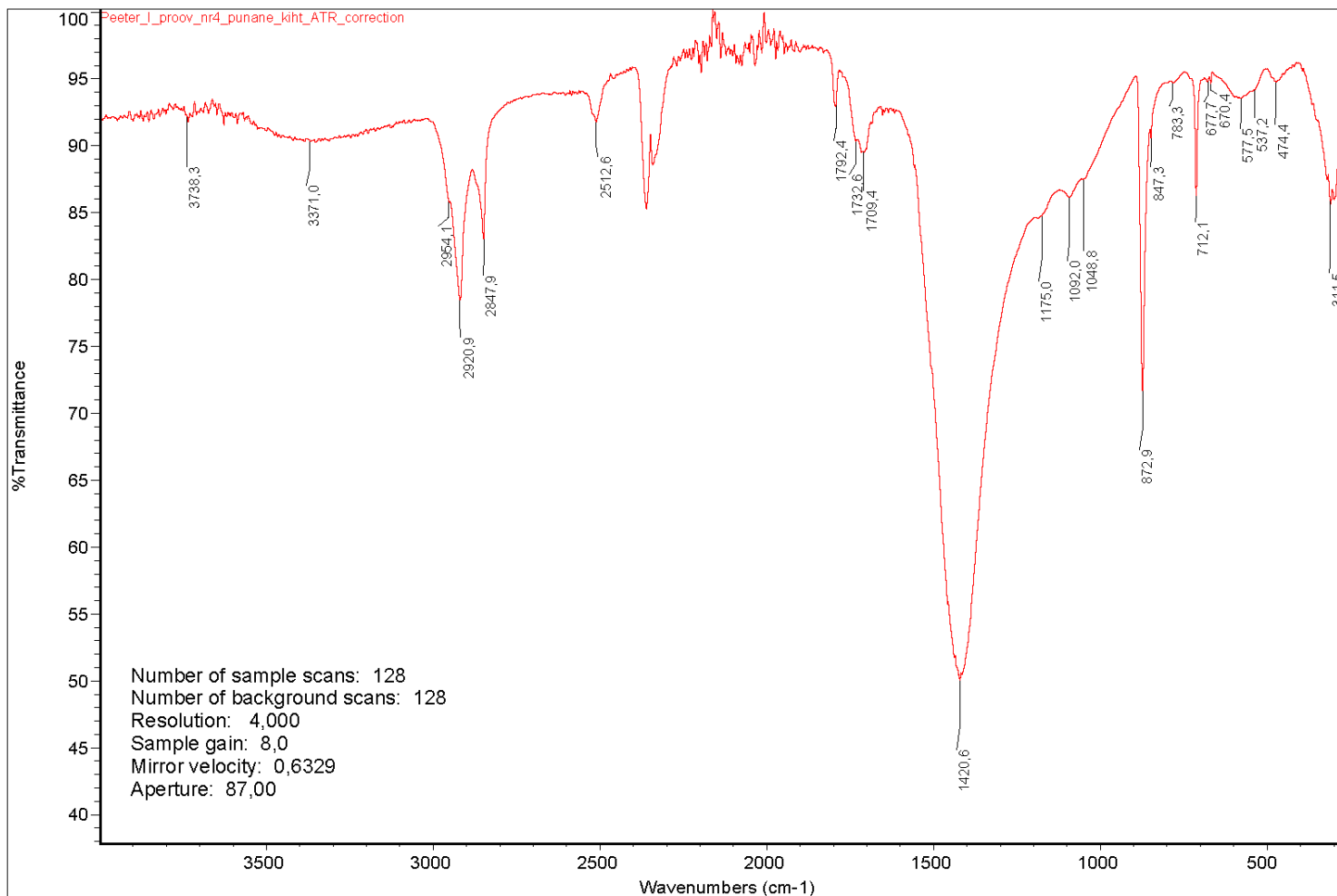




Lisa 8. Proov nr 3. Punase kihi IR spekter



Lisa 9. Proov nr 7.1. Punase kihi IR spekter



Lisa 10. Proov nr 7.1. Tumeda kihi IR spekter

